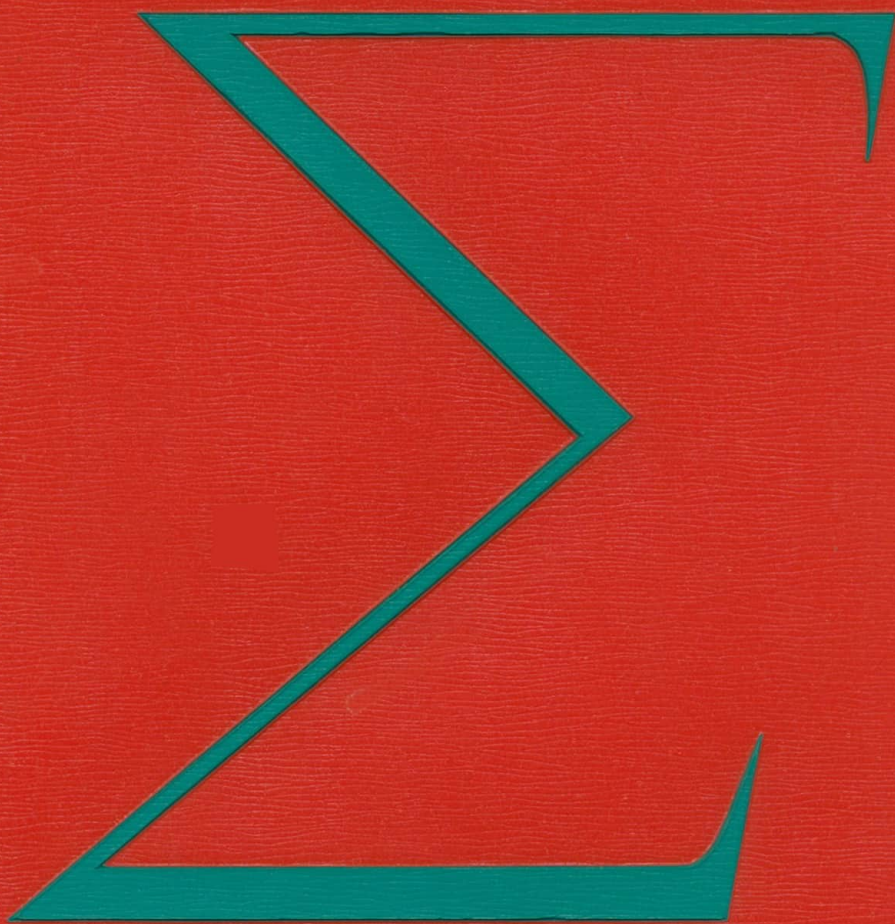


chimica

EIN WISSENSSPEICHER

I



Prof. Dr. Dr. Hans Keune
(Gesamtkonzeption und Federführung)

Prof. Dr. Manfred Augustin

Dr. Dietrich Demus

Dr. Eberhard Taeger



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig 1972

chimica - ein Wissensspeicher

Band I

Anorganische Chemie

Organische Chemie

Mit 78 Bildern und 163 Tabellen

Autorenkollektiv

Band I

Anorganische Chemie

Professor Dr. paed. habil. et Dr. rer. nat. habil. Hans Keune

Verdienter Lehrer des Volkes

Ordentliches Mitglied der Akademie der Pädagogischen Wissenschaften der DDR

Organische Chemie

Professor Dr. rer. nat. habil. Manfred Augustin

Band II

Allgemeine und physikalische Chemie

Dr. rer. nat. habil. Dietrich Demus

unter Mitarbeit von Dr. rer. nat. Gerhard Pelzl

Technische Chemie

Dozent Dr. rer. nat. habil. Eberhard Taeger

unter Mitarbeit von Dipl.-Chem. Dirk Wulff

1. Auflage

Copyright by VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1972

VLN 152-915/52/72

ES 18 C 1

Typografie: Helmuth Matthieu, Leipzig

Einband: nach einem Entwurf von Brunhilde Keune

Printed in the German Democratic Republic

Satz: Leipziger Druckhaus · Grafischer Großbetrieb · III/18/203

Druck: Interdruck, Leipzig · III/18/97

Einbandherstellung: VEB Brillant Ebersbach und VEB Plastebuch und Spiralbindung, Leipzig

Redaktionsschluß: 15. 5. 1972

Bestellnummer: 5 406 776

Vorwort

„chimica – ein Wissensspeicher“ ist ein modernes Lehr- und Lernmittel in zwei Bänden (Band I: Anorganische Chemie, Organische Chemie; Band II: Allgemeine und physikalische Chemie, Technische Chemie) für das Hoch- und Fachschulstudium.

Inhalt und Umfang des Stoffes sind auf eine umfassende wissenschaftliche Allgemeinbildung im chemischen Bereich orientiert.

Die beiden Bände sind so konzipiert, daß die im folgenden genannten Verwendungsmöglichkeiten optimal realisiert werden können:

1. zusammengefaßtes Lehr- und Lernmaterial für den Studierenden,
2. übersichtliches Grundlagenbuch für den Praktiker,
3. knappes Überblicksbuch für den Wissenschaftler,
4. universelles Vorbereitungsbuch für den Lehrer.

Die besondere Wirksamkeit des Wissensspeichers wird durch eine spezifische Anordnung des Stoffes erzielt.

Der vorliegende Wissensspeicher stellt ein Lehr- und Lernmaterial in stark gedrängter und systematisch aufgebauter Form dar und ist nicht gleichzusetzen mit wissenschaftlichen Faktenspeichern bekannter Art, wie z. B. Tabellenbüchern, Fachlexika und Handbüchern, in denen ganz spezielles Wissen konzentriert ist, das nur bei Bedarf „abgerufen“ wird und kaum einen Bildungsbestandteil darstellt. Den besonderen Aufgaben entsprechend, soll durch die Verwendung von „chimica“ folgendes erreicht werden:

1. Sicherstellung einer wesentlichen Wissensfestigung in den Bereichen der chemischen Allgemeinbildung durch Darbietung des Stoffes in betont systematischen Zusammenhängen;
2. Unterstützung der Wissensvermittlung durch Erschließung neuer – überblickserweiternder – Aspekte innerhalb der Betrachtung vergleichender Übersichten, sachlicher Zusammenhänge und übergreifender Gesetzmäßigkeiten;
3. Einbeziehung einer vielfältigen Wissensanwendung durch die Notwendigkeit des selbständigen Mitdenkens und Mitarbeitens.

Die in „chimica“ fixierten Informationen – Einzelfakten, Zusammenhänge, Übersichten, Hypothesen, Theorien, Gesetzmäßigkeiten und Verfahren – sind in wissenschaftlicher wie auch hochschulmethodischer Hinsicht, bedingt durch den Charakter des Wissensspeichers, nicht vollständig.

Die wesentlichen Gestaltungsgrundsätze des im vorliegenden Wissensspeicher neu entwickelten Lehr- und Lernmaterials lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. stark verkürzte Darstellung des Textes unter Verwendung von Stichworten, Abkürzungen und Zeichen sowie verstärkter Einsatz von Formeln und Gleichungen bei Wahrung größtmöglicher Übersicht, Klarheit und Systematik;
2. Beschränkung der logisch vollständigen Ableitungen auf wesentliche Bereiche, dafür verstärkter Einsatz von Hinweisen auf die entsprechenden Stellen der Literatur – insbesondere der jeweiligen Lehrbücher;
3. betonte Verwendung systematischer und tabellarischer Übersichten, um durch sinnvoll zusammengestellte Einzelfakten (die weniger Gegenstand der Festigung sein sollen) wesentliche Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten besser erkennen, verstehen, anwenden und festigen zu können;
4. sorgfältig überlegter Einsatz spezifischer graphischer Gestaltungsmittel wie Schriftart, Anordnung, Farbe usw., um eine gegenüber den Lehrbüchern herkömmlicher Art verstärkte Wirksamkeit auf den Lesenden zu erreichen.

So betrachtet, kann „chimica“ als ein neues Lehr- und Lernmittel aus der Retorte des Hochschulmethodikers angesehen werden, denn es ist so konzipiert, man könnte auch sagen „kon-

struiert“, daß es den erhöhten Anforderungen unseres Bildungssystems an die Lernenden und Lehrenden entspricht, ohne dabei den individuellen Arbeitsaufwand zu vergrößern. Autorenkollektiv und Verlag hoffen, daß sich dieser Wissensspeicher im Laufe der Zeit viele Freunde erwerben wird.

Die Verfasser wissen, daß „chimica“ in dieser Hinsicht ein erster Versuch ist, dem sicher noch einige Mängel anhaften. Alle Hinweise auf mögliche Veränderungen, Ergänzungen, Erweiterungen, Vereinfachungen usw. werden dankbar zur Kenntnis genommen und im Rahmen des Möglichen berücksichtigt.

Allen denen, die bei der Entwicklung von „chimica – ein Wissensspeicher“ mitgewirkt und mitgeholfen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Den Herren Professor Dr. rer. nat. habil. H. Sackmann, Dozent Dr. rer. nat. habil. H. Kehlen und Dr. rer. nat. habil. G. E. W. Schulze danken wir für die Gewährung der Einsichtnahme in unveröffentlichte Manuskripte und für fachliche Hinweise.

Herr Dozent Dr. rer. nat. habil. H. Böhlend hat durch eine Reihe von Vorschlägen dafür gesorgt, daß modernste Erkenntnisse Aufnahme in das Manuskript gefunden haben. Dafür gebührt ihm besonderer Dank.

An dieser Stelle sollen auch die Mitarbeiter des VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie erwähnt werden, die unserem Vorhaben – von den Vorarbeiten an – stets größtes Interesse entgegengebracht und es in jeder Phase des Entstehens tatkräftig unterstützt haben. Nur so ist es möglich gewesen, „chimica“ in der vorliegenden Form erscheinen zu lassen.

Hans Keune

Предисловие

„химика – аккумулятор знаний“ является современным учебным пособием в двух томах (I: Неорганическая химия, Органическая химия; II: Общая и физическая химия, Техническая химия) для обучающихся в высших учебных заведениях и техникумах.

Содержание и объем материала рассчитаны на широкое научное общее образование в области химии.

Оба тома составлены таким образом, что ниженазванные возможности их применения могут быть оптимально реализованы:

1. обобщенный учебный материал для обучающегося,
2. наглядная книга с основными положениями для практика,
3. сжатая обзорная книга для научного работника,
4. универсальная подготовительная книга для преподавателя.

Особая эффективность аккумулятора знаний достигается благодаря специфическому расположению материала.

Данный аккумулятор знаний представляет учебный материал в очень сжатой и систематически расположенной форме и несравним с научными аккумуляторами фактов известного вида, как например, книги с таблицами, специальные лексиконы и справочники, в которых сконцентрированы совершенно специальные знания, которые „отзываются“ только при надобности и не представляют почти никакой образовательной составной части.

Соответствуя особым заданиям, при пользовании книгой „химика“ должно достигаться следующее:

1. Обеспечение значительного закрепления знаний в областях общего химического образования благодаря изложению материала в подчеркнуто систематической связи.
2. Помощь при передаче знаний благодаря освоению новых, расширяющих кругозор, аспектов внутри рассмотрения сравнимых обзоров, целесообразных связей и охватывающих закономерностей.
3. Приобщение к многообразному применению знаний благодаря необходимости самостоятельного мышления и труда.

Зафиксированные в книге „химика“ информации: отдельные факты, связи, обзоры, гипотезы, теории, закономерности и методы, с научной точки зрения и с методической точки зрения преподавания в высшей школе являются неполными, ввиду характера книги, как аккумулятора знаний.

Основные положения по составлению вновь разработанного учебного материала можно резюмировать следующим образом:

1. Сильно сокращенное изложение текста с применением стержневых слов, сокращений и знаков, а также частое применение формул и уравнений с сохранением наглядности, ясности и систематики.
2. Ограничение логически полных выводов уравнений только для основных областей, зато частое применение ссылок на соответствующие места литературы, особенно современных учебников.
3. Подчеркнутое применение систематических и табличных обзоров с тем, чтобы можно было лучше распознать, понять, применить и закрепить основные зависимости и закономерности благодаря целесообразному сопоставлению отдельных фактов (которые должны меньше являться предметом закрепления).
4. Тщательно обдуманное применение специфических графических средств оформления, таких как вид шрифта, расположение, краска и т. д. с тем, чтобы по сравнению с учебниками обычного вида достичь наибольшего воздействия на читающего.

Рассматривая таким образом, можно представить себе книгу „химика“ в качестве нового учебного пособия из реторты методика высшей школы, так как книга составлена таким образом, что она отвечает самым высоким требованиям нашей системы образования к уча-

щимся и преподавателям, не увеличивая при этом индивидуальной затраты труда. Коллектив авторов и издательство надеются, что этот аккумулятор знаний со временем будет иметь много друзей.

Авторы знают, что „химика“ в этом отношении является первой попыткой и поэтому, конечно, еще не исключены некоторые недостатки. Все указания на возможные изменения, дополнения, расширения и упрощения будут с благодарностью приняты к сведению и по возможности учтены.

Всем тем, кто принимал участие и помогал при издании книги „химика“, авторы выражают глубокую благодарность.

Мы выражаем большую благодарность профессору доктору естеств. наук Х. Закманну, доценту доктору естеств. наук Х. Келену и доктору естеств. наук Г. Е. В. Шульце за просмотр рукописи и за ценные указания.

Особую благодарность выражают авторы доценту доктору естеств. наук Х. Бёланду за целый ряд предложений, способствовавших пополнению книги самыми современными достижениями.

В заключение следует упомянуть сотрудников издательства, которые с самого начала проявляли большой интерес и оказывали большую помощь в подготовке издания книги. Только благодаря этому возможно было издать книгу „химика“ в представленной форме.

Ханс Койне

Preface

“chimica – ein Wissensspeicher” (“chimica – a Store of Knowledge”) is an item of modern teaching material in two volumes (volume I: Inorganic Chemistry, Organic Chemistry; volume II: General and Physical Chemistry, Technical Chemistry) for students enrolled in higher institutions of learning such as universities, colleges and technical schools.

Contents and scope of the two volumes cover all that is required of a book intended to impart a comprehensive knowledge of chemistry.

The subject matter is arranged and treated with a view to providing a teaching material which can be used to best advantage for the following purposes:

1. comprehensive textbook for the student,
2. clearly arranged book of fundamentals for the practical chemist,
3. concise book of reference for the scientist,
4. universal manual for the teacher for preparing lessons.

The particular serviceability of the store of knowledge is due to the specific arrangement of the subject matter.

The books are an educational aid in a very concise and systematic form; though it is termed as a store of knowledge it should not be put on a level with the common stores of scientific facts and data such as books of tables, technical encyclopaedia and hand-books where special knowledge is concentrated which is only drawn upon when required and hardly represents an educational element.

In accordance with its special purposes, the use of “chimica” is to ensure the following:

1. Consolidation of the knowledge in the field of general chemical training by a systematic representation of the subjects in their essential interrelations.
2. Revealing new aspects widening the reader’s scope beyond the mere acquisition of facts by offering comparative surveys, showing the interrelations of facts and the interactions of laws at the bottom of them.
3. Taking into consideration practical applications of the knowledge so as to make the reader think and work on his own initiative.

The information given by “chimica” – facts, correlations, surveys, hypotheses, theories, theorems, laws and methods – must needs be incomplete in number both in scientific and methodical respects due to the particular character of this store of knowledge.

The most important principles of treatment at the bottom of the newly developed teaching material covered by this store of knowledge can be summarised as follows:

1. Concise textual representation of the subjects using catchwords, abbreviations and graphs, giving a greater number of formulas and equations than usual, with emphasis on lucidity and a clear and systematic arrangement.
2. Restriction of logically complete derivations to essential fields; on the other hand, inclusion of a greater number of references than usual to literature on the subjects, especially to the relevant textbooks.
3. Emphasis on the use of systematic and tabulated surveys of facts efficiently arranged and combined in order to help the reader to grasp and understand essential interrelations of facts, theorems and laws and to apply them.
4. Carefully considered use of specific graphic means such as type, arrangement, colour, etc. in order to produce a deeper impression on the reader than is usual with textbooks of the conventional kind.

When seen from these points of view, “chimica” can be considered a teaching material which is new in the field of university methodology because it is made or we may even say constructed in such a way that it meets the exacting demands imposed upon students and teachers in our new educational system without increasing the amount of work required

of the reader. The authors and publishers hope that this store of knowledge will win many friends in the course of time.

The authors know that "chimica" is a first step in this respect and thus the book may show some shortcomings. Any suggestion regarding modifications, additions, simplifications, etc. will be gratefully accepted and taken into consideration as far as possible.

We wish to express our gratitude to all who have taken part in the development of "chimica – a Store of Knowledge".

Our thanks are due to Professor Dr. rer. nat. habil. H. Sackmann, Dr. rer. nat. habil. H. Kehlen, university lecturer, and Dr. rer. nat. habil. G. E. W. Schulze for valuable suggestions which we also derived from unpublished manuscripts which they generously placed at our disposal for information.

A number of suggestions made by Dr. rer. nat. habil. H. Böhland, university lecturer, have led to the inclusion in the manuscript of latest scientific findings, and we are deeply indebted to him.

Finally, we wish to express our sincere appreciation to the staff of the publishing house, for their interest they have taken in our work right from the beginning, assisting in the development from the initial to the final stages. In this way, it has become possible to publish "chimica" in the present form.

Hans Keune

Inhaltsverzeichnis

Bemerkungen zur Arbeit mit „chimica – ein Wissensspeicher“	12
Verzeichnis der Abkürzungen	13
Anorganische Chemie	ACh 19
Organische Chemie	OCh 245
Quellenverzeichnis	483
Sachwörterverzeichnis	484

Bemerkungen zur Arbeit mit „chimica — ein Wissensspeicher“

Der Inhalt von „chimica“ gliedert sich in vier Teile:

1. Anorganische Chemie	ACh
2. Organische Chemie	OCh
3. Allgemeine und physikalische Chemie	PCh
4. Technische Chemie	TCh

Diese Teile sind in sich geschlossen. Es ist angestrebt worden, Doppelbehandlungen zu vermeiden.

Farbliche Gestaltung des Textes

Um die Übersichtlichkeit des vorwiegend systematisch und tabellarisch dargestellten Textes zu erhöhen und die Wirksamkeit wesentlicher Gesichtspunkte gegenüber weniger wichtigen zu verstärken, kommen insgesamt vier verschiedene Farben zum Einsatz. Die einzelnen Teile werden wie folgt markiert bzw. teilweise farbig unterlegt:

Anorganische Chemie	rot
Organische Chemie	blau
Allgemeine und physikalische Chemie	grün
Technische Chemie	braun

Abkürzungen

Um den Inhalt von „chimica“ komprimiert darstellen zu können, ist die textliche Gestaltung sehr knapp gehalten worden. Zur Erreichung dieses Zieles werden die im Verzeichnis der Abkürzungen aufgeführten Symbole und abgekürzten Wörter verwendet.

Verweise

Verweise auf Literaturquellen oder Hinweise auf spezielle Ergebnisse sind in „chimica“ wie folgt vorgenommen:

1. Verweise auf Abschnitte innerhalb des Wissensspeichers selbst erfolgen innerhalb einer Klammer () mittels eines Pfeiles ↗ unter Verwendung der entsprechenden Abkürzungen.

Zum Beispiel:

(↗ TCh 1.4.3.) siehe im Teil „Technische Chemie“ Abschnitt 1.4.3.
 (↗ ACh 45) siehe im Teil „Anorganische Chemie“ Seite 45

2. Verweise auf Literaturquellen erfolgen innerhalb einer Klammer [] ohne Pfeil unter Verwendung der entsprechenden Abkürzungen (s. S. 483).

Zum Beispiel:

[WNG 522] siehe in: Westermann/Näser/Gruhl, Anorganische Chemie, Seite 522

Verzeichnis der Abkürzungen

1. Abkürzungen zur Gliederung

		farbige Komponente
ACh	Anorganische Chemie	rot
OCh	Organische Chemie	blau
PCh	Allgemeine und physikalische Chemie	grün
TCh	Technische Chemie	braun

2. Abkürzungen mit Überschriftcharakter

Ab	Aufarbeitung
An	Analytik, Analytisches
Ap	Ausgangsprodukt(e)
chE	chemische Eigenschaften
Def	Definition
Dst	Darstellung
Ent	Entstehung
Etg	Einteilung
Gew	Gewinnung
Gs	Geschichtliches
phE	physikalische Eigenschaften
St	Struktur
Th	Theorie, Theoretisches
TV	Technisches Verfahren
Vk	Vorkommen
Vw	Verwendung
Wi	Wirkung, insbesondere physiologische Wirkung

3. Abkürzungen von Zeichen und Textwörtern

<i>a</i>	Aktivität
<i>a</i>	Jahr(e)
<i>a</i>	Konstante der VAN DER WAALSSchen Gleichung
a_0	Gitterkonstante
atm	physikalische Atmosphäre
at	technische Atmosphäre
A	Anion
<i>A</i>	Arbeit
<i>A</i>	Fläche
A	Häufigkeitsfaktor der ARRHENIUSSchen Gleichung
A	Konstante der DEBYE-HÜCKEL-Gleichung
A	MADELUNG-Konstante
<i>A</i>	Massenzahl
A_r	relative Atommasse, bezogen auf $^{12}\text{C} = 12,000$
$A_r, 1962$	relative Atommasse, im Jahre 1962 festgelegt
A^k, E^k	Zahl der Ausgangs- und Endstoffe eines Systems
Ä	Äther
Ald	Aldehyd
Alk	Alkohol
AO	Atomorbital
AS	Aminosäure

<i>b</i>	Kovolumen der VAN DER WAALSSchen Gleichung
b_0	Gitterkonstante
<i>B</i>	magnetische Induktionsflußdichte
<i>B</i>	Rotationskonstante
<i>c</i>	Konzentration (speziell: Molarität)
<i>c</i>	Lichtgeschwindigkeit
c_0	Gitterkonstante
const	konstant
<i>C</i>	Konzentration, auch Oberflächenkonzentration
C_p, C_v	Molwärme, bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen
<i>d</i>	Durchmesser
<i>d</i>	Netzebenenabstand
<i>d</i>	Schichtdicke
<i>d</i>	spezieller Elektronenzustand, Bezeichnung
<i>d</i>	Tag(e)
<i>D</i>	Dampfmenge
<i>D</i>	Debye, Einheit des Dipolmomentes
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
<i>D</i>	Korndurchmesser im Aufgabegut
<i>D</i>	Termbezeichnung
D_λ	Lichtdurchlässigkeit, bei der Wellenlänge λ
Dic	Dicarbonensäure
<i>e</i>	Zahl <i>e</i>
e_0	Elementarladung
e^+	Positron
e^-	Elektron
eV	Elektronenvolt
<i>E</i>	elektrische Feldstärke
<i>E</i>	elektrisches Potential
<i>E</i>	Elektronenaffinität
<i>E</i>	Element
<i>E</i>	Energie
E_A	ARRHENIUSSche Aktivierungsenergie
E_{Diss}	Dissoziationsenergie
E_i	Ionisierungsenergie
E_n	gequantelte Energiestufen
E_{K1}	Klemmenspannung
E_{tr}	Translationsenergie
E_{Diff}	Diffusionspotential
E_{kin}	kinetische Energie
E_{osc}	Schwingungsenergie
E_{pol}	Polarisationsspannung
E_{pot}	potentielle Energie
E_{rot}	Rotationsenergie
E^0	Normalpotential
<i>EK</i>	Elektronenkonfiguration
$EMK, \Delta E$	Elektromotorische Kraft
EN, X_E	Elektronegativität
<i>ESR</i>	Elektronenspinresonanz

f	Aktivitätskoeffizient	J	resultierende Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl
f	freie Energie	J	Stromdichte
f	Funktion	J	Trägheitsmoment eines Moleküls
f	spezieller Elektronenzustand, Bezeichnung	J	Vektor des Gesamtdrehimpulses
f_0	osmotischer Koeffizient	k, k_B	BOLTZMANN-Konstante
f_{\pm}	mittlerer Aktivitätskoeffizient von Ionen	k	EÖTVÖS-Konstante
f_{λ}	Leitfähigkeitskoeffizient	k	Kraftkonstante
flüss.	flüssig	k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
F	Durchfluß, Prozeßgröße	k	Zahl der Komponenten eines Systems
F	FARADAY-Konstante	kcal	Kilokalorie
F	Fläche, auch Querschnitt	kHz	Kilohertz
F	Kraft	konz.	konzentriert(e)
F	molare freie Energie	K	innerste Elektronen,,schale“ (Bezeichnung)
F	Term allgemein, Bezeichnung eines speziellen Terms	K	Katalysator
$F.$	Schmelzpunkt (in °C, wenn nicht anders angegeben)	K	Kation
F_0	Oberfläche	K	Reaktionsgleichgewichtskonstante, allgemein
g	Erdbeschleunigung	K	Wärmedurchgangswiderstand
g	freie Enthalpie	K_a, K_c, K_p, K_x	Reaktionsgleichgewichtskonstante für Aktivitäten, Molaritäten, Partialdrücke, Molenbrüche
g	LANDÉ-Faktor	K_a	Aciditätskonstante
g_1	statistisches Gewicht	K_b	Basizitätskonstante
g_K	Kern-g-Faktor	K_D	Dissoziationskonstante
gasf.	gasförmig	K_I	Ionenprodukt
grad	Grad	K_{Hyd}	Hydrolysenkonstante
G	molare freie Enthalpie	K_{Ov}	Kovalenz
G	Schwerkraft	$Kp.$	Siedepunkt (in °C, wenn nicht anders angegeben)
Gl.	Gleichung	KW	Kohlenwasserstoff
Gt	Grundterm		
h	Enthalpie	l	Länge, Abstand
h	Höhe	l	Liter
h	PLANCKSches Wirkungsquantum	l	löslich
h	Stunde(n)	l	Nebenquantenzahl oder Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)
H	Feldstärke	l	mittlere freie Weglänge
H	molare Enthalpie	l	Vektor des Drehimpulses
H	Vektor der magnetischen Feldstärke	lg, ln	dekadischer bzw. natürlicher Logarithmus
H_1	partielle molare Enthalpie	ll	leicht löslich
H_0	oberer Heizwert	L	Elektronen,,schale“ (Bezeichnung)
H_u	unterer Heizwert	L	Füllstand, Prozeßgröße
Hal	Halogen	L	Löslichkeitskonstante
i	Kernspinquantenzahl	L'	Löslichkeitsprodukt
i	Laufzahl (als Index)	L	resultierende Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)
i	Wärmeinhalt	L	Vektor des resultierenden Orbitaldrehimpulses (Bahndrehimpuls)
i	Vektor des Kernspins	Lsl	Löslichkeit
i_z	Komponente des Kernspins, in Richtung eines Magnetfeldes	m	Masse
I	Intensität	m	Quantenzahl
I	Stromstärke	m_e	Elektronenmasse
I_{Diff}	Diffusionsstrom	m_1	magnetische Kernspinquantenzahl
IR	Infrarot		
It	Isotope		
j	Laufzahl (als Index)		
j_R	Rotationsquantenzahl		
J	Ionenstärke		

m_l	magnetische Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)	N_L NMR	LOSCHMIDT-Konstante kernmagnetische Resonanz
m_0	Ruhemasse	O	Elektronen„schale“ (Bezeichnung)
m_p	Protonenmasse	Ox	Oxydation
m_r	reduzierte Masse	$OxSt$	Oxydationsstufe
m_s	magnetische Spinquantenzahl	OxZ	Oxydationszahl(en)
m	Vektor des magnetischen Moments		
m_j	resultierender Vektor des magnetischen Gesamtmoments	p	Druck (in Torr, wenn nicht anders angegeben)
m_l	Vektor des magnetischen Bahnmoments	p	Impuls
m_L	resultierender Vektor des magnetischen Bahnmoments	p	Elektronenzustand
m_{sp}	Vektor des magnetischen Spinmoments	p	Proton
m_{Sp}	resultierender Vektor des magnetischen Spinmoments	\bar{p}	Antiproton
min	Minute(n)	p_l	Partialdruck
ml	Milliliter	p_k	kritischer Druck
M	Elektronen„schale“ (Bezeichnung)	p_0	Standarddruck
M	Mischungsgrad	p_{01}	Dampfdruck des reinen Stoffes
M	Molmasse	p_{ges}	Gesamtdruck
\bar{M}	mittlere Molmasse	pH	pH-Wert
M_r	relative Molekularmasse	pK_a	pK_a -Wert
M_j	resultierende magnetische Quantenzahl	pK_b	pK_b -Wert
M_L	resultierende magnetische Orbitaldrehimpuls-Quantenzahl (Bahndrehimpuls-Quantenzahl)	$prim.$	primär
M_s	resultierende magnetische Spinquantenzahl	P	Druck, Prozeßgröße
MeV	Megaelektronenvolt	P	Kraft, auch Zentrifugalkraft
MHz	Megahertz	P	sterischer Faktor der Stoßtheorie
MO	Molekularorbital	P	Zahl der Phasen eines Systems
MS	Massenspektrometrie	P_E, P_A	Elektronen- bzw. Atompolarisation
MW	Mikrowelle	P_M	Molpolarisation
MWG	Massenwirkungsgesetz	P_V, P_O	Verschiebungs- bzw. Orientierungspolarisation
		PSE	Periodensystem der Elemente
		q	Wärme
		q_L	spezifischer Wärmebedarf der Luft
		q_V	spezifische Verlustwärme
		Q	molare Wärme, auch Wärmemenge
		Q	Zustandssumme
n	Brechungsindex		
n	Drehzahl		
n	Hauptquantenzahl	r	Radius, Abstand
n	Molzahl	r	Termmultiplizität
n	Neutron	r_A	Atomradius (in Å)
n	Ordnung einer Interferenz	r_1	Ionenradius (in Å)
n	Ordnung einer Reaktion	r_0	Gleichgewichtsabstand
n	Zahl der Verdampfungs- und Konzentrationsvorgänge	rlt	radioaktive Isotope, in der Natur vorkommend
n	Zerkleinerungsgrad	R	allgemeine Gaskonstante
\bar{n}	Antineutron	R	RYDBERG-Konstante
$n_A, n_B \dots$	Ordnung einer Reaktion, bezüglich der Komponenten A, B ...	R	Substituent, Radikal
n_c	elektrochemische Wertigkeit	R	Widerstand, auch elektrischer Widerstand
n_{pr}	praktische Trennstufen, praktische Bodenzahl	R_a, R_l	äußerer bzw. innerer elektrischer Widerstand
n_{th}	theoretische Trennstufen, theoretische Bodenzahl	$R(r)$	radiale Wellenfunktion
nm	Nanometer	R_H	RYDBERG-Konstante des H-Atoms
N	Elektronen„schale“ (Bezeichnung)	R_M	Molrefraktion
N	Neutronenzahl	RD	Reaktionsdruck
N	Teilchenzahl	Re	REYNOLDS-Zahl
1N	Teilchenzahl pro cm^3	Red	Reduktion
		RG	Reaktionsgeschwindigkeit

<i>Rt</i>	Raumteil(e)	<i>V</i>	Durchflußvolumen
<i>RT</i>	Reaktionstemperatur	<i>V</i>	molares Volumen
<i>RZ</i>	Reaktionszeit	<i>V</i>	Volt
<i>s</i>	Elektronenzustand (Bezeichnung)	\bar{V}	mittleres Molvolumen
<i>s</i>	Entropie	V_A	Atomvolumen in cm ³ /g-Atom
<i>s</i>	Sekunde(n)	V_{EG}, V_{EM}	Volumen des Extraktionsgutes bzw. -mittels
<i>s</i>	Spinquantenzahl	<i>V_F</i>	Filtratvolumen
<i>s</i>	Vektor des Spins	<i>V_I</i>	partielles Molvolumen
sbl	sublimiert	<i>V_S</i>	Volumen an Suspensionsflüssigkeit
<i>sek.</i>	sekundär	<i>VB</i>	valence bond
<i>s</i> It	stabile Isotope eines Elementes	<i>w</i>	Strömungsgeschwindigkeit
sl	schwer löslich	<i>w</i>	Zahl der Windungen
<i>S</i>	molare Entropie	<i>w₊, w₋</i>	Ionenwanderungsgeschwindigkeit eines Kations bzw. Anions
<i>S</i>	Oberfläche	wiss. Bez.	wissenschaftliche Bezeichnung
<i>S</i>	resultierende Spinquantenzahl	wl	wenig löslich
<i>S</i>	Termsymbol	<i>W</i>	thermodynamische Wahrscheinlichkeit
<i>S</i>	Verstärkungsverhältnis (Destillation)	<i>x</i>	absolute Luftfeuchtigkeit
<i>S</i>	Wandstärke	<i>x</i>	Konzentration
<i>S</i>	resultierender Vektor des Spins	<i>x, y</i>	Molenbruch
<i>S₁</i>	partielle molare Entropie	<i>X</i>	allgemeines Symbol für ein chemisches Element
<i>S_E</i>	elektrophile Substitution	<i>X</i>	Feuchtigkeitsgehalt
<i>S_N</i>	nucleophile Substitution	<i>z₊, z₋</i>	Ladungszahl eines Kations bzw. Anions
<i>S_R</i>	radikalische Substitution	<i>Z</i>	Kernladungszahl, Ordnungszahl
<i>Sbp.</i>	Sublimationspunkt	<i>Z</i>	molare Zustandsfunktion
<i>SEV</i>	Sekundärelektronen-Vervielfacher	<i>Z</i>	Zahl der Zusammenstöße
<i>t</i>	Temperatur (in °C)	\bar{Z}	mittlere molare Zustandsfunktion
<i>t</i>	Zeit	<i>Z₁</i>	partielle molare Zustandsfunktion
<i>t_{1/2}</i>	Halbwertszeit	<i>Zp.</i>	Zersetzungspunkt
<i>t_k</i>	kritische Temperatur (in °C)	<i>ZT</i>	Zimmertemperatur
<i>t_R</i>	Reaktionszeit	α	BUNSENScher Absorptionskoeffizient
<i>t_W⁺, t_W⁻</i>	wahre Überführungszahlen eines Kations bzw. Anions	α	Dissoziationsgrad
<i>t_H⁺, t_H⁻</i>	HITTORFSche Überführungszahlen eines Kations bzw. Anions	α	kristallographischer Winkel
<i>tert.</i>	tertiär	α	optische Drehung
<i>T</i>	Temperatur (in °K), auch als Prozeßgröße	α	Polarisierbarkeit
<i>T_F</i>	Schmelztemperatur	α	stöchiometrischer Koeffizient
<i>T_v</i>	Siedetemperatur	α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
<i>T_{subl}</i>	Sublimationstemperatur	α	Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponente
<i>T_{zers}</i>	Zersetzungstemperatur	α	Wärmeübergangszahl
<i>Trp</i>	Tripelpunkt	α_w	wahrer Dissoziationsgrad
<i>u</i>	innere Energie	[α]	spezifische Drehung
ul	unlöslich	α -Teilchen	Kern des ^4_2He
<i>U</i>	elektrische Spannung	β	kristallographischer Winkel
<i>U</i>	molare innere Energie	β	OSTWALDScher Absorptionskoeffizient
<i>U_s</i>	gesamte Oberflächenenergie	β	stöchiometrischer Koeffizient
<i>Up.</i>	Umwandlungspunkt	β	thermischer Spannungskoeffizient
<i>UV/Vis</i>	Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich	β -Strahlen	Elektronenstrahlen
<i>v</i>	Volumen	γ	Hydrolysegrad
<i>v</i>	Geschwindigkeit, auch Umfangs-, Reaktions- und Absetzgeschwindigkeit	γ	kristallographischer Winkel
<i>v</i>	Rücklaufverhältnis	γ	magnetische Permeabilität
<i>v</i>	Schwingungsquantenzahl		
\bar{v}	mittlere Geschwindigkeit		
<i>v_F</i>	Filtriergeschwindigkeit		
verd.	verdünnt(e)		

γ	Oberflächenspannung, spezifische freie Oberflächenenergie	κ	spezifische Leitfähigkeit
γ	stöchiometrischer Koeffizient	κ_s, κ_M	magnetische Gramm- bzw. Molsuszeptibilität
γ -Teilchen	Photon		
Γ	Oberflächenkonzentration	λ	Wärmeleitfähigkeit, auch Wärmeleitzahl
δ	chemische Verschiebung (NMR)	λ	Wellenlänge
δ	Dicke der adhärierenden Schicht	λ	Zerfallskonstante
δ	stöchiometrischer Koeffizient	Λ	Äquivalentleitfähigkeit
Δ	Zeichen für Differenz zweier Größen	Λ_m	molare Leitfähigkeit
Δ	LAPLACE-Operator	Λ_∞	Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
Δm	Massenänderung	Λ_+, Λ_-	Ionenbeweglichkeit eines Kations bzw. Anions
Δt	Temperaturgefälle		
$\Delta C_p, \Delta C_v$	Änderung der Molwärme, bei konstantem Druck bzw. bei konstantem Volumen	μ	chemisches Potential
ΔE	Energiedifferenz	μ	elektrisches Dipolmoment
ΔG_1	partielle molare freie Mischungsenthalpie	μ	Wirkungsgrad
$\Delta H^\#$	molare Aktivierungsenthalpie	μ_1	chemisches Potential einer Komponente
ΔH_1	partielle molare Mischungsenthalpie	μ_i	induziertes elektrisches Dipolmoment
$\Delta_f H$	molare Schmelzenthalpie	μ_o	chemisches Potential einer Komponente bei Standardbedingungen
$\Delta_l H$	molare integrale Lösungsenthalpie	μ_{o1}	chemisches Potential der reinen Komponente einer Mischung
$\Delta_r H, \Delta H$	molare Reaktionsenthalpie in kcal mol ⁻¹	μ_B	BOHR'Sches Magneton
$\Delta_s H$	molare Sublimationsenthalpie	μ_K	Kernmagneton
$\Delta_v H$	molare Verdampfungsenthalpie		
$\Delta S^\#$	Aktivierungsentropie	ν	Frequenz
ΔS_1	partielle molare Mischungsentropie	ν	kinematische Viskosität
ΔT	Siedepunktserhöhung, Gefrierpunkts-erniedrigung	ν	Neutrino
$\Delta_G U$	molare Gitterenergie	$\bar{\nu}$	Wellenzahl
$\Delta_l U$	molare Lösungswärme	$\bar{\nu}$	Antineutrino
$\Delta_s U$	Sublimationsenergie	ν_+, ν_-	Anzahl der positiv bzw. negativ geladenen Teilchen
$\Delta_r U$	molare Reaktionsenergie		
$\Delta_{solv} U$	molare Solvatationsenergie	ξ	Widerstandszahl
ΔV_1	partielles molares Mischungsvolumen	π	osmotischer Druck
$\Delta_r V$	molare Volumenänderung (bei einer chemischen Reaktion)	π	reduzierter Druck, in der VAN DER WAALSschen Gleichung
ΔZ	molare Mischungsgröße	π	Zahl π
ΔZ_1	partielle molare Mischungsgröße		
$\Delta \gamma$	Spreitungsdruck		
ϵ	Dielektrizitätskonstante	ρ	Dichte (in g cm ⁻³)
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	ρ	spezifischer Widerstand
ϵ	Energie(quant)	ρ_K	kritische Dichte
η	Viskosität	σ	kernmagnetische Abschirmkonstante
η	Wirkungsgrad	σ	molare Oberflächenspannung
		σ	Moleküldurchmesser
θ	Beugungswinkel, Raumwinkel	τ	chemische Verschiebung für Protonenresonanz, bezogen auf TMS (Tetramethylsilan)
Θ	charakteristische Temperatur	τ	mittlere Lebensdauer
Θ	reduzierte Temperatur in der VAN DER WAALSschen Gleichung	τ	Raum, Volumen
$\Theta(\theta)$	Teilwellenfunktion	τ	Zeit, auch Mischzeit
		$d\tau$	Volumenelement
κ	Kompressibilität	φ	Fluidität
κ	magnetische Suszeptibilität der Volumeneinheit	φ	Fugazitätskoeffizient

φ	Quantenausbeute	Index \circ	bei der thermischen Zustandsgleichung der idealen Gase bei 0 °C und 760 Torr, auch Temperatur des absoluten Nullpunktes
ϕ	relative Feuchtigkeit		
$\Phi(\varphi)$	Teilwellenfunktion	Index \ominus	bezeichnet den Standardzustand, meist 298 °K, 1 atm
Ψ	Wellenfunktion für Eielektronensysteme	Index $\#$	Größen des aktivierten Komplexes
$\underline{\Psi}$	Wellenfunktion für Mehrelektronensysteme		Einheiten im allgemeinen nach dem CGS-System
ω	Winkelgeschwindigkeit		
Ω	Raumwinkel		

Anorganische Chemie



1.	Definition und Stoffbegriff	25	4.3.	Natrium und seine Verbindungen	49
2.	Übersicht über die chemischen Elemente – das Periodensystem	25	4.3.1.	Natrium – Na	49
2.1.	Übersicht über die chemischen Elemente (geordnet nach der Kernladungszahl)	26	4.3.2.	Verbindungen des Natriums . .	49
2.2.	Periodensystem	34	4.4.	Kalium und seine Verbindungen	53
2.2.1.	Kurzperiodensystem	34	4.4.1.	Kalium – K	53
2.2.2.	Langperiodensystem	34	4.4.2.	Verbindungen des Kaliums . . .	54
2.2.3.	Periodensystem nach ANTROPOV	34	4.5.	Rubidium und seine Verbindungen	56
2.3.	Periodizität der Eigenschaften .	38	4.5.1.	Rubidium – Rb	56
3.	Wasserstoff und seine Verbindungen	40	4.5.2.	Verbindungen des Rubidiums .	57
3.1.	Wasserstoff – H	40	4.6.	Caesium und seine Verbindungen	57
3.1.1.	Atomarer Wasserstoff – Monowasserstoff	41	4.6.1.	Caesium – Cs	57
3.1.2.	Molekularer Wasserstoff – Diwasserstoff	41	4.6.2.	Verbindungen des Caesiums . .	58
3.2.	Wasser	43	4.7.	Francium und seine Verbindungen	58
3.2.1.	H ₂ O	43	4.7.1.	Francium – Fr	58
3.2.2.	Schweres Wasser – D ₂ O	44	4.7.2.	Verbindungen des Franciums	58
3.2.3.	Halbschweres Wasser – HDO	44	5.	Elemente der II. Hauptgruppe des PSE	59
3.3.	Wasserstoffperoxid – H ₂ O ₂ . . .	44	5.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	59
4.	Elemente der I. Hauptgruppe des PSE	45	5.2.	Beryllium und seine Verbindungen	60
4.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	45	5.2.1.	Beryllium – Be	60
4.2.	Lithium und seine Verbindungen	46	5.2.2.	Verbindungen des Berylliums .	61
4.2.1.	Lithium – Li	46	5.3.	Magnesium und seine Verbindungen	63
4.2.2.	Verbindungen des Lithiums . . .	47	5.3.1.	Magnesium – Mg	63
			5.3.2.	Verbindungen des Magnesiums	64
			5.4.	Calcium und seine Verbindungen	65

5.4.1.	Calcium – Ca	65	7.	Elemente der IV. Hauptgruppe des PSE	88
5.4.2.	Verbindungen des Calciums...	66	7.1.	Übersicht und Gruppen- eigenschaften	88
5.5.	Strontium und seine Verbindungen	69	7.2.	Kohlenstoff und seine Verbindungen	88
5.5.1.	Strontium – Sr	69	7.2.1.	Kohlenstoff – C	88
5.5.2.	Verbindungen des Strontiums .	70	7.2.2.	Verbindungen des Kohlenstoffs	90
5.6.	Barium und seine Verbindungen	70	7.3.	Silicium und seine Verbindungen	94
5.6.1.	Barium – Ba	70	7.3.1.	Silicium – Si	94
5.6.2.	Verbindungen des Bariums ...	71	7.3.2.	Verbindungen des Siliciums...	95
5.7.	Radium und seine Verbindungen	73	7.4.	Germanium und seine Verbindungen	99
5.7.1.	Radium – Ra	73	7.4.1.	Germanium – Ge.....	99
5.7.2.	Verbindungen des Radiums ...	74	7.4.2.	Verbindungen des Germaniums	100
6.	Elemente der III. Hauptgruppe des PSE	75	7.5.	Zinn und seine Verbindungen .	101
6.1.	Übersicht und Gruppen- eigenschaften	75	7.5.1.	Zinn – Sn	101
6.2.	Bor und seine Verbindungen	75	7.5.2.	Verbindungen des Zinns	102
6.2.1.	Bor – B	75	7.6.	Blei und seine Verbindungen ..	104
6.2.2.	Verbindungen des Bors.....	77	7.6.1.	Blei – Pb	104
6.3.	Aluminium und seine Verbindungen	80	7.6.2.	Verbindungen des Bleis	105
6.3.1.	Aluminium – Al.....	80	8.	Elemente der V. Hauptgruppe des PSE	108
6.3.2.	Verbindungen des Aluminiums	81	8.1.	Übersicht und Gruppen- eigenschaften	108
6.4.	Gallium und seine Verbindungen	83	8.2.	Stickstoff und seine Verbindungen	109
6.4.1.	Gallium – Ga	83	8.2.1.	Stickstoff – N	109
6.4.2.	Verbindungen des Galliums ..	84	8.2.2.	Verbindungen des Stickstoffs .	110
6.5.	Indium und seine Verbindungen	85	8.3.	Phosphor und seine Verbindungen	115
6.5.1.	Indium – In	85	8.3.1.	Phosphor – P	115
6.5.2.	Verbindungen des Indiums ...	85	8.3.2.	Verbindungen des Phosphors .	117
6.6.	Thallium und seine Verbindungen	86	8.4.	Arsen und seine Verbindungen	124
6.6.1.	Thallium – Tl.....	86	8.4.1.	Arsen – As	124
6.6.2.	Verbindungen des Thalliums .	87	8.4.2.	Verbindungen des Arsens	125
			8.5.	Antimon und seine Verbindungen	127

8.5.1.	Antimon – Sb.....	127	10.3.1.	Chlor – Cl.....	156
8.5.2.	Verbindungen des Antimons ..	128	10.3.2.	Verbindungen des Chlors	157
8.6.	Wismut und seine Verbindungen	131	10.4.	Brom und seine Verbindungen	160
8.6.1.	Wismut – Bi	131	10.4.1.	Brom – Br.....	160
8.6.2.	Verbindungen des Wismuts ...	132	10.4.2.	Verbindungen des Broms	161
9.	Elemente der VI. Hauptgruppe des PSE	134	10.5.	Jod und seine Verbindungen ..	162
9.1.	Übersicht und Gruppen- eigenschaften	134	10.5.1.	Jod – J.....	162
9.2.	Sauerstoff und seine Verbindungen	135	10.5.2.	Verbindungen des Jods	163
9.2.1.	Sauerstoff – O	135	10.6.	Astat und seine Verbindungen	164
9.2.2.	Ozon, Trisauerstoff – O ₃	137	10.6.1.	Astat – At	164
9.2.3.	Verbindungen des Sauerstoffs – Oxide.....	137	10.6.2.	Verbindungen des Astats	165
9.3.	Schwefel und seine Verbindungen	138	10.7.	Interhalogenverbindungen (Halogen–Halogen- Verbindungen)	165
9.3.1.	Schwefel – S	138	11.	Elemente der VIII. Hauptgruppe des PSE	166
9.3.2.	Verbindungen des Schwefels ..	140	11.1.	Übersicht und Gruppen- eigenschaften	166
9.4.	Selen und seine Verbindungen.	148	11.2.	Verbindungen der Edelgase ...	168
9.4.1.	Selen – Se	148	12.	Nebengruppenelemente – allgemeiner Überblick	169
9.4.2.	Verbindungen des Selens	149	13.	Elemente der I. Nebengruppe des PSE	173
9.5.	Tellur und seine Verbindungen	150	13.1.	Übersicht und Gruppen- eigenschaften	173
9.5.1.	Tellur – Te	150	13.2.	Kupfer und seine Verbindungen	173
9.5.2.	Verbindungen des Tellurs.....	151	13.2.1.	Kupfer – Cu.....	173
9.6.	Polonium und seine Verbindungen	152	13.2.2.	Verbindungen des Kupfers.....	176
9.6.1.	Polonium – Po.....	152	13.3.	Silber und seine Verbindungen	178
9.6.2.	Verbindungen des Poloniums ..	152	13.3.1.	Silber – Ag	178
10.	Elemente der VII. Hauptgruppe des PSE	153	13.3.2.	Verbindungen des Silbers.....	180
10.1.	Übersicht und Gruppen- eigenschaften	153	13.4.	Gold und seine Verbindungen	181
10.2.	Fluor und seine Verbindungen	153	13.4.1.	Gold – Au	181
10.2.1.	Fluor – F	153	13.4.2.	Verbindungen des Golds	182
10.2.2.	Verbindungen des Fluors	155			
10.3.	Chlor und seine Verbindungen	156			

14.	Elemente der II. Nebengruppe des PSE	183	17.2.	Thorium und seine Verbindungen	199
14.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	183	17.3.	Protactinium und seine Verbindungen	201
14.2.	Zink und seine Verbindungen .	184	17.4.	Uran und seine Verbindungen .	202
14.2.1.	Zink – Zn	184	17.5.	Transurane und ihre Verbindungen	203
14.2.2.	Verbindungen des Zinks	185	18.	Elemente der IV. Nebengruppe des PSE	204
14.3.	Cadmium und seine Verbindungen	187	18.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	204
14.3.1.	Cadmium – Cd	187	18.2.	Titan und seine Verbindungen	205
14.3.2.	Verbindungen des Cadmiums .	188	18.2.1.	Titan – Ti	205
14.4.	Quecksilber und seine Verbindungen	189	18.2.2.	Verbindungen des Titans	206
14.4.1.	Quecksilber – Hg	189	18.3.	Zirkonium und seine Verbindungen	207
14.4.2.	Verbindungen des Quecksilbers	190	18.3.1.	Zirkonium – Zr	207
15.	Elemente der III. Nebengruppe des PSE (außer Lanthaniden und Actiniden)	193	18.3.2.	Verbindungen des Zirkoniums	208
15.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	193	18.4.	Hafnium und seine Verbindungen	209
15.2.	Scandium und seine Verbindungen	193	18.4.1.	Hafnium – Hf	209
15.3.	Yttrium und seine Verbindungen	194	18.4.2.	Verbindungen des Hafniums . .	209
15.4.	Lanthan und seine Verbindungen	195	19.	Elemente der V. Nebengruppe des PSE	210
15.5.	Actinium und seine Verbindungen	196	19.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	210
16.	Elemente der Lanthanidengruppe	196	19.2.	Vanadin und seine Verbindungen	210
16.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	196	19.2.1.	Vanadin – V	210
16.2.	Darstellung, Trennung und Verwendung der Elemente der Lanthanidengruppe	198	19.2.2.	Verbindungen des Vanadins . .	211
17.	Elemente der Actinidengruppe .	199	19.3.	Niob und seine Verbindungen	212
17.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	199	19.4.	Tantal und seine Verbindungen	213
			20.	Elemente der VI. Nebengruppe des PSE	214
			20.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	214

20.2.	Chrom und seine Verbindungen	214	22.	Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE	230
20.2.1.	Chrom – Cr	214	22.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	230
20.2.2.	Verbindungen des Chroms ...	215	22.2.	Eisen und seine Verbindungen	231
20.3.	Molybdän und seine Verbindungen	219	22.2.1.	Eisen – Fe	231
20.4.	Wolfram und seine Verbindungen	221	22.2.2.	Verbindungen des Eisens	233
21.	Elemente der VII. Nebengruppe des PSE	223	22.3.	Kobalt und seine Verbindungen	235
21.1.	Übersicht und Gruppeneigenschaften	223	22.3.1.	Kobalt – Co	235
21.2.	Mangan und seine Verbindungen	223	22.3.2.	Verbindungen des Kobalts ...	236
21.2.1.	Mangan – Mn	223	22.4.	Nickel und seine Verbindungen	238
21.2.2.	Verbindungen des Mangans...	224	22.4.1.	Nickel – Ni	238
21.3.	Technetium und seine Verbindungen	228	22.4.2.	Verbindungen des Nickels	239
21.4.	Rhenium und seine Verbindungen	229	22.5.	Platinmetalle und ihre Verbindungen	240
			22.5.1.	Platinmetalle – Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt	240
			22.5.2.	Verbindungen der Platinmetalle	242

1. Definition und Stoffbegriff

Definition

Betrachtung bzw. Untersuchung der chemischen Elemente und deren Verbindungen mit Ausnahme der meisten Kohlenstoffverbindungen (∕ OCh).

Die Bezeichnung „*Anorganische Chemie*“ ist in einer Zeit entstanden, in der die Chemie der unbelebten Natur (Anorganische Chemie) einer Chemie der belebten Natur (Organische Chemie) gegenübergestellt worden ist.

Stoffbegriff

Stoffe sind die spezifischen Formen der Materie, unterschieden nach ihren physikalischen Eigenschaften [T 1]. Alles, was Trägheit und Schwere besitzt, ist als Stoff im chemischen Sinne anzusehen [WNG 27].

Stoffe lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten klassifizieren (∕ PCh).

Physikalische Eigenschaften der Stoffe

Atom- bzw. Molekularmasse, Dichte, Siede- und Schmelzpunkt, Brechungsindex, Lichtabsorption und Emission (Farbe, charakteristische Spektren), Kristallstruktur (Habitus, Anordnung der Atome im Kristall), elektrische Leitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, dielektrische Eigenschaften, Kapillareigenschaften (Benetzbarkeit), mechanische Eigenschaften (Härte, Festigkeit), thermische Eigenschaften (Ausdehnungskoeffizient, spezifische Wärme), evtl. radioaktive Eigenschaften [T 8].

2. Übersicht über die chemischen Elemente — das Periodensystem

Zur Zeit sind 104 chemische Elemente bekannt. Davon kommen etwa 90 in der etwa 16 km dicken Erdkruste, der Lufthülle und den Ozeanen vor.

Element	Häufigkeit in Masse-%	Element	Häufigkeit in Masse-%
O	49,5	Ti	0,63
Si	25,3	Cl	0,19
Al	7,5	P	0,12
Fe	5,08	Mn	0,09
Ca	3,39	C	0,08
Na	2,63	S	0,06
K	2,40	Ba	0,04
Mg	1,93	Cr	0,04
H	0,87	N	0,03
	<u>98,60</u>		<u>1,28</u>

Tabelle 2.1. Häufigkeit der natürlich vorkommenden chemischen Elemente [nach T 6]

2.1. Übersicht über die chemischen Elemente (geordnet nach der Kernladungszahl)

Tabelle 2.2. Die chemischen Elemente, geordnet nach der Kernladungszahl

Z	Name			$A_{r,1962}$	EK und Gt	
1	Wasserstoff	H	Hydrogenium	1,00797	1s	$^2S_{1/2}$
2	Helium	He	Helium	4,0026	1s ²	1S_0
3	Lithium	Li	Lithium	6,939	He 2s	$^2S_{1/2}$
4	Beryllium	Be	Beryllium	9,0122	He 2s ²	1S_0
5	Bor	B	Boron	10,811	He 2s ² 2p	$^2P_{1/2}$
6	Kohlenstoff	C	Carboneum	12,01115	He 2s ² 2p ²	3P_0
7	Stickstoff	N	Nitrogenium	14,0067	He 2s ² 2p ³	$^4S_{3/2}$
8	Sauerstoff	O	Oxygenium	15,9994	He 2s ² 2p ⁴	3P_2
9	Fluor	F	Fluorum	18,9984	He 2s ² 2p ⁵	$^2P_{3/2}$
10	Neon	Ne	Neon	20,183	He 2s ² 2p ⁶	1S_0
11	Natrium	Na	Natrium	22,9898	Ne 3s	$^2S_{1/2}$
12	Magnesium	Mg	Magnesium	24,312	Ne 3s ²	1S_0
13	Aluminium	Al	Aluminium	26,9815	Ne 3s ² 3p	$^2P_{1/2}$
14	Silicium	Si	Silicium	28,086	Ne 3s ² 3p ²	3P_0
15	Phosphor	P	Phosphorus	30,9738	Ne 3s ² 3p ³	$^4S_{3/2}$
16	Schwefel	S	Sulfur	32,064	Ne 3s ² 3p ⁴	3P_2
17	Chlor	Cl	Chlorum	35,453	Ne 3s ² 3p ⁵	$^2P_{3/2}$
18	Argon	Ar	Argon	39,948	Ne 3s ² 3p ⁶	1S_0
19	Kalium	K	Kalium	39,102	Ar 4s	$^2S_{1/2}$
20	Calcium	Ca	Calcium	40,08	Ar 4s ²	1S_0
21	Scandium	Sc	Scandium	44,956	Ar 3d 4s ²	$^2D_{3/2}$
22	Titan	Ti	Titanium	47,90	Ar 3d ² 4s ²	3F_2
23	Vanadin	V	Vanadium	50,942	Ar 3d ³ 4s ²	$^4F_{3/2}$
24	Chrom	Cr	Chromium	51,996	Ar 3d ⁵ 4s	7S_3

V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	F in $^\circ\text{C}$	Kp in $^\circ\text{C}$	EN	r_A in Å	slt	rlt	OxZ
14,1	0,08989 ¹⁾	-259,2	-252,76	2,1	0,78	2		-1 +1
22,44	0,17847 ¹⁾	-269,7	-268,94			2		-
12,99	0,534	180,5	1317	1,0	1,56	2		+1
4,85	1,86	1283	2970	1,5	1,13	1		+2
4,64	2,33	2030	2530	2,0	0,95	2		+3
5,46	2,2	3800		2,5	0,86	2		-4 +2 +4
17,3	1,25056 ¹⁾	-210,01	-195,81	3,0	1,79	2		-3 -2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5
14,0	1,4289 ¹⁾	-218,81	-183,0	3,5	1,8	3		-2 -1 +1 +2
17,1	1,696 ¹⁾	-218,0	-188,1	4,0	1,49			-1
22,4356	0,9006 ¹⁾	-248,60	-246,08		1,60	3		-
23,68	0,971	97,82	890	0,9	1,91	1		+1
13,96	1,741	649,5	1120	1,2	1,60	3		+2
10,00	2,698	659	2447	1,5	1,43	1		+1 +3
12,08	2,3263	1423	2355	1,8	1,34	3		-4 +2 +4
12,89	2,69	44,2 ²⁾	281 ²⁾	2,1	1,13	1		-3 -2 +1 +3 +4 +5 +6 +7
15,49	2,07	115,18	444,6	2,5	1,05	4		-2 +2 +3 +4 +5 +6
18,7	1,696 ¹⁾	-101	-34,04	3,0	1,84	2		-1 +1 +3 +4 +5 +7
23,71	1,7837 ¹⁾	-189,3	-185,87		1,90	3		-
45,4	0,862	63,2	753,8	0,8	2,36	2	1	+1
26,03	1,540	850	1487	1,0	1,90	6		+2
15,04	2,99	1538	2730	1,3	1,63	1		+3
10,63	4,505	1668	3280	1,5	1,46	5		-1 0 +2 +3 +4
8,324	6,12	1890	3380	1,6	1,36	2		-1 0 +1 +2 +3 +4 +5
7,2	7,2	1903	2642	1,6	1,25	4		-2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6

¹⁾ Angabe in mg/cm^3 ²⁾ weiße Modifikation

Tabelle 2.2. (Fortsetzung)

Z	Name			A_r 1962	EK und Gr	
25	Mangan	Mn	Manganium	54,9380	Ar $3d^5 4s^2$	$^6S_{5/2}$
26	Eisen	Fe	Ferrum	55,847	Ar $3d^6 4s^2$	5D_4
27	Kobalt	Co	Cobaltum	58,9332	Ar $3d^7 4s^2$	$^4F_{9/2}$
28	Nickel	Ni	Niccolum	58,71	Ar $3d^8 4s^2$	3F_4
29	Kupfer	Cu	Cuprum	63,54	Ar $3d^{10} 4s$	$^2S_{1/2}$
30	Zink	Zn	Zincum	65,37	Ar $3d^{10} 4s^2$	1S_0
31	Gallium	Ga	Gallium	69,72	Ar $3d^{10} 4s^2 4p$	$^2P_{1/2}$
32	Germanium	Ge	Germanium	72,59	Ar $3d^{10} 4s^2 4p^2$	3P_0
33	Arsen	As	Arsenicum	74,921 1	Ar $3d^{10} 4s^2 4p^3$	$^4S_{3/2}$
34	Selen	Se	Selenium	78,96	Ar $3d^{10} 4s^2 4p^4$	3P_2
35	Brom	Br	Bromum	79,909	Ar $3d^{10} 4s^2 4p^5$	$^2P_{3/2}$
36	Krypton	Kr	Krypton	83,80	Ar $3d^{10} 4s^2 4p^6$	1S_0
37	Rubidium	Rb	Rubidium	85,47	Kr $5s$	$^2S_{1/2}$
38	Strontium	Sr	Strontium	87,62	Kr $5s^2$	1S_0
39	Yttrium	Y	Yttrium	88,905	Kr $4d 5s^2$	$^2D_{3/2}$
40	Zirkonium	Zr	Zirkonium	91,22	Kr $4d^2 5s^2$	3F_2
41	Niob	Nb	Niobium	92,906	Kr $4d^4 5s$	$^6D_{1/2}$
42	Molybdän	Mo	Molybdaenum	95,94	Kr $4d^5 5s$	7S_3
43	Technetium	Tc	Technetium	99	Kr $4d^5 5s^2$	$^6S_{5/2}$
44	Ruthenium	Ru	Ruthenium	101,07	Kr $4d^7 5s$	5F_5
45	Rhodium	Rh	Rhodium	102,905	Kr $4d^8 5s$	$^4F_{9/2}$
46	Palladium	Pd	Palladium	106,4	Kr $4d^{10}$	1S_0
47	Silber	Ag	Argentum	107,870	Kr $4d^{10} 5s$	$^2S_{1/2}$
48	Cadmium	Cd	Cadmium	112,40	Kr $4d^{10} 5s^2$	1S_0
49	Indium	In	Indium	114,82	Kr $4d^{10} 5s^2 5p$	$^2P_{1/2}$
50	Zinn	Sn	Stannum	118,69	Kr $4d^{10} 5s^2 5p^2$	3P_0

V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	EN	r_A in Å	sIt	rIt	OxZ
7,39	7,43	1244	2095	1,5	1,31	1		-3 -2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7
7,096	7,87	1536	3070	1,8	1,28	4		-2 0 +1 +2 +3 +4 +5
6,62	8,9	1493	2880	1,8	1,25	1		-1 0 +1 +2 +3 +4
6,589	8,91	1455	2800	1,8	1,24	5		-1 0 +1 +2 +3 +4
7,09	8,96	1083	2595	1,9	1,27	2		+1 +2 +3
9,168	7,13	419,5	907	1,6	1,32	5		+2
11,8	5,91	29,78	2227	1,6	1,22	2		+1 +2 +3
13,63	5,3263	937,2	2830	1,8	1,39	5		-4 +2 +4
13,10	5,72	815 (36 atm)	613 (sbl)	2,0	1,48	1		-3 +3 +5
16,47	4,7924	217,4	684,9	2,4	1,16	6		-2 +4 +6
25,4	3,14	-8,25	58,2	2,8	1,17	2		-1 +1 +4 +5 +6
22,35	3,744 ¹⁾	-157,2	-153,2		1,97	6		-
55,79	1,532	38,7	701	0,8	2,53	1	1	+1
32,82	2,67	770	1367	1,0	2,13	4		+2
19,88	4,472	≈ 1500	3630	1,3	1,79	1		+3
14,03	6,50	1855	≈ 4380	1,4	1,60	5		+2 +3 +4
10,87	8,55	2468	≈ 4900	1,6	1,47	1		-1 +1 +2 +3 +4 +5
9,387	10,22	2620	4800	1,8	1,40	7		-2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6
-	11,49	2140	-	1,9	1,36	-		+3 +4 +6 +7
8,22	12,3	2500	4110	2,2	1,33	7		-2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7 +8
8,23	12,5	1960	3960	2,2	1,34	1		-1 0 +1 +2 +3 +4 +6
8,79	12,1	1550	3560	2,2	1,37	6		0 +2 +3 +4
10,27	10,50	961,3	2180	1,9	1,44	2		+1 +2 +3
13,01	8,642	321	765	1,7	1,48	8		+2
15,73	7,30	156,17	2047	1,7	1,62	1		+1 +2 +3
16,28	7,29	231,9	≈ 2687	1,8	1,58	10		-4 +2 +4

1) Angabe in mg/cm^3

Tabelle 2.2. (Fortsetzung)

Z	Name			A_r 1982	EK und Gt	
51	Antimon	Sb	Stibium	121,75	Kr $4d^{10} 5s^2 5p^3$	$^4S_{3/2}$
52	Tellur	Te	Tellurium	127,60	Kr $4d^{10} 5s^2 5p^4$	3P_2
53	Jod	J	Jodum	126,9044	Kr $4d^{10} 5s^2 5p^5$	$^2P_{3/2}$
54	Xenon	Xe	Xenon	131,30	Kr $4d^{10} 5s^2 5p^6$	1S_0
55	Caesium	Cs	Caesium	132,905	Xe $6s$	$^2S_{1/2}$
56	Barium	Ba	Barium	137,34	Xe $6s^2$	1S_0
57	Lanthan	La	Lanthan	138,91	Xe $5d 6s^2$	$^2D_{3/2}$
58	Cer	Ce	Cerium	140,12	Xe $4f^2 6s^2$	3H_6
59	Praseodym	Pr	Praseodym	140,907	Xe $4f^3 6s^2$	$^4I_{9/2}$
60	Neodym	Nd	Neodym	144,24	Xe $4f^4 6s^2$	5I_4
61	Promethium	Pm	Promethium	145	Xe $4f^5 6s^2$	$^6H_{5/2}$
62	Samarium	Sm	Samarium	150,35	Xe $4f^6 6s^2$	7F_0
63	Europium	Eu	Europium	151,96	Xe $4f^7 6s^2$	$^8S_{7/2}$
64	Gadolinium	Gd	Gadolinium	157,25	Xe $4f^7 5d 6s^2$	9D_2
65	Terbium	Tb	Terbium	158,92	Xe $4f^8 6s^2$	$^8H_{17/2}$
66	Dysprosium	Dy	Dysprosium	162,50	Xe $4f^{10} 6s^2$	5I_6
67	Holmium	Ho	Holmium	164,930	Xe $4f^{11} 6s^2$	$^4I_{15/2}$
68	Erbium	Er	Erbium	167,26	Xe $4f^{12} 6s^2$	3H_6
69	Thulium	Tm	Thulium	168,93	Xe $4f^{13} 6s^2$	$^2F_{7/2}$
70	Ytterbium	Yb	Ytterbium	173,04	Xe $4f^{14} 6s^2$	1S_0
71	Lutetium	Lu	Lutetium	174,97	Xe $4f^{14} 5d 6s^2$	$^2D_{3/2}$
72	Hafnium	Hf	Hafnium	178,49	Xe $4f^{14} 5d^2 6s^2$	3F_2
73	Tantal	Ta	Tantalum	180,948	Xe $4f^{14} 5d^3 6s^2$	$^4F_{3/2}$
74	Wolfram	W	Wolframium	183,85	Xe $4f^{14} 5d^4 6s^2$	5D_0
75	Rhenium	Re	Rhenium	186,2	Xe $4f^{14} 5d^5 6s^2$	$^6S_{5/2}$
76	Osmium	Os	Osmium	190,2	Xe $4f^{14} 5d^6 6s^2$	5D_4
77	Iridium	Ir	Iridium	192,2	Xe $4f^{14} 5d^7 6s^2$	$^4F_{9/2}$

V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	EN	r_A in Å	slt	rIt	OxZ
18,22	6,69	630,5	1637	1,9	1,61	2		-3 +3 +4 +5
20,41	6,25	449,5	989,8	2,1	1,43	8		-2 +4 +6
25,73	4,932	113,6	182,8	2,5	1,39	1		-1 +3 +5 +7
42,9	5,896 ¹⁾	-111,9	-108,1	-	2,20	9		-
70,95	1,873	28,64	685	0,7	2,74	1		+1
38,04	3,61	710	1637	0,9	2,25	7		+2
22,88	6,162	920	4515	1,1	1,86	1	1	+3
20,70	6,768	797	3470	1,1	1,82	4		+3 +4
20,82	6,769	935	3017	1,1	1,82	1		+3 +4 +5
20,59	7,007	1020	3210	1,2	1,82	6	1	+3
		1035	3200	-	1,81	-		+3
19,95	7,53	1072	1900	1,2	\approx 1,8	6	1	+2 +3
28,97	5,24	826	1439	-	2,4	2		+2 +3
19,94	7,886	1312 \pm 15	3000	1,1	1,79	7		+3
19,26	8,253	1356	2800	1,2	1,77	1		+3 +4
18,99	8,559	1407, 1500	2600	-	1,77	7		+3
18,75	8,799	1461	2600	1,2	1,75	1		+3
18,46	9,062	1497	2900	1,2	1,75	6		+3
18,13	9,318	1545	1727	1,2	1,74	1		+3
24,87	6,959	824	1427	1,1	1,93	7		+2 +3
17,77	9,849	1652	3327	1,2	1,74	1	1	+3
13,36	13,36	2220	5200	1,3	1,66	6		+3 +4
10,90	16,6	2996	5400	1,5	1,48	2		-1 +1 +2 +3 +4 +5
9,548	19,27	3390	5500	1,7	1,41	5		-2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6
8,850	21,04	3180	\approx 5600	1,9	1,37	1		-1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7
8,46	22,48	\approx 2700	\approx 4400	2,2	1,35	7		0 +2 +3 +4 +5 +6 +8
8,58	22,4	2443	4350	2,2	1,35	2		0 +1 +2 +3 +4 +5 +6

¹⁾ Angabe in mg/cm^3

Tabelle 2.2. (Fortsetzung)

Z	Name			$A_{r,1962}$	EK und Gf	
78	Platin	Pt	Platinum	195,06	Xe $4f^{14} 5d^9 6s$	3D_3
79	Gold	Au	Aurum	196,967	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s$	$^2S_{1/2}$
80	Quecksilber	Hg	Hydrargyrum	200,61	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	1S_0
81	Thallium	Tl	Thallium	204,37	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p$	$^2P_{1/2}$
82	Blei	Pb	Plumbum	207,19	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	3P_0
83	Wismut	Bi	Bismutum	208,980	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	$^4S_{3/2}$
84	Polonium	Po	Polonium	210	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	3P_2
85	Astat	At	Astatin	210	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	$^2P_{3/2}$
86	Radon	Rn	Radon	222	Xe $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	1S_0
87	Francium	Fr	Francium	(223)	Rn $7s$	$^2S_{1/2}$
88	Radium	Ra	Radium	226,05	Rn $7s^2$	1S_0
89	Actinium	Ac	Actinium	227	Rn $6d 7s^2$	$^2D_{3/2}$
90	Thorium	Th	Thorium	232,038	Rn $6d^2 7s^2$	3F_2
91	Protactinium	Pa	Protactinium	(231)	Rn $5f^2 6d 7s^2$	
92	Uran	U	Uranium	238,03	Rn $5f^3 6d 7s^2$	5D_0
93	Neptunium	Np	Neptunium	(237)	Rn $5f^4 6d 7s^2$	
94	Plutonium	Pu	Plutonium	(242)	Rn $5f^5 6d 7s^2$	
95	Americium	Am	Americium	(243)	Rn $5f^6 6d 7s^2$	
96	Curium	Cm	Curium	(247)	Rn $5f^7 6d 7s^2$	
97	Berkelium	Bk	Berkelium	(247)	Rn $5f^8 6d 7s^2$	
98	Californium	Cf	Californium	(251)	Rn $5f^9 6d 7s^2$	
99	Einsteinium	Es	Einsteinium	(254)	Rn $5f^{10} 6d 7s^2$	
100	Fermium	Fm	Fermium	(253)	Rn $5f^{11} 6d 7s^2$	
101	Mendelevium	Md	Mendelevium	(256)	Rn $5f^{12} 6d 7s^2$	
102	Nobelium	No	Nobelium	(254)	Rn $5f^{13} 6d 7s^2$	
103	Lawrencium	Lw	Lawrencium	(257)	Rn $5f^{14} 6d 7s^2$	
104	Kurtschatowium	Ku	Kurtschatowium		Rn $5f^{14} 6d^2 7s^2$	

V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	EN	r_A in Å	sIt	rIt	OxZ
9,07	21,5	1769	4300	2,2	1,38	4	2	0 +1 +2 +3 +4 +5 +6
10,21	19,3	1064,76	2707	2,4	1,44	1		+1 +3
14,81	13,5459	-38,86	356,73	1,9	1,50	7		+1 +2
17,25	11,85	303,5	1457	1,8	1,67	2	4	+1 +3
18,27	11,337	327,4	1751	1,8	1,74	4	4	-4 +2 +4
21,35	9,79	271	1560	1,9	1,82	1	3	+3 +5
	9,32	282	962	2,0	1,76	-	7	
		302		2,2		-	3	
	9,96 ¹⁾	-71	-65	-		-	3	-
		27		0,7		-	1	+1
	5,0	700		0,9		-	4	+2
	10,1	1830		1,1		-	2	+3
19,83	11,7	1695	4200	1,3	1,78	-	6	+3 +4
15,0	15,4	1230		1,5		-	2	+3 +4 +5
12,44	19,1	1130	3930	1,7	1,53	-	3	+3 +4 +5 +6
21,1	19,5	637		1,3		-		+3 +4 +5 +6
		640	3235	1,3				+3 +4 +5 +6
20,8	11,7			1,3				+3 +4 +5 +6
				1,3				+3 +4
				1,3				+3 +4
				1,3				+3
				1,3				+3
				1,3				+3
				1,3				+3
				1,3				+3
				1,3				+3

¹⁾ Angabe in mg/cm^3

2.2. Periodensystem

Gs 1829 DÖBEREINER

Triadenregel: Ordnung nah verwandter Elemente in Dreiergruppen (Triaden).

1864 MEYER

Ordnung der Elemente nach ihrer Wertigkeit (6 Gruppen).

1868 MENDELEJEV

Gesetz der Periodizität der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente auf der Grundlage einer Ordnung nach den Atommassen. Voraussagen der Eigenschaften damals noch nicht bekannter Elemente: Eka-Bor \cong Scandium, Eka-Aluminium \cong Gallium und Eka-Silicium \cong Germanium.

Etg Ordnung der Elemente in der Reihenfolge der **Kernladungszahl** (Ordnungszahl – Z).

1. Gruppen

Hauptgruppenelemente

EK: Alle „Schalen“ sind vollständig besetzt bis auf die äußerste (äußerste Elektronen – Valenzelektronen).

Nebengruppenelemente

Übergangselemente: d -Block,
innere Übergangselemente: f -Block (Lanthaniden, Actiniden).

2. Perioden

Intervalle zwischen den nach der Ordnungszahl geordneten Elementen von einem Element bis zum nächsten seiner Gruppe.

Kurze Perioden: 8 Glieder,

lange Perioden: 18 Glieder (bei Ausklammerung der inneren Übergangselemente).

2.2.1. Kurzperiodensystem

Das Kurzperiodensystem ist in Tab. 2.3 (\nearrow ACh 35) dargestellt.

2.2.2. Langperiodensystem

Das Langperiodensystem ist in Tab. 2.4 (\nearrow ACh 36) dargestellt.

2.2.3. Periodensystem nach Antropow

Das Periodensystem nach ANTROPOW ist in Tab. 2.5 (\nearrow ACh 37) dargestellt.

Tabelle 2.3. Kurzperiodensystem [nach WNG 94]

0		I										II	
1	0 Nn	I H										2 He	
	0 N	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		N		
	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	N	
2	He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne				
3	Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
4	Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni		
5	Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd		
6	Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd		
7	Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm		

Tabelle 2.4. Langperiodensystem [nach WNG 93]

		I																II							
1	0	1																2							
	Nn	H																He							
	0H	IH	IIH	IIIH	IVN	VN	VIN	VIIIN	VIIIN bzw. 0N	IN	IIN	IIIH	IVH	VH	VIH	VIIH	VIIH	VIIH							
2	2 He	3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	10 Ne	11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	18 Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
5	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe						
6	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
7	86 Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku																				
	0H	IH	IIH	IIIH	IVN	VN	VIN	VIIIN	VIIIN bzw. 0N	IN	IIN	IIIH	IVH	VH	VIH	VIIH	VIIH	VIIH	VIIH						

Tabelle 2.5. Periodensystem nach ANTROPPOW [nach WNG 95]

I	0	I H																2		
	Nn																	He		
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									VIII		
2	He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									10 Ne		
3	Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									18 Ar		
	0 H	I H	II H	III N	IV N	V N	VI N	VII N	VIII N bzw. 0 N	IX N	X N	XI N	XII N	XIII H	XIV H	XV H	XVI H	XVII H	XVIII H	
4	Ar	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe	
6	Xe	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	Rn	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku															

2.3. Periodizität der Eigenschaften

1. Atomvolumen

$$V_A = \frac{\text{Grammatom}}{\text{Dichte}} = \frac{A_r \cdot g}{\rho}$$

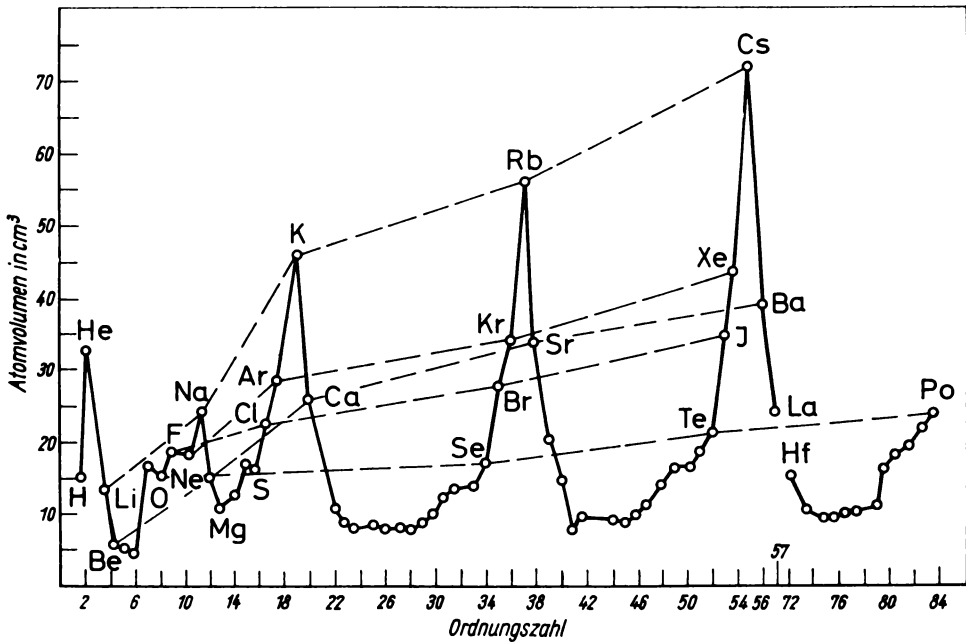


Bild 2.1. Atomvolumina [nach T 30]

2. Atom- und Ionenradien (↗ ACh 39).

3. Oxydationszahlen.

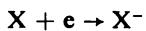
4. Optische Spektren (↗ PCh).

5. Ionisierungsspannung (Ionisierungsenergie, Ionisierungspotential)



Energie (in eV), die benötigt wird, um aus einem Atom (bzw. Ion oder Molekül) eines gasförmig vorliegenden Elements das am wenigsten fest gebundene Elektron abzuspalten (↗ ACh 40).

6. Elektroaffinität



Energie (in kcal mol⁻¹), die sich bei der Aufnahme eines Elektrons durch ein neutrales Atom ergibt.

7. Elektronegativität – EN (auch X_E)

Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer Kovalenzbindung Elektronen anzuziehen [P2 84]. Übersicht über die Periodizität der EN ↗ Tab. 2.2.

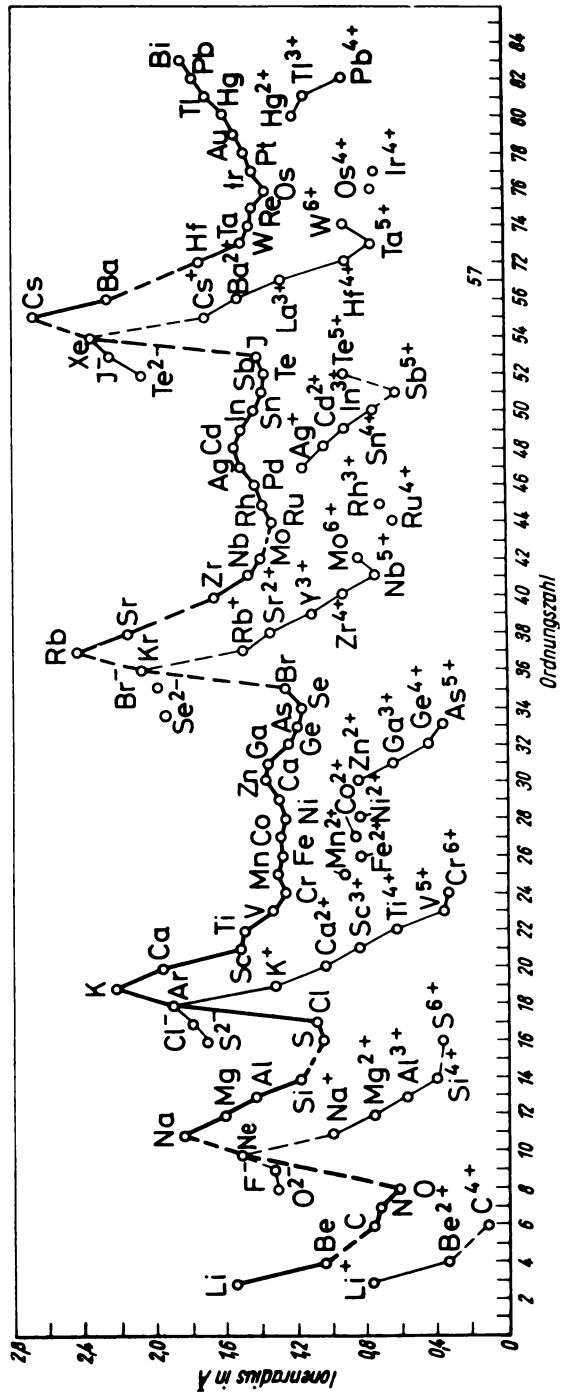


Bild 2.2. Ionenradien [nach T 31]

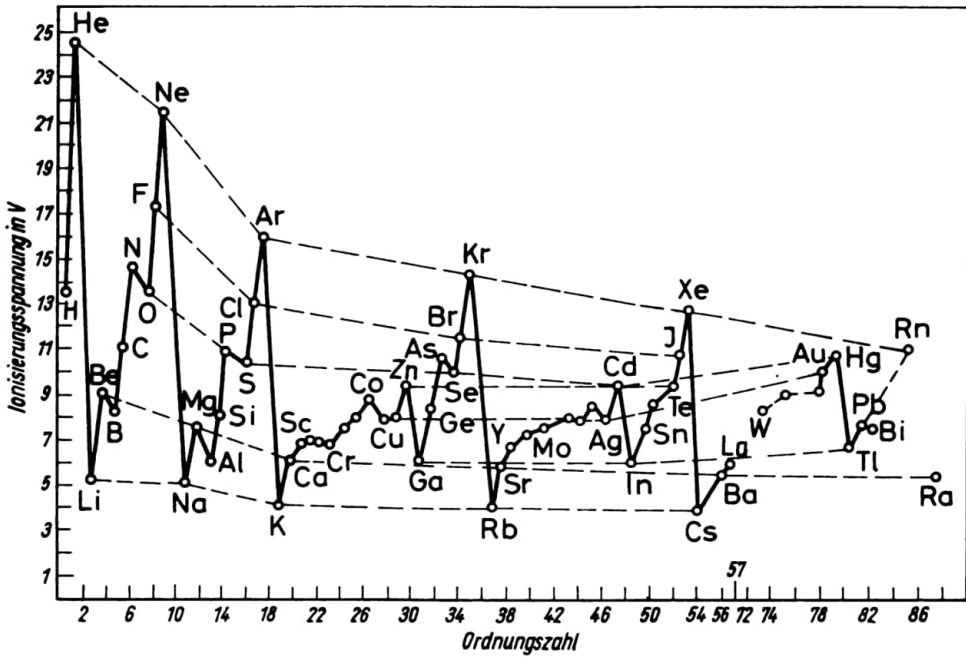


Bild 2.3. Ionisierungsspannungen [nach T 32]

8. Physikalische Eigenschaften

Dichte (ρ), ferner Härte, Brechungsindex, Schmelzpunkt (F), Siedepunkt ($Kp.$), Normalpotential, Energieverhältnisse (spezifische Wärme, Verdampfungswärme, Solvatationsenergie usw.), optische Spektren, Oxydationszahl usw. Periodizität \nearrow bei den einzelnen Gruppen (Übersicht und Gruppeneigenschaften).

Die Periodizität der chemischen Eigenschaften ist aus der Periodizität des Atombaus ableitbar.

3. Wasserstoff und seine Verbindungen

3.1. Wasserstoff – H

phE
chE Tabelle 3.1. Eigenschaften des Wasserstoffs

Z	Name	A_r 1962	EK und Gt	V_A	ρ in $g\ l^{-1}$ bei 0 °C, 760 Torr
1	Wasserstoff H	1,00797	1s	$^2S_{1/2}$	22,5 (H_2) 0,08987

- Gs** 1766 wurde der Wasserstoff von CAVENDISH entdeckt und 1783 von LAVOISIER als Element erkannt.
- Vk** *Elementar*: in der Atmosphäre oberhalb 100 km, Sonne, Planeten, interplanetare Gestirne und Nebel, gelegentlich Bestandteil von vulkanischen Gasen und Einschlüssen (z. B. bei Kalisalzen).
Gebunden: Hauptvorkommen – Wasser; Säuren, Basen, viele organische Verbindungen.

3.1.1. Atomarer Wasserstoff – Monowasserstoff

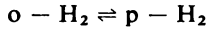
- Dst** $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H} \quad \Delta H = +102,6 \text{ kcal mol}^{-1}$
 Elektrische Entladung (BONHOEFER, WOOD), thermische Dissoziation (bei 3 500 °C sind 29 % dissoziiert).
- Vw** Im LANGMUIR-Brenner zum Schweißen und Schmelzen hochschmelzender Metalle.

3.1.2. Molekularer Wasserstoff – Diwasserstoff

- Dst** 1. Unedle Metalle (Zn, Fe, Mg) und nichtoxydierende Säuren (HCl, H₂SO₄ verd.) im KIPPSchen Apparat:
 $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
2. Al oder Si und Alkalilauge:
 $\text{Al} + \text{NaOH} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 1 \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$
 $\text{Si} + 4 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}_2 \uparrow$
3. Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle und H₂O:
 $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$
4. Salzartige Hydride und H₂O:
 $\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2 \uparrow$
5. Reduktion von H₂O (Dampf) durch erhitzte unedle Metalle:
 $3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 \uparrow$
6. Reduktion von H₂O (Dampf) durch glühenden Koks:
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 \uparrow \quad \Delta H = +31,0 \text{ kcal mol}^{-1}$
7. Konvertierung von CO mit H₂O:
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
8. P mit H₂O-Dampf (LILJENROT):
 $\text{P} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$
9. Die Elektrolyse von H₂O erfolgt durch elektrolytische Zersetzung von H₂SO₄.
10. Chloralkalielektrolyse, ↗ ACh 10.3.1.

<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>EN</i>	<i>OxZ</i>		<i>r_A</i> in Å	<i>t_k</i> in °C	<i>p_k</i> in atm	<i>Lsl</i> in cm ³ /l H ₂ O
-259,2	-252,76	2,1	-1	+1	0,78	-240,2	12,8	18,8

phE Orthowasserstoff: paralleler Kernspin,
Parawasserstoff: antiparalleler Kernspin.



Isotope: D, T und HD.

Deuterium - D (2H)

$$A_r = 2,0147$$

$$F. = -254,53 \text{ } ^\circ\text{C}; Kp. = -249,51 \text{ } ^\circ\text{C}$$

0,02% im normalen H_2 .

Tritium - T (3H)

$$A_r = 3,01699$$

$$Kp. = -248,14 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\tau_{1/2} = 12,5 \text{ a}$$

Radioaktiv.

Mischform - HD

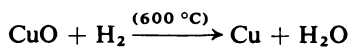
chE 1. Kettenreaktion mit Sauerstoff:



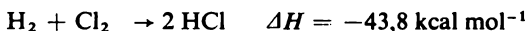
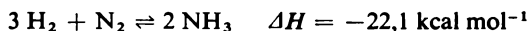
Knallgas. Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff im äquivalenten Verhältnis. Im weiteren Sinne auch Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff (bzw. Luft), das zur Explosion neigt, wenn die Entzündungstemperatur (Zündfunke) erreicht wird. Gemische mit mehr als 6 Vol.-% und weniger als 67 Vol.-% Wasserstoff sind Knallgasgemische.



2. Reaktion mit chemisch gebundenem Sauerstoff:

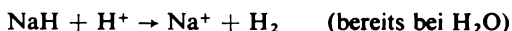


3. Reaktion mit Nichtmetallen:



4. Die Reaktion mit Bor und den Elementen der IV. bis VII. Hauptgruppe des *PSE* führt zur Bildung **leichtflüchtiger Hydride** (Borhydrid, Kohlenwasserstoffe, Siliciumwasserstoffe, Ammoniak, Phosphorwasserstoffe, Schwefelwasserstoff, Halogenwasserstoffe).

5. Die Reaktion mit den Elementen der I. und II. Hauptgruppe des *PSE* erfolgt unter Bildung **salzartiger Hydride** (z. B. LiH , CaH_2 , SrH_2 , BaH_2):



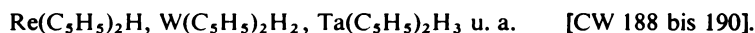
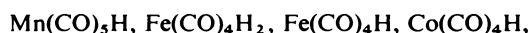
Ionenbeziehung; die Elektrolyse der in Alkalihalogensmelzen „gelösten“ Hydride ergibt Abscheidung von H_2 an der Anode.

6. Hydridokomplexe

der Hauptgruppenelemente:



der Übergangselemente:



7. Reaktion mit den Metallen der I. bis VIII. Nebengruppe des PSE

Bildung **metallartiger Hydride**: feste Stoffe mit metallischen Eigenschaften, Verbindungen oder nichtstöchiometrische feste Lösungen.

An	Spektralanalyse	BALMER-Serie
	UV-Bereich	LYMAN-Serie
	IR-Bereich	PASCHEN-, BRACKETT- und PFUND-Serie (↗ PCh)

3.2. Wasser

3.2.1. H₂O

Vk Dreiviertel der Erdoberfläche besteht aus H₂O. Es hat bedeutenden Anteil am Aufbau der Lebewesen (60 bis 70% des menschlichen Körpers, z. T. 90% bei Pflanzen).

Erscheinungsformen: bedingt durch Temperatur und Druckverhältnisse – Nebel, Wolken, Regen, Reif, Schnee, Hagel.

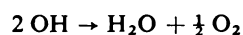
phE $\rho = 1,00000 \text{ g cm}^{-3}$ bei 4 °C (Anomalie des Wassers) [R1 62]

$F. = 0,00 \text{ °C} \triangleq 273,2 \text{ °K}$

$Kp. = 100,00 \text{ °C}$ bei 760 mm Hg (Zustandsdiagramm des Wassers, ↗ ACh 44)
[R1 62]

chE Die Bindung im Wassermolekül ist außerordentlich fest (H-Brückenbindung, Hydratation, Solvatation, Oxoniumion [T 101 u. 102]).

1. Thermische Dissoziation:

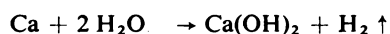
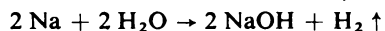


Bei 2500 °C sind

4,5% Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff sowie

5,6% Wasser in Wasserstoff und OH-Radikale zerlegt.

2. Reaktion mit unedlen Metallen, z. B. Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn und Fe:



3. Reindarstellung durch Wasseraufbereitung (Filter, Ionenaustauscher, ↗ TCh):

aqua destillata	einfache Destillation (für chemische und pharmazeutische Zwecke)
aqua bidestillata	doppelte Destillation (vielfach für medizinische Zwecke)
ultrareines Wasser	mehrfache Destillation in speziellen Apparaturen aus Quarz, Edelmetall o. ä. (für Leitfähigkeitsmessungen u. a.)

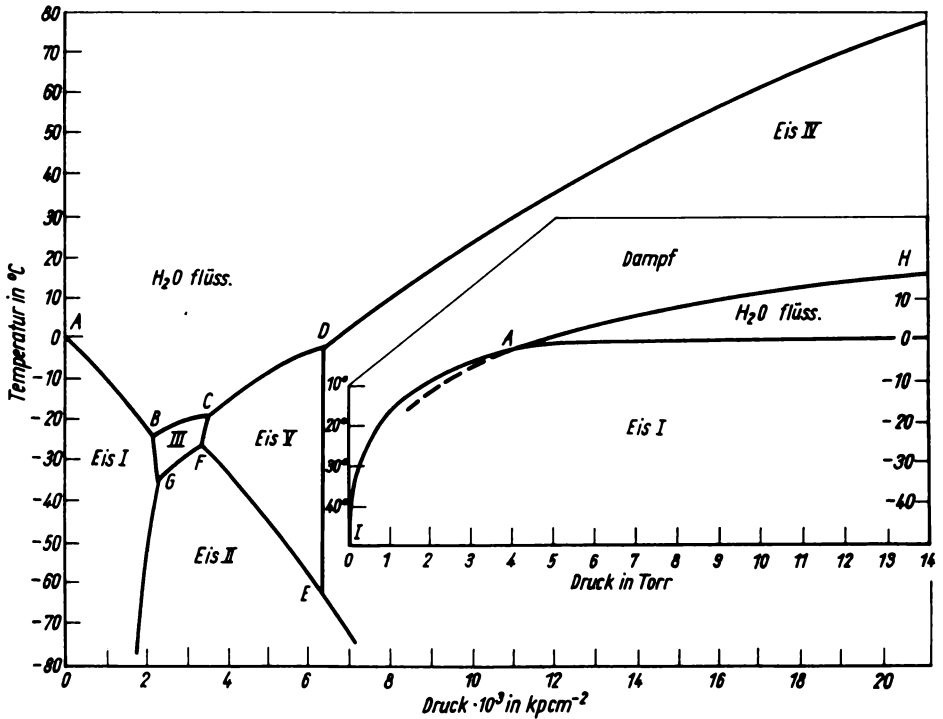


Bild 3.1. Zustandsdiagramm des Wassers [nach R 164]

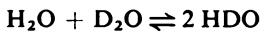
An *Qualitativ:* Blaufärbung von wasserfreiem CuSO_4 (durch Bildung des Hydrations), Gelbfärbung von $\text{K}[\text{PbJ}_3]$ -Papier (Bildung von PbJ_2).

Quantitativ: mit CaCl_2 – gravimetrisch, mit CaH_2 – gasvolumetrisch (H_2), mit CaC_2 – gasvolumetrisch (C_2H_2).

3.2.2. Schweres Wasser – D_2O

Vk In natürlichen Gewässern $\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} = 5500 : 1$.

3.2.3. Halbschweres Wasser – HDO

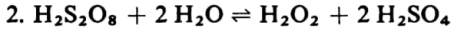
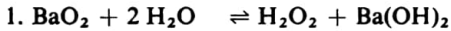


$$\frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} = 3,87$$

3.3. Wasserstoffperoxid – H_2O_2

Vk In der Natur weit verbreitet, jedoch in ganz geringen Mengen bzw. Konzentrationen (Bildung durch UV-Strahlung und elektrische Entladungen) [WNG 309].

Dst Hydrolyse seiner Derivate:

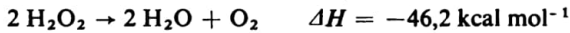


Heute fast ausschließlich Dst nach 2. aus Peroxodischwefelsäure, die durch anodische Oxydation von Schwefelsäure gewonnen wird [WNG 309 u. 310].

phE Farblose Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden kann. Sie erstarrt bei $-0,8^\circ\text{C}$ zu Kristallen.

$Kp.$ = $+157,8^\circ\text{C}$

chE 1. Zerfall unter Wärmeentwicklung:



Die Reaktion kann explosionsartig verlaufen, läßt sich jedoch durch Verwendung geeigneter Katalysatoren steuern.

2. H_2O_2 zeigt stark oxydierende Wirkung.

3. H_2O_2 weist eine schwach saure Reaktion ($pH = 6$) auf.

Vw Wäßrige Lösungen

30 bis 60%ig

für industrielle Zwecke

30%ig (Perhydrol)

in chemischen Laboratorien

3%ig

für medizinische und kosmetische Zwecke

4. Elemente der I. Hauptgruppe des PSE

4.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 4.1 (ACh 46 u. 47) dargestellt.

- | | | |
|------------|---|-----------------------------------|
| phE | 1. Relativ großes Atomvolumen, | 6. charakteristische Spektren, |
| | 2. niedrige $F.$ - und $Kp.$ -Werte, | 7. sehr weiche Metalle, |
| | 3. geringe Dichte, | 8. löslich in flüssigem Ammoniak, |
| | 4. stark elektropositiv (starke Basizität), | Aminen und Äthern. |
| | 5. niedrige Ionisierungsspannung, | |

- chE**
1. Äußerst reaktionsfähig,
 2. elektropositiv einwertig,
 3. sie fangen bei mäßigem Erhitzen an der Luft Feuer,
 4. mit Wasserstoff Bildung salzartiger Hydride (NaCl -Gitter),
 5. die Verbrennungsprodukte sind zumeist Peroxide.

Wichtige Verbindungstypen

Hydride	MH (salzartig)
Oxide	M_2O
Peroxide	M_2O_2 und MO_2 , auch Ozonide MO_3 bekannt
Hydroxide	MOH
Nitride	M_3N
Carbide	M_2C_2

Tabelle 4.1. Alkalimetalle – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		A_r 1962	EK und Gr		V_A in cm ³ /g-Atom	ρ in g cm ⁻³
3	Lithium	Li	6,939	[He] 2s	² S _{1/2}	12,99	0,534
11	Natrium	Na	22,9898	[Ne] 3s	² S _{1/2}	23,68	0,971
19	Kalium	K	39,102	[Ar] 4s	² S _{1/2}	45,4	0,862
37	Rubidium	Rb	85,47	[Kr] 5s	² S _{1/2}	55,79	1,532
55	Caesium	Cs	132,905	[Xe] 6s	² S _{1/2}	70,95	1,873 (bei 0 °C)
87	Francium	Fr	[223]	[Rn] 7s	² S _{1/2}		

Salze

Chloride	MCl
Bromide	MBr
Jodide	MJ
Chlorate	MClO ₃
Perchlorate	MClO ₄
Nitrate	MNO ₃
Nitrite	MNO ₂
Sulfate	M ₂ SO ₄
Sulfite	M ₂ SO ₃
Phosphate	M ₃ PO ₄ , M ₂ HPO ₄ , MH ₂ PO ₄
usw.	

Doppelsalze, z. B. Na₂SO₄ · 3 K₂SO₄ (Glaserit).
Schwerlösliche Salze der Alkalimetalle sind selten.

An ↗ bei den einzelnen Elementen.

4.2. Lithium und seine Verbindungen**4.2.1. Lithium – Li**


Gs 1817 wurde Lithium von ARFEVEDSON im Petalit – später im Spodumen und Lepidolith – entdeckt und 1855 von BUNSEN und MATHIESSEN durch Elektrolyse als freies Metall dargestellt. Es ist nach seinem Vorkommen in Steinen (griech. *lithos*) benannt worden.

Vk Begleiter der natürlichen Na- und K-Vorkommen:

Spodumen	LiAl[Si ₂ O ₆]	häufigstes, wichtigstes Mineral
Amblygonit	LiAl[PO ₄](F/OH)	
Triphylin	(Li, Na) (Fe, Mn) [PO ₄]	
Lepidolith	KLi ₂ Al[Si ₄ O ₁₀](F, OH) ₂	Lithionglimmer
Petalit	(Li, Na)Al[Si ₄ O ₁₀]	
Kryolithionit	Na ₃ Li ₃ [AlF ₆] ₂	lithiumreichstes Mineral

Li findet sich auch in Mineralquellen, Grubenwässern, Salinen und im Meerwasser sowie als Spurenelement im Ackerboden.

Dst Die Schmelzflußelektrolyse (Gemisch gleicher, reiner Teile von LiCl u. KCl) ergibt ein Li mit bis zu 5,5% Verunreinigungen.
Reinstes Li: Schmelzflußelektrolyse mit einem Gemisch von 85 bis 90% LiBr und 15 bis 10% LiCl).

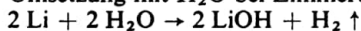
<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>EN</i>	<i>OxZ</i>	<i>r_A</i> in Å	Normal- potential in V	Ionisierungs- potential in eV	Basischer Charakter M(OH)
180,5	1317	1,0	+1	1,56	-3,02	5,390	
97,82	890	0,9	+1	1,91	-2,71	5,138	
63,2	753,8	0,8	+1	2,36	-2,92	4,339	
38,7	701	0,8	+1	2,53	-2,92	4,176	
28,64	685	0,7	+1	2,74	-2,92	3,893	

phE / Tab. 4.1.

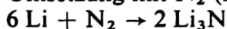
chE 1. Li ähnelt dem Element Ca (Schrägbeziehung im *PSE*).

2. Li verbrennt zu Li₂O.

3. Umsetzung mit H₂O bei Zimmertemperatur:



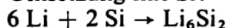
4. Umsetzung mit N₂ (langsam bereits bei Zimmertemperatur):



5. Carbiddbildung durch Umsetzung mit C oder C₂H₂:



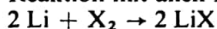
6. Umsetzung mit Si:



7. Geschmolzenes Li greift Silicate an (also auch Glas- und Keramikgefäße).

8. $2 \text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{LiH}$

9. Reaktion mit allen Halogenen:



10. Li reagiert mit Alkoholen zu Alkoholat.

11. Lithiumorganische Verbindungen [CW 225].

An *Qualitativ*: spektralanalytischer Nachweis, mikrochemisch als Hexamethylentetraminlithiumhexacyanoferrat(II) und -(III).

Quantitativ: Fällungen als Li₃PO₄ · ½ H₂O und als LiH(AlO₂)₂ · 5 H₂O.

4.2.2. Verbindungen des Lithiums

Lithiumhydrid – LiH

Dst $2 \text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{LiH}$

phE *F.* = 680 °C

Vw Hydrierungsmittel, Ausgangsstoff zur Herstellung von AlH₃ über LiAlH₄.

Lithiumoxid – Li₂O

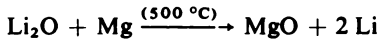
Dst $2 \text{Li} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \quad \Delta H = -142,4 \text{ kcal mol}^{-1}$

Li₂O₂ (Peroxid) entsteht hierbei nur in geringem Maße (im Gegensatz zu den übrigen Alkalimetallen).

Reinstes Li₂O wird beim Erhitzen und Glühen von LiOH, Li₂CO₃ und LiNO₃ bei 800 °C erhalten.

phE $\rho = 2,013 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = >1700 \text{ }^\circ\text{C}$

chE Li_2O ist durch Mg und Al reduzierbar:



Lithiumhydroxid – LiOH

Dst $2 \text{Li} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{LiOH} + \text{H}_2 \uparrow$

phE $\rho = 1,43 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 445 \text{ }^\circ\text{C}$ ($> 600 \text{ }^\circ\text{C}$ Zersetzung)
 $\text{Lsl} = 12,7 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

chE Kristallisiert als Monohydrat; hygroskopisch, jedoch schwächer als die übrigen Alkali-hydroxide.

Lithiumhalogenide – LiF , LiCl , LiBr und LiJ

phE Tabelle 4.2. Physikalische Eigenschaften und Verwendung der Lithiumhalogenide

Formel	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	ρ in g cm^{-3}	Lsl in H_2O in % bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$	Hydrate (Moleküle H_2O) ¹⁾	Vw
LiF	870	1681	2,295	0,148		Bestandteil von Schweiß- mitteln
LiCl	614	1382	2,068	45	1 2 3	Trockenmittel, Pyro- technik (Rotfeuer)
LiBr	547	1265	3,464	61,5	1 2 3	Medizin, Trockenmittel in Klimaahlagen
LiJ	446	1190	3,94	62,3	1 2 3	Photographie und Medizin

¹⁾ stabil bei Zimmertemperatur

Lithiumcarbonat – Li_2CO_3

phE $\rho = 2,111 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 618 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 1,33 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ (Hydrogencarbonat ist dagegen leicht löslich in H_2O .)

Lithiumphosphat – $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

phE $\rho = 1,645 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 100 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 0,0378 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$

Lithiumorganische Verbindungen

Vw Zum Beispiel hat $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ [CW 225] große Bedeutung in der präparativen organischen Chemie.

4.3. Natrium und seine Verbindungen

4.3.1. Natrium – Na

Gs Im Altertum waren Soda und Pottasche bekannt. Sie wurden in Ägypten zur Mumifizierung verwendet sowie von ARISTOTELES, DIOSKURIDES (Griechenland) und PLINIUS (Rom) erwähnt. Auch bei den arabischen Alchimisten und GEBER waren sie bekannt. 1807 gewann DAVY durch Schmelzflußelektrolyse von NaOH das Metall. 1808 wurde es von GAY-LUSSAC und THÉNARD durch Glühen des Oxids mit Eisenspänen und Kohle hergestellt.

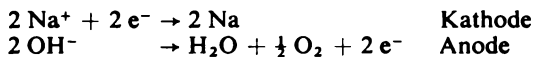
Vk Häufigstes Alkalimetall; größte Menge im Meerwasser, große Lager als Steinsalz (z. B. Staßfurt, Halle, Thüringen, VR Polen usw.).

In vielen Doppelsalzen vertreten, z. B.:

Glaserit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$
Astrakanit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Natronfeldspat (Albit)	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Außerdem Vorkommen als Kryolith $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

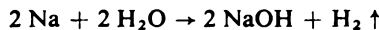
Dst Schmelzflußelektrolyse:



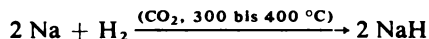
Ausgangsprodukte: NaOH (CASTNER-Zelle, 330 °C),
NaCl (DOWNS-Zelle, 650 °C),
(↗ TCh).

phE ↗ Tab. 4.1.

- chE**
1. Na ist ein typisches Alkalimetall.
 2. Na verbrennt zu Na_2O_2 (in ganz geringen Mengen entsteht Na_2O).
 3. Heftige Umsetzung mit H_2O bei Zimmertemperatur:



4. Umsetzung mit H_2 :



An *Qualitativ*: spektralanalytischer Nachweis (sehr empfindlich); Fällung (auch mikrochemisch) als $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
Quantitativ: Nach Abtrennung von K (durch Perchlorsäure) Überführung in Chlorid oder Sulfat.

Vw Reduktionsmittel, Legierungsbestandteil (Na-K-Legierung, bei 77,2% K eutektische Lösung), flüssig als Kühlmittel für Kernreaktoren.

4.3.2. Verbindungen des Natriums

Natriumoxide – Na_2O , Na_2O_2 und NaO_2

Natriumoxid – Na_2O

Dst $2 \text{Na} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \quad \Delta H = -99,4 \text{ kcal mol}^{-1}$
 $\text{NaOH} + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$ (Zusammenschmelzen)

Natriumperoxid – Na_2O_2

Dst $2 \text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \quad \Delta H = -124,04 \text{ kcal mol}^{-1}$
 Technisch wird es durch Verbrennen von Na gewonnen.

phE Schwach gelb gefärbt; hydrolysiert in H_2O praktisch vollständig:

chE $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$

Natriumhyperoxid – NaO_2

Dst $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{(500 \text{ }^\circ\text{C}, 300 \text{ at})} 2 \text{NaO}_2$

phE Paramagnetische Eigenschaften (O_2 -Gruppe ist im Kristallgitter vom NaCl-Typ an die Plätze der Cl^- -Ionen getreten).

chE Hydrolysiert in H_2O :
 $2 \text{NaO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$

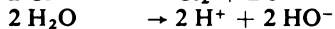
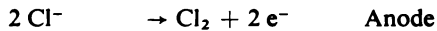
Natriumhydroxid – NaOH

Dst 1. $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$

2. Caustifizierung der Soda:



3. Elektrolyse von NaCl-Lösung:



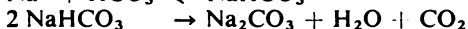
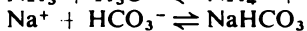
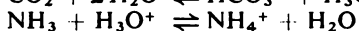
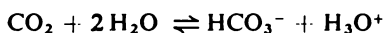
* Quecksilber-, Diaphragma- und Glockenverfahren, TCh.

phE $\rho = 2,13 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 321,8 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Kp. = 1390 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 109 \text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 20 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 342 \text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 100 \text{ }^\circ\text{C}$

chE Starke Base, verseift Fette, wäßrige Lösung – Natronlauge.

Natriumcarbonat – Na_2CO_3

Dst SOLVAY-Verfahren:



Früher LEBLANC-Verfahren [T 429].

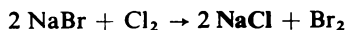
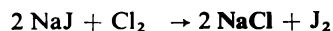
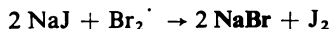
phE $\rho = 2,533 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 853 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 7,1 \text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 45,5 \text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 100 \text{ }^\circ\text{C}$

chE Kristallsoda – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, auch Mono- und Heptahydrat bekannt [T 432].

Natriumhalogenide – NaF, NaCl, NaBr und NaJ

Dst 1. Synthese aus den Elementen,

2. durch Verdrängungsreaktion:



phE Tabelle 4.3. Physikalische Eigenschaften und Verwendung der Natriumhalogenide

Formel	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	ρ in g cm^{-3}	Lsl in H_2O in % bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$	Hydrate (Moleküle H_2O)	Vw
NaF	905	1704	2,79	4	0	Holzschutz, Desinfektion, Trinkwasser
NaCl	801	1465	2,163	26,5	0	Speisesalz, Konservierung, Technik
NaBr	746,8	1393	3,202	47,5	0 1 2	Photographie, Medizin
NaJ	661	1300	3,665	64	0 2 5	Photographie, Medizin

Natriumsulfat – Na_2SO_4

Gs GLAUBER erhielt 1658 Na_2SO_4 durch Umsetzung von H_2SO_4 mit NaCl.

Dst 1. $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \uparrow$
 $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl} \xrightarrow{800 \text{ }^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \uparrow$
 (Berliner- und Mannheimer-Salzsäureverfahren)

2. $\text{MgSO}_4 + 2 \text{ NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$

3. $2 \text{ NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 (HARGREAVES-Verfahren)

phE $\rho = 2,698 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 884 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 4,5 \text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 33,1 \text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 35 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 29,8 \text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 100 \text{ }^\circ\text{C}$

chE Kristallisiert als Dekahydrat – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (GLAUBER-Salz).

Natriumnitrat – NaNO_3

Vk Chile, große Lager (Chilesalpeter).

Dst $2 \text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

phE $\rho = 2,257 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 331 \text{ }^\circ\text{C}$, $Zp.$ bei $380 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 73 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 175,5 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$

chE Einsatz als Oxydationsmittel.

Natriumnitrit – NaNO_2

Dst 1. $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} \rightarrow \text{PbO} + \text{NaNO}_2$
 2. $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

phE $\rho = 2,168 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 271 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 81,5 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$

chE $2 \text{KMnO}_4 + 5 \text{NaNO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 5 \text{NaNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + 2 \text{N}_2 \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Vw Zur Diazotierung (\nearrow OCh 15.2.3.), in Kältemischungen.

Natriumhydrogencarbonat – NaHCO_3

Dst 1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHCO}_3$
 2. SOLVAY-Verfahren, \nearrow Na_2CO_3 -Dst.

phE $\rho = 2,16 \text{ g cm}^{-3}$

chE $2 \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 Im feuchten Zustand verläuft die Reaktion bereits bei Zimmertemperatur, trocken $>300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Natriumphosphate – Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4

Dst 1. Umsetzung von Na_2CO_3 mit H_3PO_4 ,
 2. Neutralisation von NaOH mit H_3PO_4 .

phE Tabelle 4.4. Physikalische Eigenschaften der Natriumphosphate

Formel	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Zp.$ in $^\circ\text{C}$	ρ in g cm^{-3}	Lsl in H_2O in % bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$	Hydrate (Moleküle H_2O)
Na_3PO_4		73,4	1,62	10,1	12
Na_2HPO_4	40		1,6789 ¹⁾ 1,52 ²⁾	7,1	7 12
NaH_2PO_4		200	2,040	46	1

¹⁾ Wert für $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

²⁾ Wert für $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Vw Rostschutzmittel, Enthärtung von Wasser, Glasherstellung, Zusatz zu Futterkalk, Reinigungsmittel für Metalloberflächen (Löten und Schweißen).

Natriumtetraphenylboranat – $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Vw Nachweisreagens für K^+ , Rb^+ , Cs^+ - und NH_4^+ -Ionen.

Natriumorganische Verbindungen

Zum Beispiel:



4.4. Kalium und seine Verbindungen

4.4.1. Kalium – K

Gs Pottasche (Kaliumcarbonat) war bereits im Altertum bekannt (✓ Na). Das Metall wurde 1807 von DAVY durch Schmelzflußelektrolyse von KOH hergestellt. LIEBIG wies Mitte des 19. Jh. auf die Bedeutung der Kalisalze für die Pflanze und die Pflanzenernährung hin.

Vk Hauptsächlich in **Silicatverbindungen**:

Orthoklas	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	Kalifeldspat
Muskovit	$\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	Kaliglimmer
Leuzit	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	

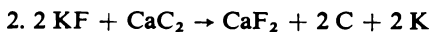
Natronorthoklas: Mischkristalle aus Kalifeldspat und Natronfeldspat.

Außerdem in Salzlagerstätten (z. B. Staßfurt, Uralgebiet bei Solikamsk, Klodawa / VR Polen usw.), im Meereswasser (Gehalt von 0,04 %), im Ackerboden (Kalisalze werden festgehalten).

Rohstoffe für die Gewinnung reiner Kalisalze:

Sylvin	KCl
Sylvinit	(K, Na) Cl
Carnallit	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Kainit	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Dst 1. Schmelzflußelektrolyse, ✓ Na, Dst.



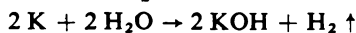
phE ✓ Tab. 4.1. und Na.

Schwach radioaktiv (^{40}K), dampfförmig – blau.

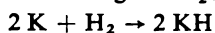
chE 1. K ist ein typisches Alkalimetall.

2. K verbrennt zu KO_2 mit geringem Anteil an K_2O_2 .

3. Umsetzung mit Wasser bei Zimmertemperatur sehr heftig, unter Entzündung des entstehenden H_2 :



4. Umsetzung mit H_2 :



5. K löst sich in flüssigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe und verbindet sich im geschmolzenen Zustand mit gasförmigem Ammoniak zu KNH_2 .

6. Mit Alkoholen erfolgt Alkoholatbildung, \nearrow Li.

7. K reagiert heftig mit den Halogenen.

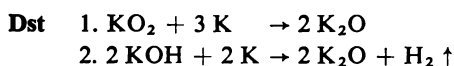
An *Qualitativ*: spektralanalytischer Nachweis, Fällung (auch mikrochemisch).

Quantitativ: Bestimmung als KClO_4 , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ u. a. gravimetrisch.

4.4.2. Verbindungen des Kaliums

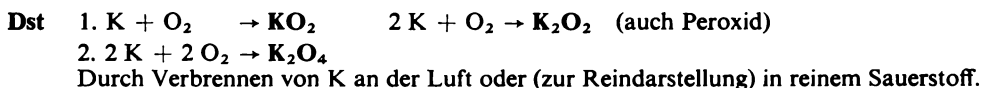
Kaliumoxide – K_2O , K_2O_2 , KO_2 und KO_3

Kaliumoxid – K_2O

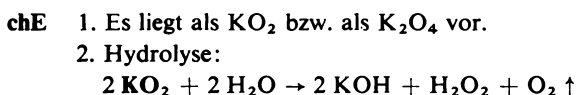


phE $\rho = 2,32 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$
Gelblich-weiß.

Kaliumperoxid (Kaliumdioxid, Kaliumhyperoxid) – KO_2 , K_2O_4 , K_2O_2



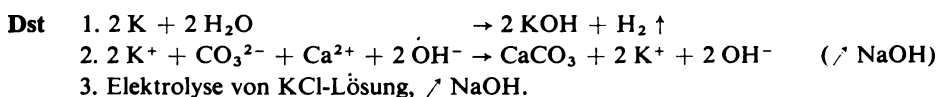
phE $F. = 380 \text{ }^\circ\text{C}$
Orangegelbes Pulver.



Kaliumozonid – KO_3

Dst Einwirkung von Ozon auf Kaliumhydroxid.

Kaliumhydroxid – KOH

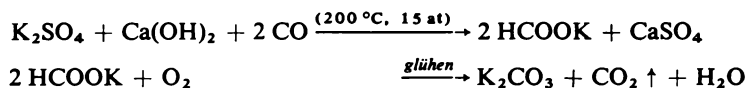


phE $\rho = 2,044 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 360 \text{ }^\circ\text{C}$, $Kp. = 1327 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 95,3 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{Lsl} = 178 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$
In Methanol und Äthanol leicht löslich.

chE Mono-, Di- und Tetrahydrat sind bekannt, das Dihydrat ($\text{KOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ist beständig; starke Base, verseift Fette (Schmierseifen).

Kaliumcarbonat – K_2CO_3

- Dst** 1. $2 KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$
 2. Das ENGEL-PRECHT-Verfahren verläuft analog dem SOLVAY-Verfahren.
 3. Formiat-Pottasche-Verfahren:



- phE** $\rho = 2,428\text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 894\text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 107,3\text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 0\text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 156\text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 100\text{ }^\circ\text{C}$

chE Von den Hydraten ist das Dihydrat bei Zimmertemperatur best\u00e4ndig – $K_2CO_3 \cdot 2 H_2O$.

Kaliumhalogenide – KF, KCl, KBr und KJ

- Dst** 1. Synthese aus den Elementen,
 2. durch Verdr\u00e4ngungsreaktion.

phE Tabelle 4.5. Physikalische Eigenschaften und Verwendung der Kaliumhalogenide

Formel	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	ρ in g cm^{-3}	Lsl in H_2O in % bei $20\text{ }^\circ\text{C}$	Vw
KF	857	1503	2,49	48,5	Glasindustrie, Holzkonservierung
KCl	770	1407	1,984	25,5	D\u00fcngemittel, Rohstoff f\u00fcr KOH und K_2CO_3
KBr	728	1380	2,75	39,4	Photographie, Medizin
KJ	683	1324	3,13	59	Analytik, Photographie, Rohstoff f\u00fcr J-Verbindungen

chE Vom KF ist auch das Dihydrat $KF \cdot 2 H_2O$ bekannt (kristallisiert aus der w\u00e4\u00dfrigen L\u00f6sung durch Zusatz von Alkohol).

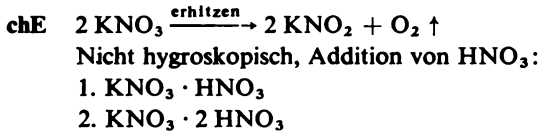
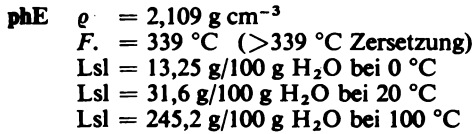
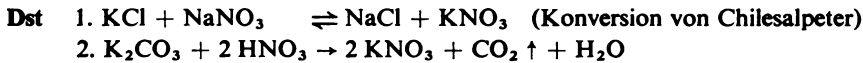
Kaliumsulfat – K_2SO_4

- Dst** Umsetzung von KCl mit $MgSO_4$ in zwei Stufen:
 $2 KCl + 2 MgSO_4 \rightarrow K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + MgCl_2$
 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 2 KCl \rightleftharpoons 2 K_2SO_4 + MgCl_2$

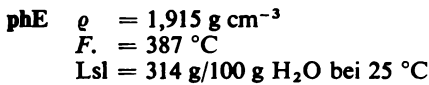
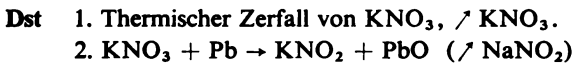
- phE** $\rho = 2,662\text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1096\text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 11,15\text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 20\text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 24,10\text{ g/100 g H}_2\text{O bei } 100\text{ }^\circ\text{C}$

chE K_2SO_4 ist nur als wasserfreies Salz bekannt.

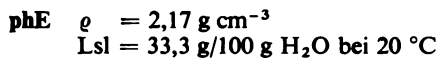
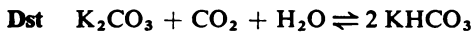
Vw Wertvoller feink\u00f6rniger und unbegrenzt lagerf\u00e4higer Kalid\u00fcnger.

Kaliumnitrat – KNO_3 

Vw Schwarzpulver, Pyrotechnik, Keramik- und Glasherstellung, Färberei, in Düngemitteln, Bestandteil von Kältemischungen.

Kaliumnitrit – KNO_2 

Vw Zum Diazotieren (\nearrow OCh 15.2.3.), Photographie.

Kaliumhydrogencarbonat – KHCO_3 

chE Es zerfällt merklich, ab $80 \text{ }^\circ\text{C}$ feucht, $>110 \text{ }^\circ\text{C}$ fest, trocken.

4.5. Rubidium und seine Verbindungen

4.5.1. Rubidium – Rb

Gs Im Jahre 1860 wurde Rubidium von BUNSEN und KIRCHHOFF spektralanalytisch im Mineralwasser (\nearrow Cs) entdeckt.

Vk Ständiger Begleiter des Kaliums und anderer Alkalimetalle (Carnallit 0,02% Rb, Lepidolith bis zu 5% Rb).



3. $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{Zr} \xrightarrow{\text{Hochvakuum, } 500 \text{ }^\circ\text{C}} 2 \text{Rb} + 2 \text{ZrO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
 Verfahren zur Herstellung der metallischen Beläge von Photozellen, Rb destilliert dabei ab.

phE / Tab. 4.1.

chE 1. Rb ist ein typisches Alkalimetall,
 2. es entzündet sich mit O_2 unter Bildung von RbO_2 .

An *Qualitativ*: spektralanalytischer Nachweis; mikrochemisch, / quantitative An.

Quantitativ: als Rubidium-Silber-Gold-Chlorid, Rubidiumhexacyanoferrat(III) · 2 Blei(II)-acetat und als $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ gravimetrisch.

4.5.2. Verbindungen des Rubidiums

Die Verbindungen sind denen des Na und K ähnlich. Rb ist in seinen Verbindungen eine wertig positiv. Die Verbindungen sind meist farblos und leicht löslich in H_2O .

1. **Oxid**: Rb_2O , Rb_2O_2 und RbO_2 ;
2. **Hydroxid**: $\text{Rb}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{RbOH}$ (sehr starke Base);
3. **Carbonat**: Rb_2CO_3 – löst sich unter Wärmeentwicklung im Wasser;
4. **Sulfat**: Rb_2SO_4 ;
5. $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, RbClO_4 und $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$.

4.6. Caesium und seine Verbindungen

4.6.1. Caesium – Cs

Gs Im Jahre 1860 ist von BUNSEN und KIRCHHOFF Caesium spektralanalytisch im Mineralwasser (/Rb) entdeckt worden. 1882 wurde es von SETTERBERG durch Schmelzflußelektrolyse als Metall dargestellt.

Vk In ganz geringen Mengen als Begleiter anderer Alkalimetalle und in Mineralquellen, Carnallit und Lepidolith, Polluzit (Pollux) $\text{Cs}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ (wichtiges Caesium-mineral).

Dst 1. Reduktion mit Mg (/ Rb),
 2. Reduktion mit Ca im Vakuum,
 3. Zersetzung von $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit Zr im Hochvakuum (/ Rb).

phE / Tab. 4.1.
 Goldgelb, hohe elektrische Leitfähigkeit.

chE 1. Cs ist ein typisches Alkalimetall, dem K ähnlich;
 2. bei Sauerstoffzutritt sofortige Entzündung unter Bildung von CsO_2 .

An *Qualitativ*: spektralanalytischer Nachweis; mikrochemisch, / quantitative An.

Quantitativ: als $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{J}_9$, $\text{Cs}[\text{PbJ}_3]$, $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ und als $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ gravimetrisch.

4.6.2. Verbindungen des Caesiums

Die Verbindungen sind denen des K sehr ähnlich und meist farblos sowie leicht löslich in H_2O .

1. **Oxide** sind Cs_2O , Cs_2O_2 , Cs_2O_3 und CsO_2 .
2. **Hydroxid** (stärkste bekannte Base):

$$\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{CsOH} + \text{BaSO}_4 \downarrow$$
3. **Hydrid**: CsH ist nicht sehr beständig.
4. **Carbonat**: Cs_2CO_3 löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser.
5. **Chlorid**: CsCl wirkt giftig.
6. **Nitrat**: CsNO_3 ist mit KNO_3 isomorph.
7. **Alaun**: $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dient zum Al-Nachweis.
8. Cs_2SO_4 , CsHCO_3 und $\text{CsH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$.

4.7. Francium und seine Verbindungen

4.7.1. Francium – Fr

Gs Francium wurde 1939 von der französischen Forscherin M. PEREY in der Natur als Spaltprodukt der Actiniumzerfallsreihe entdeckt.

Vk Fr tritt als Actiniumzerfallsprodukt auf.

Dst 1. Produkt verschiedener Zerfallsreihen,
2. Beschuß von Radium mit Neutronen.

phE ↗ Tab. 4.1.

Radioaktives Element.

Isotope	Halbwertszeit in s
211	120 ... 300
212	1158
213 214 215 216 217 218 219	0,02
220	27,5
221	288
222	888
223	1320
224 225 226	-

Tabelle 4.6. Halbwertszeiten der Isotope des Franciums

chE Fr ist ein Alkalimetall.

4.7.2. Verbindungen des Franciums

1. Wenig bekannt,
2. FrClO_4 und $\text{Fr}_2[\text{PtCl}_6]$ wurden nachgewiesen (schwerlösliche Verbindungen).

5. Elemente der II. Hauptgruppe des PSE

5.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 5.1 (ACh 60 u. 61) dargestellt.

phE Im Vergleich zu den Alkalimetallen:

1. geringere Atomvolumina;
2. höhere F - und Kp -Werte;
3. höhere Ionisierungsspannungen;
4. größere Dichte;
5. nicht ganz so weich;
6. löslich in flüssigem Ammoniak, jedoch geringer als die Alkalimetalle;
7. nicht ganz so stark elektropositiv;
8. charakteristische Spektren [T 449].

Tabelle 5.2. Löslichkeit einiger wichtiger Verbindungen der Erdalkalimetalle in Wasser

Z		Lsl in % bei 20 °C (OH) ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	J ₂	SO ₄	CO ₃	NO ₃	Lsl in g/100 ml bei 18 °C C ₂ O ₄
4	Be	0,6 · 10 ⁻⁶	ll	ll	ll	ll	28		52	
12	Mg	0,009	9 · 10 ⁻³	35,2	50,5	59,7	25,8	0,094	41,5	0,03
20	Ca	0,17	ul	ll	59	67	0,199	1,5 · 10 ⁻³	56	0,0006
38	Sr	0,9	12 · 10 ⁻³	34,5	50	64,2	13 · 10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻³	41	0,006
56	Ba	3,9	0,15	26	49,8	66,5	2,5 · 10 ⁻⁴	1,72 · 10 ⁻³	8	0,0088
88	Ra			19,6	41,5		1,4 · 10 ⁻⁴		11,4	

t in °C	p in Torr MgCO ₃	CaCO ₃	BaCO ₃
400	0,1		
450	6,8		
490	59,0		
500	100	0,1	
540	747	0,3	
624		4,95	
700		22,2	
800		201,3	
883		763	
900		793	0,2
1000		2942	2,7
1200		21 800	92
1300			382
1350			735

Tabelle 5.3. Dissoziationsdrucke der Carbonate von Mg, Ca und Ba in Abhängigkeit von der Temperatur

- chE**
1. Sie sind sehr reaktionsfähige Metalle.
 2. Sie treten elektropositiv **zweiwertig** auf.
 3. Reaktion mit Wasser bei Zimmertemperatur (Ausnahme Be):



Tabelle 5.1. Erdalkalimetalle – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		A_{r1962}	EK und Gr	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	
4	Beryllium	Be	9,012	[He] $2s^2$	$1S_0$	4,85	1,86
12	Magnesium	Mg	24,312	[Ne] $3s^2$	$1S_0$	13,96	1,741
20	Calcium	Ca	40,08	[Ar] $4s^2$	$1S_0$	26,03	1,540
38	Strontium	Sr	87,62	[Kr] $5s^2$	$1S_0$	32,82	2,67
56	Barium	Ba	137,34	[Xe] $6s^2$	$1S_0$	38,04	3,61
88	Radium	Ra	226,05	[Rn] $7s^2$	$1S_0$		≈ 6

4. Sie zeigen große Affinität zum Sauerstoff (Reduktionsmittel).
5. Mit Wasserstoff bilden sich salzartige Hydride (mit Ausnahme von Beryllium- und Magnesiumhydrid), die sich durch kovalente Bindungen auszeichnen ($\nearrow \text{AlH}_3$).
6. Die Neigung, Peroxide zu bilden, ist geringer als bei den Alkalimetallen.
7. Be besitzt starke Neigung zur Bildung kovalenter Bindungen.

Wichtige Verbindungstypen

Hydride	MH_2	Carbide	MC_2
Oxide	MO	Halogenide	MX_2
Peroxide	MO_2 und MO_4	Sulfate	MSO_4
Hydroxide	M(OH)_2	Carbonate	MCO_3
Nitride	M_3N_2	Nitrate	$\text{M(NO}_3)_2$

(Wie aus Tab. 5.2 bereits ersichtlich, nehmen die Fluoride bei den Erdalkali-Halogen-Verbindungen eine gewisse Sonderstellung ein.)

5.2. Beryllium und seine Verbindungen

5.2.1. Beryllium – Be

Gs Beryllium wurde 1793 von VAUQUELIN in seinen Verbindungen entdeckt und 1828 von WÖHLER als Metall dargestellt.

Vk In Mineralen, die nicht sehr verbreitet sind:

Beryll	$3 \text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 = \text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	häufiges Be-Mineral
Phenakit	$\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$	
Chrysoberyll	Al_2BeO_4	
Euklas	$\text{BeAl}[\text{SiO}_4](\text{OH})$	sehr selten
Gadolinit	$\text{Be}_2\text{Y}_2\text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_{10}]$	

Edelsteine

Smaragd und Aquamarin	Varietät des Beryll
Alexandrit	Varietät des Chrysoberyll
Euklas	
Phenakit	

<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>EN</i>	<i>OxZ</i>	<i>r_A</i> in Å	Normal- potential in V	Ioni- sierungs- potential in eV	Basischer Charakter M(OH) ₂
1283	2970	1,5	+2	1,13	-1,73	9,32	18,21
649,5	1120	1,2	+2	1,60	-2,54	7,644	15,03
850	1487	1,0	+2	1,90	-2,83	6,111	11,87
770	1367	1,0	+2	2,13	-2,87	5,692	10,98
710	1637	0,9	+2	2,25	-2,92	5,21	9,95
≈ 700	1140	0,9	+2			5,28	10,10



- Dst** 1. Schmelzflußelektrolyse von Fluoroberyllaten (z. B. Na[BeF₃]),
2. Reduktion von BeF₂ mit Mg.

phE / Tab. 5.1.

Stahlgraues, sehr hartes Metall, bei Rotglut dehnbar, bei geringer Dichte hohe mechanische Festigkeit.

- chE** 1. Be ist an trockener Luft beständig,
2. wird es von Wasser nicht angegriffen (Oxidhaut),
3. löst es sich lebhaft in nichtoxydierenden Säuren,
4. löst es sich nicht in kalten oxydierenden Säuren (HNO₃),
5. löst es sich in wäßrigen Alkalien (BeO reagiert amphoter),
6. ist es in seinen Eigenschaften dem Al ähnlich.

An *Qualitativ:* mit Chinalizarin; mikrochemisch als Acetylacetonat, Hexammincobalt(III)-carbonatberyllat und als Kalium-Beryllium-oxalat.

Quantitativ: meist gravimetrisch als Be(OH)₂ – BeO.

5.2.2. Verbindungen des Berylliums

Berylliumhydrid – BeH₂

- Dst** 1. $\text{Be}(\text{CH}_3)_2 + 2 \text{BH}_3 \rightarrow \text{BeH}_2 + 2 \text{BH}_2(\text{CH}_3)$
2. $3 \text{BeCl}_2 + 2 \text{AlH}_3 \rightarrow 3 \text{BeH}_2 + 2 \text{AlCl}_3$

Bei beiden Reaktionen bilden sich Zwischenverbindungen.

phE Es liegt als feste weiße Substanz vor.

chE Empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, reagiert heftig mit HCl.

Berylliumoxid – BeO

- Dst** 1. $2 \text{Be} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BeO} \quad \Delta H = -146,0 \text{ kcal mol}^{-1}$
2. $\text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$

phE $\rho = 3,025 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 2550 \text{ °C}$

Weißes lockeres Pulver, gute Wärmeleitfähigkeit.

- chE** 1. Im geglühten Zustand ist BeO schwer löslich in Säuren,
2. wird es durch Alkalimetalle nicht reduziert,
3. BeO ist stark giftig.

Vw Substanz für Weltraumraketenköpfe [T 452].

Berylliumhydroxid – Be(OH)₂

phE $\rho = 1,924 \text{ g cm}^{-3}$
 $Zp. > 300 \text{ }^\circ\text{C}$

Weißes amorphes Pulver.

- chE** 1. $\text{Be(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
2. $\text{Be(OH)}_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Be(OH)}_4]^{2-}$
3. Frisch gefällt ist Be(OH)₂ in Ammoniumcarbonat löslich.

Berylliumcarbid – Be₂C

Dst $2 \text{BeO} + 3 \text{C} \rightarrow \text{Be}_2\text{C} + 2 \text{CO}$

phE Hochschmelzende Substanz; unterscheidet sich von den Carbiden des Ca, Sr und Ba der Struktur MC₂.

chE $\text{Be}_2\text{C} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 \uparrow + 2 \text{Be(OH)}_2$

Berylliumnitrid – Be₃N₂

Dst $3 \text{Be} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Be}_3\text{N}_2$ (Bildung aus den Elementen)

Berylliumfluorid – BeF₂

chE BeF₂ bildet mit den Alkalifluoriden Komplexsalze vom Typ Me[BeF₃] und Me₂[BeF₄].

Berylliumchlorid – BeCl₂

chE BeCl₂ bildet ein Tetrahydrat BeCl₂ · 4 H₂O und wird wasserfrei durch Erhitzen von Berylliummetall im trockenen Chlor- bzw. Chlorwasserstoffstrom hergestellt.

Berylliumsulfat – BeSO₄

- chE** 1. Es bildet ein Tetrahydrat BeSO₄ · 4 H₂O (daneben sind Di- und Hexahydrat bekannt).
2. Mit Alkalisulfaten ergeben sich Doppelsalze, z. B. K₂Be(SO₄)₂ · 2 H₂O.
3. $\text{BeSO}_4 \xrightarrow{\text{erhitzen}} \text{BeO} + \text{SO}_3$

Berylliumcarbonat – BeCO₃

chE Als Tetrahydrat ist es sehr unbeständig und gibt bei 100 °C das gesamte H₂O, >100 °C CO₂ ab.

5.3. Magnesium und seine Verbindungen

5.3.1. Magnesium – Mg

Gs Magnesiumoxid ist als Bittererde Anfang des 18. Jh., Magnesiumsulfat als Bittersalz bereits Anfang des 17. Jh. bekannt geworden und wurde zuerst in England als Heilmittel verwendet. 1808 stellte DAVY durch Schmelzflußelektrolyse das Metall dar.

Vk Die Verbindungen sind in der Natur weit verbreitet.

Salze und Doppelsalze in Kalisalzlagern:

Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Carnallit	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Kainit	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Schönit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Carbonate in Form des **Doppelcarbonats**

Dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

und des einfachen **Carbonats**

Magnesit MgCO_3 in großen Lagern.

Silicate

Olivin	$(\text{Mg, Fe})_2[\text{SiO}_4]$
Serpentin	$3 \text{MgO} \cdot 3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Asbest	$3 \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Talk, Meerschaum, Enstatit; wichtiger Bestandteil des Chlorophylls.

Dst 1. Die Schmelzflußelektrolyse von MgCl_2 erfolgt im Gemisch mit NaCl und CaCl_2 .

2. $\text{MgO} + \text{C} \xrightarrow{(2000 \text{ }^\circ\text{C})} \text{Mg} + \text{CO} \uparrow$ (elektrischer Ofen)

Mg entweicht dampfförmig und kondensiert in kalter Wasserstoffatmosphäre (carbothermisches Verfahren).

phE / Tab. 5.1.

Silberglänzendes Metall, mittlere Härte; läßt sich hämmern, gießen und auswalzen.

chE 1. An der Luft ist Mg beständig (Oxidhaut).

2. $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MgO} \quad \Delta H = -143,7 \text{ kcal mol}^{-1}$
Es verbrennt mit blendend weißem Licht.

3. Mg ist ein kräftiges Reduktionsmittel.

4. Mg wird vom kalten Wasser langsam angegriffen.

5. Mg wird in Säuren leicht, in Alkalien kaum angegriffen.

6. $\text{RX} + \text{Mg} \rightarrow \text{RMgX}$ (X = Halogen, R = organischer Rest)

GRIGNARD-Verbindung

Vw Leichtmetall, Bestandteil von Legierungen (Elektron, Magnalium) [T 455], für organische Synthesen (Grignardierungen, / OCh 10.3.).

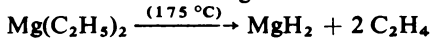
An *Qualitativ*: als $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ (auch mikrochemisch) und als $\text{Mg}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$.

Quantitativ: als Magnesiumoxinat gravimetrisch.

5.3.2. Verbindungen des Magnesiums

Magnesiumhydrid – MgH₂

Dst 1. Thermische Zersetzung:



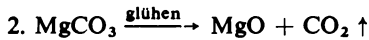
2. Mischhydride entstehen durch Umsetzungen mit BH₃ und AlH₃.

phE Es liegt als silbergraues Pulver vor.

chE 1. MgH₂ ist an der Luft beständig,
2. in Äther löslich,
3. erfolgt Zersetzung >280 °C.

Magnesiumoxid – MgO

Dst 1. Mg wird an der Luft oder in Sauerstoff verbrannt.



Bei 800 bis 900 °C entsteht caustische Magnesia.

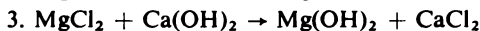
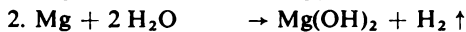
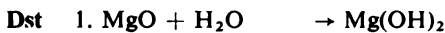
3. Mg(NO₃)₂, Mg(OH)₂, MgSO₄ u. a. werden geglüht.

phE $\rho = 3,576 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 2802^\circ\text{C}$

chE 1. MgO ist ein mildes Neutralisationsmittel (Magnesia usta),
2. mit konz. MgCl₂-Lösung erfolgt Erhärten unter Bildung basischer Chloride (Magnesiacement, Sorelzement).

Vw Laboratoriumsgeräte, hochfeuerfeste Steine (Magnesiasteine), Medizin, fugenlose Fußböden (Steinholz).

Magnesiumhydroxid – Mg(OH)₂



phE $\rho = 2,4 \text{ g cm}^{-3}$

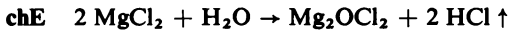
chE 1. Bei 100 °C Trocknung des Mg(OH)₂, keine Zersetzung;
2. in Ammoniumsalzlösungen ist es löslich (Löslichkeitsprodukt);
3. bildet es mit Säuren basische und normale Salze.

Magnesiumhalogenide – MgF₂, MgCl₂, MgBr₂ und MgJ₂

phE Tabelle 5.4. Physikalische Eigenschaften und Verwendung der Magnesiumhalogenide

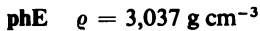
Vw

Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³	Hydrate (Moleküle H ₂ O)	Vw
MgF ₂	1263	2260	3,13		
MgCl ₂	714	1418	2,41	0 2 4 6 8 12	Fußböden, Medizin
MgBr ₂	711	1230	3,72	0 6 10	
MgJ ₂	650		4,48	0 8 10	



Beim Erhitzen kann Wasser nicht ohne Zersetzung abgespalten werden.

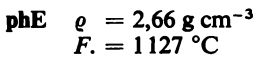
Magnesiumcarbonat – MgCO_3



- chE**
1. Hydrate: $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$;
 2. MgCO_3 bildet basisches Magnesiumcarbonat;
 3. bildet es mit Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten Doppelsalze.

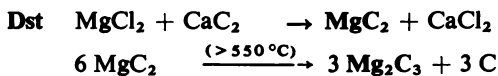
Vw Zum Abtauen von Eis und Schnee.

Magnesiumsulfat – MgSO_4



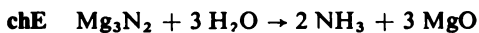
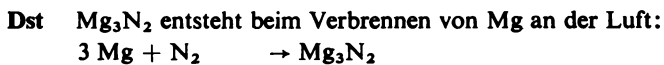
- chE**
1. Hydrate: Kieserit – $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Bittersalz – $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$;
 2. MgSO_4 bildet Doppelsalze, die isomorph sind mit den entsprechenden Sulfathydraten des Zn, Mn, Fe, Ni und Co.

Magnesiumcarbide – MgC_2 und Mg_2C_3



- chE**
1. $\text{MgC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{MgO}$ (Äthinbildung)
 2. $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + 2 \text{MgO}$ (Propinbildung)

Magnesiumnitrid – Mg_3N_2



Magnesiumperchlorat – $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – Trockenmittel

Cyclopentadienmagnesium – $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Sandwich-Struktur)

5.4. Calcium und seine Verbindungen

5.4.1. Calcium – Ca

Gs Nach DIOSKURIDES (1. Jh.) war Calciumoxid in Kleinasien bekannt. 1808 erfolgte die Herstellung des Metalls von DAVY durch Elektrolyse des angefeuchteten Hydroxids.

Vk Die Verbindungen sind in der Natur weit verbreitet; Silicate, Carbonate, Sulfate und Phosphate.

Calciumsilicate		verschiedene Zusammensetzung (Plagioklase)
Calciumcarbonat	CaCO_3	Calcit (Islandspat), Aragonit, Marmor, Kreide, Kalk
Natrocalcit	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	
Dolomit	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	
Calciumsulfat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ CaSO_4	Gips Anhydrit
Apatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$	

- Dst** 1. Die Schmelzflußelektrolyse wird mit einem Gemisch von CaCl_2 und CaF_2 durchgeführt.
2. Aluminothermisch im Vakuum:
 $4 \text{CaO} + 2 \text{Al} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{Ca}$

phE ↗ Tab. 5.1.

Silberweißes Metall; härter als Alkalimetalle, jedoch weicher als Be und Mg.

- chE** 1. An der Luft ist Ca unbeständig (Aufbewahrung unter Petroleum).
2. Ca wirkt als kräftiges Reduktionsmittel.
3. Ca reagiert mit H_2O bei Zimmertemperatur (bei höherer Temperatur sehr heftig).
4. Beim Verbrennen an der Luft entstehen Oxid und Nitrid:
 $2 \text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CaO} \quad \Delta H = -153 \text{ kcal mol}^{-1}$
 $3 \text{Ca} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ca}_3\text{N}_2 \quad \Delta H = -109 \text{ kcal mol}^{-1}$

Vw Legierungsmetall (Härtung von Bleiverbindungen), Reduktionsmittel geschmolzener Metalle.

An *Qualitativ*: spektroskopisch; (auch mikrochemisch) als $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ u. a.
Quantitativ: als $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ oder CaCO_3 (Wägeform CaO oder CaCO_3) und als $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bzw. CaSO_4 gravimetrisch; oxydimetrisch als $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ mit KMnO_4 , jodometrisch [Mü 301], komplexometrisch u. a.

5.4.2. Verbindungen des Calciums

Calciumhydrid – CaH_2

Dst $\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{(400 \text{ } ^\circ\text{C})} \text{CaH}_2 \quad \Delta H = -45,9 \text{ kcal mol}^{-1}$

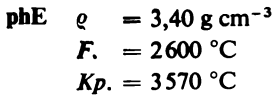
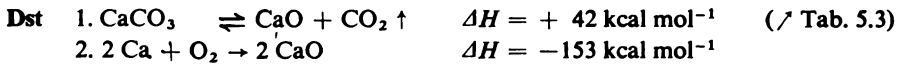
phE $\rho = 1,7 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 816 \text{ } ^\circ\text{C}$ (in H_2 -Atmosphäre)

Weiß kristalline Masse.

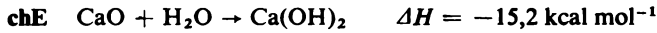
chE $\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2 \uparrow \quad \Delta H = -54 \text{ kcal mol}^{-1}$
1 kg CaH_2 entwickelt etwa $1 \text{ m}^3 \text{ H}_2$.

Vw Erzeugung von H_2 .

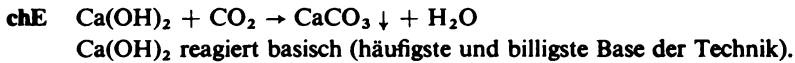
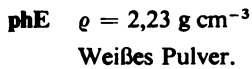
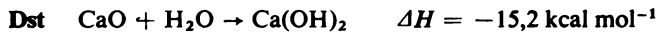
Calciumoxid – CaO



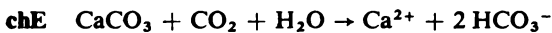
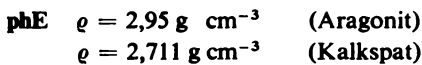
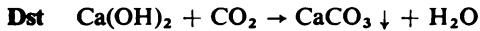
Bei starker Erwärmung (Erhitzen in der Knallgasflamme) Ausstrahlung von blendend weißem Licht: DRUMONDSches Kalklicht.



Vw Branntkalk im Bauwesen (Mörtelzubereitung), Ausgangsstoff zur CaC_2 -Herstellung und NH_3 -Gewinnung, Zuschlag bei Verhüttungsprozessen, Zementherstellung, Düngemittel.

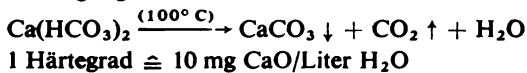
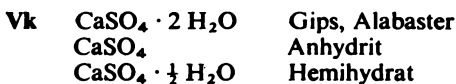
Calciumperoxid – CaO_2 Calciumhydroxid – Ca(OH)_2 

Vw Mörtelzubereitung (/ CaO), technisch wichtige Base.

Calciumcarbonat – CaCO_3 

Temporäre Härte (vorübergehende Härte) des Wassers \cong Gehalt an $\text{Ca(HCO}_3)_2$ und $\text{Mg(HCO}_3)_2$.

Beseitigung der Härte durch Kochen:

Calciumsulfat – CaSO_4 



phE $\rho = 2,96 \text{ g cm}^{-3}$ (CaSO₄)
 $\rho = 2,32 \text{ g cm}^{-3}$ (CaSO₄ · 2 H₂O)

chE **Permanente Härte** (bleibende Härte) des Wassers \cong Gehalt an CaSO₄, MgSO₄ sowie MgCl₂ u. a. (↗ TCh).

Vw **Brennen des Gipses** Abspalten des Kristallwassers
Totbrennen des Gipses (>200 °C) vollständige Abspaltung des Kristallwassers (Gips verliert die Fähigkeit, mit Wasserzusatz zu erstarren.)

Calciumhalogenide – CaF₂, CaCl₂, CaBr₂ und CaJ₂

phE **Vw** Tabelle 5.5. Physikalische Eigenschaften und Verwendung der Calciumhalogenide

Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³	Vw
CaF ₂	1418	2500	3,18	Flußspat, Fluorit (Flußmittel), Optik
CaCl ₂ ^{1),2)} · H ₂ O · 2 H ₂ O · 4 H ₂ O · 6 H ₂ O	782 30,2	2000	2,152 1,68	Trockenmittel
CaBr ₂ ^{1),2)} · 3 H ₂ O · 6 H ₂ O	760 38,2	810	3,354 2,313	
CaJ ₂ ^{1),2)} · 6 H ₂ O	575	718	3,956	

¹⁾ Neben den genannten sind noch andere Hydrate bekannt.

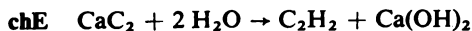
²⁾ in Wasser sehr leicht löslich

Calciumcarbid – CaC₂



Bildungstemperatur: 2000 bis 2500 °C, >2500 °C zerfällt CaC₂ in seine Bestandteile.

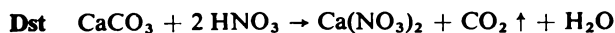
phE $\rho = 2,22 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 2300 \text{ °C}$



Vw Einsatz als technischer Ausgangsstoff.

Calciumnitrat – Ca(NO₃)₂

Vk Di-, Tri- und Tetrahydrat sind bekannt; Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O – Kalk- oder Norgesalpeter.



phE $\rho = 1,82 \text{ g cm}^{-3}$ (Tetrahydrat)
 $\rho = 2,466 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 561 \text{ °C}$ (wasserfreie Form)

Sowohl in Wasser als auch in Alkohol sehr leicht löslich.

chE $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bildet mit CaCO_3 ein basisches Doppelsalz.

Vw Einsatz als Düngemittel.

Calciumphosphate – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

ρ in g cm^{-3}

phE	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	primäres Calciumphosphat (Monocalciumhydrogenphosphat)	2,220	Monohydrat
	CaHPO_4	sekundäres Calciumphosphat (Calciummonohydrogenphosphat)	2,9	wasserfrei
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	tertiäres Calciumphosphat (Tricalciumphosphat)	3,14	Dihydrat wasserfrei

chE $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Aufschluß mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Soda.

Vw Einsatz als Düngemittel.

5.5. Strontium und seine Verbindungen

5.5.1. Strontium – Sr

Gs Strontium wurde im 18. Jh. entdeckt und 1808 von DAVY durch Schmelzflußelektrolyse als freies Metall dargestellt.

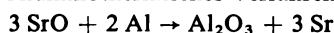
Vk Sr ist in seinen Verbindungen nicht so verbreitet wie Ca.

Vorkommen in Lagern:

1. Strontianit SrCO_3
2. Cölestin SrSO_4

Dst 1. Die Schmelzflußelektrolyse wird mit einem Gemisch von SrCl_2 und KCl durchgeführt.

2. Aluminothermisches Verfahren:



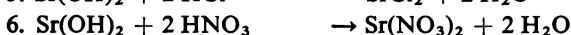
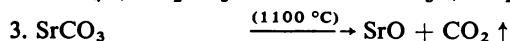
phE / Tab. 5.1.

Isotop	Anteil in %
^{84}Sr	0,55
^{86}Sr	9,87
^{87}Sr	7,02
^{88}Sr	82,56

Tabelle 5.6. Isotope des Strontiums

Silberweißes Metall von geringer Bedeutung.

chE 1. Sr ist ein typisches Erdalkalimetall.



Vw Geringe Bedeutung, bengalische Feuer.

An *Qualitativ:* spektroskopisch (Flammenfärbung); als SrCrO_4 , $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und als $\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (alle Fällungsarten besitzen auch mikrochemische Bedeutung).

Quantitativ: als SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und als SrSO_4 gravimetrisch; komplexometrisch.

5.5.2. Verbindungen des Strontiums

Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm^{-3}	Lsl in H_2O in %
SrO	2460	3200	4,078	
SrO_2			4,45	
$\cdot 8 \text{H}_2\text{O}$			1,951	
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	375 im		3,625	
$\cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	H_2 -Strom		1,91	
SrCO_3	1497 bei 60 atm		3,736	$1,0 \cdot 10^{-3}$
SrSO_4	1605		3,91	$13 \cdot 10^{-3}$
SrF_2	1400	2410	4,24	$12 \cdot 10^{-3}$
SrCl_2	872		3,092	34,5
$\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$			2,67	
$\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	61		1,954	
SrBr_2	643		4,216	
$\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$			2,428	50
SrJ_2			4,437	64,2
$\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$			2,67	
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	645		2,93	41
$\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$			2,249	
$\text{SrC}_2^1)$			3,23	

Tabelle 5.7. Übersicht über die wichtigsten Verbindungen des Strontiums und deren Hydrate

¹⁾ $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$

Dst, chemisches Reaktionsvermögen u. a. sind den Verbindungen des Ca ähnlich, jedoch zeigen sich z. T. unterschiedliche Löslichkeiten in Äthylalkohol [HW 402, T 468, Mü 306 bis 307].

5.6. Barium und seine Verbindungen

5.6.1. Barium – Ba

Gs 1774 wurde von SCHEELE das Bariumoxid und 1782 von WITHERING das Bariumcarbonat (später nach ihm Witherit benannt) entdeckt. DAVY stellte 1808 das freie Metall durch Schmelzflußelektrolyse des schwach angefeuchteten Hydroxids dar.

Vk 1. Schwerspat BaSO_4 (Baryt)
2. Witherit BaCO_3

- Dst** 1. Aluminothermisch im Vakuumofen bei etwa 1200 °C:
 $3 \text{ BaO} + 2 \text{ Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ba}$
2. Reduktion mit Si im Vakuumofen bei etwa 1200 °C (silicothermisches Verfahren):
 $3 \text{ BaO} + \text{ Si} \rightarrow \text{BaSiO}_3 + 2 \text{ Ba}$
3. Die Schmelzflußelektrolyse wird wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Ba weniger angewandt.
- Darstellung von BaO \nearrow BaO.

- phE** \nearrow Tab. 5.1.
 Silberweißes Metall; dehnbar wie Pb, jedoch etwas härter; kristallisiert regulär.

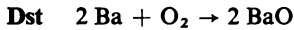
Isotop	Anteil in %	Tabelle 5.8. Isotope des Bariums
^{130}Ba	0,101	
^{132}Ba	0,097	
^{134}Ba	2,41	
^{135}Ba	6,59	
^{136}Ba	7,81	
^{137}Ba	11,32	
^{138}Ba	71,66	

- chE** 1. Ba überzieht sich an der Luft mit einer Oxidhaut (grau, dann schwarz).
 2. Ba verbrennt an der Luft zu BaO, unter gleichzeitiger Bildung von Ba_3N_2 .
 3. $\text{Ba} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
 4. Ba ist leicht löslich in Säuren, Ausnahme H_2SO_4 .
 5. Ba wird von Halogenwasserstoffen und CO_2 bei Zimmertemperatur, von $\text{H}_2\text{S} > 350 \text{ °C}$ unter Bildung der entsprechenden Salze angegriffen.
- Vw** Als Getter zur Aufrechterhaltung des Vakuums in Elektronenröhren durch Aufnahme von O_2 , N_2 und CO_2 . Sonst ist Vw beschränkt [T 470].
- An** *Qualitativ:* als BaCrO_4 , BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Nachweise unterschiedlicher Empfindlichkeit, teilweise auch mikrochemisch geeignet).
Quantitativ: als BaSO_4 , BaCO_3 , BaCrO_4 und als $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)$ gravimetrisch; spektral-analytisch.

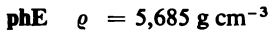
5.6.2. Verbindungen des Bariums

Bariumhydrid – BaH_2

- Dst** $\text{Ba} + \text{H}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$
- phE** $\rho = 4,21 \text{ g cm}^{-3}$
 Farblose bis blaßgraue rhombische Kristalle.
- chE** $\text{BaH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 + 2 \text{ H}_2 \uparrow$
- Vw** Einsatz als starkes Reduktionsmittel.

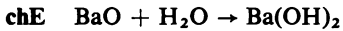
Bariumoxid – BaO

BaO entsteht beim Verbrennen von Ba und auch beim Erhitzen thermisch zersetzbarer Ba-Verbindungen (BaCO_3).



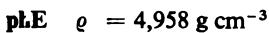
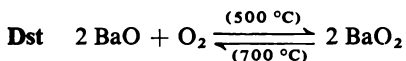
$F. = 1923 \text{ }^\circ\text{C}$, $Kp. = 2000 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblose reguläre (kubische) Kristalle.

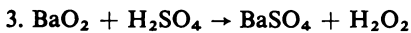
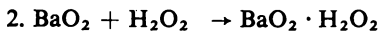
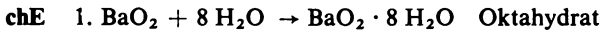


Bei gelindem Glühen an der Luft entsteht BaO_2 .

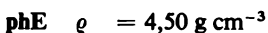
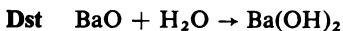
Vw Trockenmittel, Glasfabrikation.

Bariumperoxid – BaO₂

$F. = 450 \text{ }^\circ\text{C}$



Vw Bleichmittel, Zündkirschenbestandteil bei aluminothermischen Verfahren, Glasfabrikation (Entfärbungsmittel von Bleigläsern).

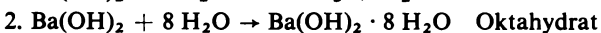
Bariumhydroxid – Ba(OH)₂

$F. = 408 \text{ }^\circ\text{C}$

Lsl = 3,8 g/100 g H_2O bei 20 $^\circ\text{C}$

Lsl = 90,8 g/100 g H_2O bei 80 $^\circ\text{C}$

Wäßrige Lösung – Barytwasser.



Vw Glasfabrikation, Wasserenthärtung, Keramik, Zuckerfabrikation; zur Gewinnung von Bariumsalzen; Analytik (CO_2 -Nachweis).

Bariumsalze

Tabelle 5.9. Eigenschaften und Verwendung der wichtigsten Bariumsalze

Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³	Vw	Lsl in H ₂ O in % bei Zimmer- temperatur
BaF₂	1290	2260	4,893	Pyrotechnik, Flußmittel	0,15
BaCl₂ · H ₂ O · 2 H ₂ O ¹⁾	960	1560	3,888 3,28 3,097	Stahlhärtung, Holzimprägnierung, Farbgläser	26
BaBr₂ ²⁾	847		4,781		49,8
BaJ₂ ³⁾	740		5,15		66,5
BaSO₄	1350 ⁴⁾		4,48	Bindemittel, Kontrastmittel bei Röntgenuntersuchungen	2,5 · 10 ⁻⁴ ⁵⁾
BaCO₃			4,2865	Füllstoff für Farben, Papier und Gummi	1,72 · 10 ⁻³
Ba(NO₃)₂	595		3,24	Pyrotechnik – Grünfeuer, Spreng- stoffe und Feuerwerkskörper; Herstellung von BaO und BaO ₂	8
Ba(ClO₃)₂			3,18	Pyrotechnik (Grünfeuer), Zeugdruck (Oxydationsmittel)	20,3

¹⁾ kristallisiert aus wäßriger Lösung

²⁾ Mono- und Dihydrat

³⁾ Di- und Hexahydrat

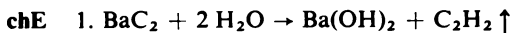
⁴⁾ zerfällt >1400 °C in BaO, SO₂ und O₂

⁵⁾ löslich in heißer konz. H₂SO₄, Bildung von H₂Ba(SO₄)₂

Bariumcarbid – BaC₂

phE $\rho = 3,75 \text{ g cm}^{-3}$

Farblose tetragonale Kristalle.



5.7. Radium und seine Verbindungen

5.7.1. Radium – Ra

Gs Radium wurde 1898 von M. SKŁODOWSKA (M. CURIE) und P. CURIE in der Pechblende entdeckt. 1910 erfolgte die Darstellung des freien Metalls über das Amalgam durch M. CURIE und A. DEBIERNE.

Vk Ra kommt sehr selten (7 · 10⁻¹²% der Erdkruste) vor.

Als Zerfallsprodukt des Urans tritt Ra in Spuren in Uranmineralen (Pechblende – U_3O_8 und Carnotit– $K_2O \cdot 2 UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3 H_2O$) auf:

1 t Uranpechblendenerz (mit 60% Uran) 0,14 g Ra
 40 t Carnotit (afrikanisch) 1 g Ra
 7 t Carnotit (kanadisch) 1 g Ra

Ra im Meer, in Quellwässern und manchen Gesteinen.

Dst Aufarbeitung von radiumhaltigen Uranmineralen:

1. Fällung als Sulfat,
2. Umwandlung in Bromid,
3. fraktionierte Kristallisation (zur Abtrennung des Ba),
4. elektrolytische Abscheidung als Amalgam an der Hg-Kathode,
5. Destillation (Entfernung des Hg).

phE ↗ Tab. 5.1.

Glänzendweißes Metall, an der Luft mit Oxidhaut überzogen, radioaktives Element; das stabilste Radiumisotop ^{226}Ra entsteht durch Zerfall des ^{238}U (↗ PCh).

Tabelle 5.10. Halbwertszeiten der Isotope des Radiums

Isotop	Halbwertszeit – $t_{1/2}$	Isotop	Halbwertszeit – $t_{1/2}$
213	2,7 min		
219	10^{-3} s	225	14,8 d
220	0,03 s	226	1617 a
221	30 s	227	41,2 min
222	38 s	228 (Mesothorium I)	6,7 a
223 (Actinium X)	11,68 d	229	kurz
224 (Thorium X)	3,64 d	230	1 h

chE Ra ähnelt besonders dem Ba.

Vw Medizin (Strahlungsquelle), bei Kernreaktionen; es wurde z. T. bereits durch künstliche radioaktive Elemente (höhere Wirkung und billigere Herstellung) ersetzt.

5.7.2. Verbindungen des Radiums

Tabelle 5.11. Übersicht über die bekanntesten Radiumverbindungen

Formel	ρ in $g\ cm^{-3}$	Lsl in H_2O in % bei Zimmertemperatur	Eigenschaften
$RaCO_3$			farblos, wie $BaCO_3$ nur in Säuren löslich
$RaSO_4$		$1,4 \cdot 10^{-4}$	farblos
$Ra(OH)_2$			farblos, in H_2O starke Base
RaF_2	6,75		farblos, Fluoritgitter
$RaCl_2$ $\cdot 2 H_2O$	4,91	19,6	kristallisiert aus H_2O
$RaBr_2$ $\cdot 2 H_2O$	5,78	41,5	isomorph mit $BaBr_2 \cdot 2 H_2O$

6. Elemente der III. Hauptgruppe des PSE

6.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 6.1 (↗ ACh 76 u. 77) dargestellt.

phE Bor nimmt eine gewisse Ausnahmestellung (*F.*, *Kp.*, relativer Widerstand) ein, deshalb wird es vielfach gesondert betrachtet [T 369, CW 237].

Erdmetalle (Aluminiumgruppe) – Al, Ga, In und Tl: leicht schmelzende Metalle, Ausnahme Al. In und Tl sind außerordentlich weich.

- chE**
1. Alle Elemente treten **dreiwertig** auf, und mit steigender Atommasse gewinnt die Einwertigkeit an Bedeutung (Tl – einwertige Stufe vorherrschend).
 2. Die **Basizität nimmt** mit steigender Atommasse zu (besonders Thallium(I)-Verbindungen sind den Alkalimetallen ähnlich).
 3. Die Erdmetalle (Al, Ga, In und Tl) sind **unedle Metalle**.
 4. Al und Ga werden durch eine unsichtbare Oxidschicht geschützt, während Tl bereits von der Luftfeuchtigkeit angegriffen (Aufbewahrung unter Petroleum) wird.
 5. Die Salze der Erdmetalle (Al, Ga, In und Tl) unterliegen meist der **Hydrolyse** (geringe Basizität der Metalle). Beständig sind nur die Salze des einwertigen Tl.
 6. Die Verbindungen des Ga, In und Tl zeigen eine charakteristische Flammenfärbung:

Ga	violett	$\lambda = 417,1$ und $403,1$ nm
In	blau	$\lambda = 451,1$ und $410,1$ nm
Tl	grün	$\lambda = 535,1$ nm

6.2. Bor und seine Verbindungen

6.2.1. Bor – B

Gs Borax war bereits bei GEBER bekannt. 1702 setzte HOMBERG aus Borax durch Erhitzen mit Schwefelsäure Borsäure frei. 1808 wurde von GAY-LUSSAC und THÉNARD durch Reduktion des Oxids mit Kalium elementares Bor (unrein) dargestellt. Darauf erfolgte die elektrolytische Darstellung durch DAVY. 1909 gelang die Darstellung des reinen kristallisierten Bors durch Umschmelzen von amorphem Bor durch WEINTRAUB.

Vk Bor kommt in der Natur niemals frei, sondern nur gebunden (als Derivate der Borsäure) vor.

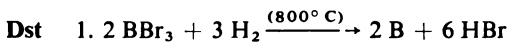
Wichtigste Bormineralerale

Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	wichtigstes Bormineral; Kalifornien
Borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Tinjal; USA und Chile
Borazit	$2 \text{Mg}_3\text{B}_5\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$	z. B. in den Staßfurter Kalisalzlagerstätten
Colemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	
Borocalcit	$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
Pandermit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	
Boronatrocalcit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
Ascharit	$3 \text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	

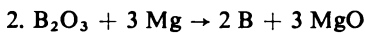
Turmaline sind isomorphe Gemische von Boraten und Silicaten. Bor ist am Aufbau der Erdkruste mit weniger als $10^{-3}\%$ beteiligt.

Tabelle 6.1. Elemente der III. Hauptgruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name	$A_{r,1962}$	EK und $G_{l'}$	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	
5	Bor	B	[He] $2s^2 2p$	$2P_{1/2}$	4,64	2,33
13	Aluminium	Al	[Ne] $3s^2 3p$	$2P_{1/2}$	10,00	2,698
31	Gallium	Ga	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p$	$2P_{1/2}$	11,8	5,91
49	Indium	In	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p$	$2P_{1/2}$	15,73	7,30
81	Thallium	Tl	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p$	$2P_{1/2}$	17,25	11,85



Die Reaktion im erhitzten Quarzrohr oder im Hochspannungslichtbogen ergibt kristallines reines Bor.



Auch Na ist als Reduktionsmittel verwendbar. Es entsteht amorphes Bor, das von Verunreinigungen (Boride) befreit werden muß und als braunes Pulver anfällt.

3. Die Schmelzflußelektrolyse (KCl, KBF_4 und B_2O_3) erfolgt bei 650 bis 1000 °C.

phE / Tab. 6.1.

Drei kristalline Modifikationen sind bekannt; Halbleiter, jedoch wahrscheinlich Supraleitfähigkeit $T < 11 \text{ K}$; härtestes Element nach dem Diamant.

chE 1. B ist in verdünnten Säuren unlöslich.

2. Mit konz. HNO_3 oder Königswasser erfolgt Oxydation zu H_3BO_3 , analoge Reaktion mit konz. H_2SO_4 bei 250 °C und konz. H_3PO_4 bei 800 °C.

3. Bei hohen Temperaturen (Rotglut) ist B ein starkes Reduktionsmittel (H_2O , CO_2 und SiO_2 werden reduziert).

4. An der Luft verbrennt B zu B_2O_3 , die Entzündungstemperatur für amorphes B ist 700 °C.

5. Mit elementarem Halogen tritt direkte Vereinigung in der Hitze zu BX_3 (X = Halogen) ein.

6. Direkte Vereinigung von B mit elementarem S in der Hitze ergibt B_2S_3 .

7. $>900 \text{ °C}$ erfolgt direkte Vereinigung mit N_2 zu BN.

8. Mit Metallen bilden sich Boride (CaB_6 , UB_{12} , ZrB_2). Die Boride der Übergangsmetalle besitzen eine hohe Härte, hohe Schmelztemperaturen und Zunderfestigkeit [T 370].

Vw Metallurgie – Desoxydationsmittel, Legierung mit Eisen – Ferrobtor (Vergütung des Stahls), quadratisches B (Bordiamanten) – Schleifmittel (hohe Härte), Isotop ^{10}B – Bestandteil der Steuer- und Havariestäbe in Kernreaktoren.

An *Qualitativ*: Flammenfärbung durch den flüchtigen Borsäureäthylester (grün).

Quantitativ: Überführung in Borsäuremethylester, dann Verseifung durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Die Gewichtszunahme – eingewogenes CaO zu ausgewogenem Endprodukt nach dem Glühen – gibt die Menge des aufgenommenen B_2O_3 an.

F. in °C	Kp. in °C	EN	OxZ	r _A in Å	Normal- potential in V	Ionisierungspotential in eV				Spezifische Wärme in cal g ⁻¹ grd ⁻¹		
						1	2	3	4			
2030	2530	2,0		+3	0,95	-0,73	8,30	25,15	37,92	259,30	0,252	
659	2447	1,5	+1	+2	+3	1,43	-1,69	5,98	18,82	28,44	119,96	0,2140
29,78	2227	1,6	+1	+2	+3	1,22	-0,52	6,00	20,43	30,6	63,8	0,0918
156,17	2047	1,7	+1	+2	+3	1,62	-0,34	5,79	18,79	27,9	57,8	0,0570
303,5	1457	1,8	+1	+3		1,67	-0,335	6,11	20,32	29,7	50,5	0,0316

6.2.2. Verbindungen des Bors

Borhydride, Borane – B_nH_{n+4} und B_nH_{n+6}

Dst 1. $4 \text{ BCl}_3 + 3 \text{ LiAlH}_4 \rightarrow 2 \text{ B}_2\text{H}_6 + 3 \text{ LiAlCl}_4$

Die Umsetzung von BCl₃ (oder BBr₃) erfolgt mit LiAlH₄ in ätherischer Lösung, Ausbeute über 99%.

2. $2 \text{ BBr}_3 + 6 \text{ H}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 6 \text{ HBr}$

Die Umsetzung wird bei 10 Torr in der elektrischen Glimmentladung durchgeführt.

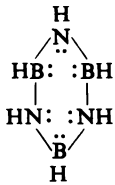
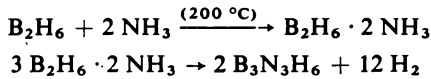
3. Die Zersetzung von Magnesiumborid mit Säuren ergibt Borane unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei B₄H₁₀ überwiegt.

phE	n	B _n H _{n+4}	B _n H _{n+6}
	2	<i>Diboran</i> – B ₂ H ₆ farbloses Gas ρ = 1,2389 kg Nm ⁻³ F. = -164,8 °C Kp. = -92,52 °C	
	4		<i>Tetrahydroboran</i> – B ₄ H ₁₀ farbloses Gas ρ = 0,56 g cm ⁻³ 1) F. = -120 °C Kp. = 16 °C
	5	<i>Pentaboran</i> – B ₅ H ₉ farblose Flüssigkeit ρ = 0,61 g cm ⁻³ 1) F. = -46,74 °C Kp. = 58 °C	<i>Pentahydroboran</i> – B ₅ H ₁₁ farblose Flüssigkeit F. = 123,3 °C Kp. = 63 °C
	6	<i>Hexaboran</i> – B ₆ H ₁₀ farblose Flüssigkeit ρ = 0,70 g cm ⁻³ 1) F. = -65,1 °C Kp. = 94,0 °C	<i>Hexahydroboran</i> – B ₆ H ₁₂ farblose Flüssigkeit F. etwa 90 °C
	10	<i>Dekaboran</i> – B ₁₀ H ₁₄ farblose Kristalle ρ = 0,94 g cm ⁻³ F. = 98,78 °C	<i>Dekahydroboran</i> – B ₁₀ H ₁₆ F. sbl

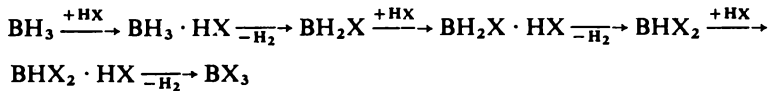
Tabelle 6.2. Physikalische Eigenschaften der Borhydride

1) flüssig

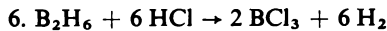
- chE** 1. Borane sind aus Borinen (nicht beständige Verbindungen des Typs B_nH_{n+2}) aufgebaut.
 2. Die Eigenschaften werden durch die Borin-Komponenten bestimmt.
 3. Anlagerungsreaktionen (Additionsverbindungen):

Borazol ($Kp.$ = 55 °C)

4. Die Substitutionsreaktionen verlaufen über Additionsverbindungen:



5. Die Dehydrierung erfolgt beim Erhitzen der Borane auf höhere Temperaturen, dabei bilden sich höhere Borane aus niederen.



Carborane sind Verbindungen mit polyedrischem Gerüst, äußerst beständig gegenüber Säuren, Alkalien und Oxydationsmitteln.

Borhalogenide – BF_3 , BCl_3 , BBr_3 und BJ_3

- Dst** 1. $B_2O_3 + 6 HF \rightarrow 2 BF_3 + 3 H_2O$
 2. $3 HSO_3F + H_3BO_3 \rightarrow 3 H_2SO_4 + BF_3$
 3. $B_2O_3 + 3 C + 3 Cl_2 \rightarrow 2 BCl_3 + 3 CO$

phE

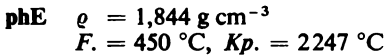
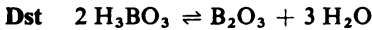
Formel	ρ in $g\text{ cm}^{-3}$	$F.$ in $^\circ C$	$Kp.$ in $^\circ C$
BF_3	2,99 ¹⁾	-128,7	-99,9
$\cdot 2 H_2O$	1,6315	6	
BCl_3	1,434	-107,2	12,4
B_2Cl_4	1,50	- 92,94	65,5
BBr_3	2,69	- 47,5	91,2
BJ_3	3,35	43	210

Tabelle 6.3. Physikalische Eigenschaften der Borhalogenide

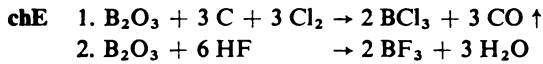
¹⁾ in $kg\text{ Nm}^{-3}$

BF_3 – gasförmig, BJ_3 – fest, andere Verbindungen flüssig.

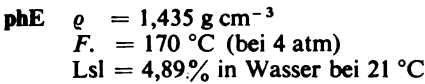
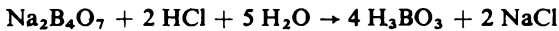
- chE** 1. $HF + BF_3 \rightarrow H[BF_4]$
 2. $BCl_3 + 3 H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3 HCl$ (Hydrolyse)

Bortrioxid – B_2O_3 

Sehr hygroskopisch, glasige und kristalline Modifikationen.

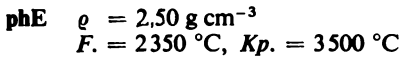
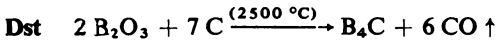
Borsäure – H_3BO_3

Dst Umsetzung von Kernit oder Borax mit HCl oder H_2SO_4 :



chE Sehr schwache Säure, desinfizierende Eigenschaft; bei Entwässerung geht die Borsäure (Orthoborsäure) in HBO_2 (Metaborsäure) oder $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ (Polyborsäure) über.

Vw Alkaliborate zur Herstellung bestimmter Glassorten, Perborate $NaBO_3$ (beim Zusammenschmelzen von Borsäure und Natriumperoxid) als Zusätze für Waschmittel, Perborax $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2 \cdot 9 H_2O$, Borsäure zur Konservierung von Obst.

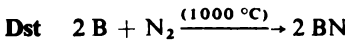
Borcarbid – B_4C 

Sehr hart (9,32 nach MOHS).

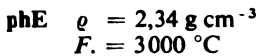
chE 1. Von Säuren, Basen und Chloraten wird B_4C nicht angegriffen.
 2. O_2 und Cl_2 greifen B_4C erst $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$ langsam an.
 3. $2 TiO_2 + B_4C + 3 C \rightarrow 2 TiB_2 + 4 CO \uparrow$ (Desoxydation von Metallschmelzen)

Vw Einsatz als Schleifmittel und Desoxydans.

Bornitrid – BN



Weißglut: amorphes BN, bei 2000 $^\circ\text{C}$: hexagonales BN.



Drei Modifikationen:

amorphes BN	weiß – wasserunlöslich
hexagonales kristallines BN	weich wie Graphit, leitet den elektrischen Strom nicht
reguläres kristallines BN	Härte des Diamanten

chE BN ist chemisch sehr beständig.

Vw Auskleidung von Verbrennungskammern und Düsen von Raketen, Schmiermittel (hexagonales BN), Schleifmittel bei sehr hohen Temperaturen (reguläres BN).

6.3. Aluminium und seine Verbindungen

6.3.1. Aluminium – Al

Gs Aluminium leitet sich von „alumen“ (*Alaun*) ab, das bereits bei HERODOT 5. Jh. v. u. Z. bekannt war. 1825 stellte OERSTEDT das freie Metall durch Reduktion des Chlorids mit Kaliumamalgam her. WÖHLER, der als eigentlicher Entdecker gilt, verbesserte 1827 diese Methode durch Verwendung von Kaliummetall als Reduktionsmittel. 1886 gelang HEROULT und HALL die elektrolytische Herstellung.

Vk Al kommt nicht frei, sondern stets gebunden vor.

Feldspäte

Kalifeldspat	$K[AlSi_3O_8]$	Orthoklas
Natronfeldspat	$Na[AlSi_3O_8]$	Albit
Kalkfeldspat	$Ca[Al_2Si_2O_8]$	Anorthit

Glimmer

Kaliglimmer	$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$	Muskovit
Sprödglimmer	$CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_2$	Margarit
Lithionglimmer	$KLi_2[AlSi_4O_{10}(OH, F)_2](OH, F)_2$	Lepidolith

Weitere Al-Minerale

Kryolith	$Na_3[AlF_6]$	Eisstein
Nephelin	$Na[AlSiO_4]$	
Leuzit	$K[AlSi_2O_6]$	
Korund	Al_2O_3	

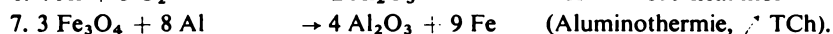
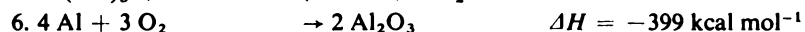
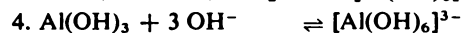
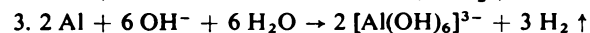
Edelsteine: durch geringe Mengen von Metalloxiden Färbung des Korunds (Rubin – rot, Saphir – blau).

Dst 1. $AlCl_3 + 3 K \rightarrow Al + 3 KCl$
2. Schmelzflußelektrolyse von Al_2O_3 , $Na_3[AlF_6]$ und CaF_2 , /' TCh.

phE /' Tab. 6.1.

Silberglänzendes Leichtmetall, ausgezeichnetes Lichtreflexionsvermögen, gute Formbarkeit, gute elektrische Leitfähigkeit (65% der des Cu), gute Wärmeleitfähigkeit (50% der des Cu).

chE 1. Al ist ein unedles Metall mit Oberflächenschutz durch eine dünne Oxidschicht.



Vw Legierungsmetall, Aluminothermie, Folien, Flugzeugbau; Lantal, Hydronalium – seewasserfest, Schiffsbau; Duraluminium – Ausscheidungshärte.

Tabelle 6.4. Zusammensetzung von Aluminiumlegierungen

Legierung	Cu	Fe	Mg	Mn	Si
Duraluminium	2,5 ... 5		0,5 ... 2	0,5 ... 1,2	0,2 ... 1
Magnalium			10 ... 30		
Hydroalium			3 ... 12		
Lautal	4				2
Silumin					12 ... 14
Skleron ¹⁾	3	bis 0,5		0,6	bis 0,5

¹⁾ + 0,08 % Li

An *Qualitativ:* (auch mikrochemisch) als $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$ und als Aluminiummolybdat, auch Nachweis mit Morin und als THÉNARDS-Blau.

Quantitativ: als Oxidhydrat (Wägeform: Al_2O_3) gravimetrisch.

6.3.2. Verbindungen des Aluminiums

Aluminiumhydride – AlH_3 und $(\text{AlH}_3)_n$

- Dst**
- $4 \text{LiH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{LiAlH}_4 + 3 \text{LiCl}$
 $3 \text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow 4 \text{AlH}_3 + 3 \text{LiCl}$
 - $2 \text{AlR}_3 + (\text{BH}_3)_2 \rightarrow 2 \text{AlH}_3 + 2 \text{BR}_3$ (R = CH_3 -Radikal o. a.)
 - Aluminiummethyl $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und H_2 setzen sich in der elektrischen Glimmentladung zu AlH_3 , AlH_2CH_3 , $\text{AlH}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ um, die sich zu höhermolekularen Resonanzverbindungen, wie $\text{AlH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{AlH}(\text{CH}_3)_2$ (schwerflüchtige, viskose, hochoxydable Flüssigkeit [HW 375]), vereinigen. Die Verknüpfung erfolgt wahrscheinlich über Wasserstoffbrücken.

phE AlH_3 : *Zp.* = 105 °C
Fest, nicht kristallin, weiß.

chE

- AlH_3 ist nicht salzartig aufgebaut,
- AlH_3 und LiAlH_4 sind Reduktionsmittel, \nearrow OCh [T 481].

Aluminiumoxid – Al_2O_3

- Dst**
- $\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{(150^\circ\text{C})} \text{AlO}(\text{OH}) \xrightarrow{(300^\circ\text{C})} \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{(1000^\circ\text{C})} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 - $4 \text{Al} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -399 \text{ kcal mol}^{-1}$

phE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Korund
 $\rho = 3,99 \text{ g cm}^{-3}$
F. = 2045 °C, *Kp.* = 3530 °C

Rhombische Struktur, sehr hart (9 nach MOHS), beständige Modifikation.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\rho = 3,423 \text{ g cm}^{-3}$

Umwandlung bei 950 bis 1000 °C, sehr hygroskopisch.

chE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – Korund
Widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse.

Vw Schleifmittel, feuerfeste Steine, künstliche Edelsteine, Adsorptionsmittel in der Chromatographie (Dünnschichtchromatographie).

Aluminiumhydroxide – $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{AlO}(\text{OH})$

Dst $\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ ($\nearrow \text{Al}_2\text{O}_3$)

chE Amphoter, geringe Löslichkeit in H_2O .

Hydrargillit kristalline Form von $\text{Al}(\text{OH})_3$, d. h. vom Aluminiumorthohydroxid oder Aluminiumtrihydroxid

Rhombischer Diaspor kristalline Form von $\text{AlO}(\text{OH})$, d. h. vom Aluminiummetahydroxid (Böhmit)

Spinelle – $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ [CW 47]

Dst Zusammenschmelzen von Oxiden zweiwertiger Metalle (Mg, Fe, Zn, Co, Ni, Mn) mit wasserfreien Aluminaten (Al_2O_3 auch B_2O_3).

phE Kristallisiert; Klarheit und Kristallglanz – Halbedelsteine.

Gewöhnlicher Spinell	MgAl_2O_4
Zinkspinell	ZnAl_2O_4
Eisenspinell	$(\text{Fe, Mg})(\text{Al, Fe})_2\text{O}_4$
Chromspinell	$(\text{Fe, Mg})(\text{Al, Cr, Fe})_2\text{O}_4$

[T 483]

Aluminiumhalogenide – AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 und AlI_3

Dst

- $2 \text{Al} + 6 \text{HF} \rightarrow 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{H}_2 \uparrow$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HF} \rightarrow 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{Al} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{AlCl}_3$
- $2 \text{Al} + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2 \uparrow$
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO} \uparrow$

phE

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
AlF_3 $\cdot \text{H}_2\text{O}$	3,197 2,14			sbl bei 1254°C
AlCl_3 $\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2,44 2,398	192		sbl bei 1625 mm Hg und 180°C
AlBr_3	3,20	97,5	257	mit H_2O explosions- artige Reaktion
AlI_3	3,98	191	386	sehr hygroskopisch

Tabelle 6.5. Physikalische Eigenschaften der Aluminiumhalogenide

chE

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 12 \text{HF} \rightarrow 2 \text{H}_3[\text{AlF}_6] + 3 \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{H}_3[\text{AlF}_6] + 3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_3[\text{AlF}_6] + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 \uparrow$
- $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3 \rightleftharpoons \text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] + 3 \text{HCl}$

3. AlCl_3 bildet mit H_2S , SO_2 , SCl_4 , PCl_3 , NH_3 u. a. Anlagerungsverbindungen.

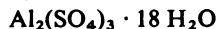
4. AlCl_3 hat katalytische Eigenschaften – FRIEDEL-CRAFTS, \nearrow OCh.

Aluminiumsulfat – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



phE $\rho = 2,71 \text{ g cm}^{-3}$

$Z_p = 770 \text{ }^\circ\text{C}$



$\rho = 1,69 \text{ g cm}^{-3}$

$F = 86,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung)

Wasserfrei – weißes Pulver,

wasserhaltig – farblose nadelförmige Kristalle.

chE 1. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ reagiert sauer (durch Hydrolyse),

2. es bildet Alaune:



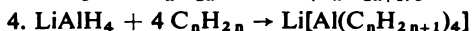
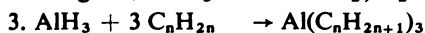
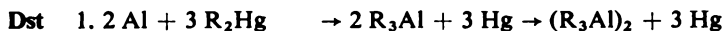
Gute Kristallisationsfähigkeit (Oktaeder, Würfel); typische Doppelsalze, isomorph; in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert.

Al(I)-Verbindungen



Bei Temperaturen $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$ werden auch Al_2O und AlO nachgewiesen.

Aluminiumorganische Verbindungen



5. Sesquichloride (CH_3AlCl_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$) sind direkt aus Al bzw. Al-Mg-Legierung und Alkylchlorid herstellbar.

Vw ZIEGLER-Katalysatoren (Sesquichloride und Übergangsmetallhalogenide oder -alkoholate bzw. Metallorganyle) zur Polymerisation von Äthylen (Äthen) und anderen Verbindungen (\nearrow TCh).

6.4. Gallium und seine Verbindungen

6.4.1. Gallium – Ga

Gs Gallium wurde 1875 von LECOQ DE BOISBAUDRAN spektroskopisch in einer Zinkblende entdeckt, vier Jahre nach der Voraussage von MENDELEJEV (Eka \cong Aluminium).

Vk Begleiter vieler Blenden, hauptsächlich (und zu 0,8%) im Germanit $3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot 2 \text{GeS}$ und außerdem in Zinkerzen und Bauxiten (etwa 1/1000%) enthalten.

Dst Elektrolyse einer alkalischen Hydroxidlösung.

phE ↗ Tab. 6.1.

Weich und dehnbar, beim Schmelzen Volumenkontraktion, glänzendweiß.

- chE**
1. Von H_2O und HNO_3 wird Ga kaum angegriffen;
 2. Umsetzung mit Cl_2 , Br_2 , J, HF, HCl, H_2SO_4 und KOH;
 3. die Verbindungen des Ga^{III} sind analog zum Al;
 4. daneben gibt es auch Ga^{I} - und Ga^{II} -Verbindungen.

Vw Füllung von Hochtemperaturthermometern (*Kp.* hoch), Kontaktmetall (Elektrotechnik), Zahnfüllungen, Sperrflüssigkeit, Wärmeaustauscher in Kernreaktoren, Spektrographie, Legierungsmetall (Mit geringen Mengen Al ergeben sich Legierungen, die bei Zimmertemperatur flüssig sind und sich mit Wasser ebenso heftig umsetzen wie Na.) [HW 399].

An *Qualitativ*: Spektralanalyse; mikrochemisch als Galliummolybdat, $(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$ und als $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$.

Quantitativ: als Hydroxid (Wägeform: Ga_2O_3) gravimetrisch.

6.4.2. Verbindungen des Galliums

Bekannte Ga^{I} -Verbindungen (in der Gasphase): GaCl , Ga_2O .

Dihalogenide: $\text{Ga}^{\text{I}}[\text{Ga}^{\text{III}}\text{X}_4]$.

phE Tabelle 6.6. Eigenschaften der Galliumverbindungen
chE

Formel	ρ in g cm^{-3}	<i>F.</i> in $^\circ\text{C}$	<i>Kp.</i> in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
$\text{Ga}(\text{OH})_3$				weißer flockiger Niederschlag, Alterungserscheinungen, auch Galliummetahydroxid $\text{GaO}(\text{OH})$ bekannt
Ga_2O_3	5,95	1725		α -Modifikation, mehrere kristallisierte Modifikationen, β -Modifikation: weißes Pulver
Ga_2S_3	3,48	1250		gelbe Substanz, an der Luft langsame Zersetzung unter H_2S -Abgabe, mit H_2O schnelle Zersetzung
$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 18 H_2O				farblose Kristalle, Zersetzung $> 520^\circ\text{C}$
GaN	6,10			dunkelgraues Pulver
GaF_3	4,47			Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 0,02\%$
GaCl_3	2,47	77	200	weiße nadelförmige Kristalle + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Hydrolyse
GaBr_3	3,69	124,5	279	weiße, kristalline Substanz + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Hydrolyse
GaJ_3	4,15	210	346	hellgelbe, kristalline Substanz + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Hydrolyse

Tabelle 6.6 (Fortsetzung)

Formel	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Kp. in °C	Bemerkungen
GaCl ₂		170,5	535	farblose Kristalle + H ₂ O → H ₂ -Entwicklung
Ga ₂ O	4,77			braunschwarzes Pulver, bei 500 °C Sublimation

Die Verbindungen des Ga^{III} entsprechen weitgehend denen des Al.

6.5. Indium und seine Verbindungen

6.5.1. Indium – In

Gs Indium wurde 1863 von REICH und RICHTER spektroskopisch in der Zinkblende entdeckt.

Vk Wie Ga in geringen Mengen in Blenden und Glanzen enthalten.

Dst Elektrolyse der Salze.

phE / Tab. 6.1.

Sehr weich (mit dem Messer zu schneiden), silberweiß, stark glänzend.

chE 1. Gewöhnlich ist In in seinen Verbindungen dreiwertig, aber auch zwei- und einwertig, vor allem in Verbindungen mit Halogenen und Chalkogenen.
2. Das Oxid wird durch H₂ leicht reduziert.

Vw Legierungsmetall, Korrosionsschutz, als Amalgam mit 5% In in der Zahnheilkunde.

An *Qualitativ*: Spektralanalyse; mikrochemisch als Cs₂[InCl₅] · 2 H₂O, (NH₄)₃[InF₆] und als Rb₃[InCl₆].

Quantitativ: als Hydroxid (Wägeform: In₂O₃) gravimetrisch.

6.5.2. Verbindungen des Indiums

phE Tabelle 6.7. Eigenschaften der Indiumverbindungen

Formel	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Kp. in °C	Bemerkungen
In ₂ O ₃	7,179	2000		gelbe Substanz, Halbleiter, unl in Säuren
InO				weißes lockeres Pulver, meist grau durch Verunreinigungen
In ₂ O	6,31			schwarze Substanz, spröde, gelb durchscheinend
InF ₃	4,39	1170		farblose Substanz Lsl in H ₂ O = 7,83%
InCl ₃	3,45			sbl bei 498 °C, hygroskopisch Lsl in H ₂ O = 66,7%
InBr ₃				sbl bei 372 °C Lsl in H ₂ O = 85,2%

Tabelle 6.7 (Fortsetzung)

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^{\circ}\text{C}$	$Kp.$ in $^{\circ}\text{C}$	Bemerkungen
InJ_3	4,68	210		gelbe, kristalline Substanz Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 93\%$
InF_2				farblose Substanz, hygroskopisch $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In} + \text{InF}_3$
InCl_2	3,62	235	485	weiße Nadeln $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In} + \text{InCl}_3$
InBr_2	4,22	235	632	farblose bis schwach gelbliche Masse $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{InBr} + \text{InBr}_3$
InCl	4,19	225	609	gelbe und rote Form (Umwandlung bei 436°C in die rote Form) $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Zersetzung
InBr	4,96	220	656	karminrot, geschmolzen tief dunkelrot $+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In} + \text{InBr}_3$
In_2S_3	4,89	1050		$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ Halbleiter, gelb und rot
InS	5,18	692		weinrot
In_2S		653		braunschwarz, Existenz angezweifelt

6.6. Thallium und seine Verbindungen

6.6.1. Thallium – Tl

Gs Thallium wurde 1861 von CROOKES spektroskopisch im Bleikammerschlamm entdeckt.

Vk Es befindet sich nur selten als Hauptbestandteil in Mineralen:

Lorandit TlAsS_2
Crookesit $(\text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$

Häufiger kommt es als Begleiter der Schwermetalle Zn, Cu und Fe in den Blenden und Kiesen in geringen Konzentrationen vor. Tl ist auch verschiedentlich in Kalisalzen und Glimmern nachweisbar.

Dst Elektrolyse aus schwefelsaurer Lösung.

phE / Tab. 6.1.

Frische Schnittfläche weißglänzend, an der Luft sofort grau anlaufend, weicher und weniger fest als Blei.

2 allotrope Modifikationen: $\alpha\text{-Tl} \xrightarrow{232^{\circ}\text{C}} \beta\text{-Tl}$

Stabile Isotope:

^{203}Tl 29,50%
 ^{205}Tl 70,50%

chE 1. Das beste Lösungsmittel für Tl ist verd. HNO_3 .

2. $2\text{Tl} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OTl} + \text{H}_2$



Auch in anderen Reaktionen ist es dem Ag^+ ähnlich (S^{2-} , CrO_4^{2-}), jedoch keine Bildung von Amminkomplexen.

4. Die Verbindungen von Tl^+ haben außerdem Ähnlichkeit mit den Alkaliverbindungen.

5. Tl^{3+} -Verbindungen lassen sich leicht zu Tl^+ -Verbindungen reduzieren, wirken daher selbst als starke Oxydationsmittel.

Vw Mit Hg legiert als Füllung von Tieftemperaturthermometern.

An *Qualitativ*: Spektralanalyse; mikrochemisch als TlCrO_4 , TlCl , $\text{Tl}_2[\text{HgJ}_4]$ u. a.

Quantitativ: als TlJ und als Tl_2O_3 gravimetrisch; bromatometrisch.

6.6.2. Verbindungen des Thalliums

phE
chE Tabelle 6.8. Eigenschaften der Thalliumverbindungen

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
Tl_2O	9,52	300	500	schwarz, hygroskopisch + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TlOH}$
Tl_2O_3	9,65	719		braun, ul in H_2O
TlOH				gelbe Kristalle, greift Glas an Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 25,55\%$
Tl_2S	8,0	449	1367	schwarz, kristallin (Verwendung in Sperrschichtphotozellen) Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 0,02\%$
Tl_2S_3		260		schwarz, amorph, ul in H_2O
TlF	8,36	327	655	weiß, glänzend, kristallin Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 78,8\%$
TlF_3	8,3	550		weiß + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Zersetzung (HF)
TlCl	7,00	427	807	farblos, kristallin Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 0,32\%$
TlCl_3				weiß, kristallin Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 37,6\%$
TlBr	7,557	460	819	farblos, kristallin Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 0,047\%$
$\text{TlBr}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		40		gelbe Nadeln, ll in H_2O
TlJ	7,29	440	823	Umwandlung: gelb $\xrightarrow{165^\circ\text{C}}$ rot Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 6,3 \cdot 10^{-3}\%$
Tl_2CO_3	7,11	273		farblos, glänzend, kristallin Lsl in $\text{H}_2\text{O} = 5,2\%$
TlC_5H_5				Cyclopentadienyl-Thallium (Polymerstruktur)

Tl und seine Verbindungen sind Gifte der Abteilung II des Giftgesetzes.

7. Elemente der IV. Hauptgruppe des PSE

7.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 7.1 (/ ACh 88 u. 89) dargestellt.

- phE**
1. Feste Stoffe,
 2. C hat zwei allotrope Modifikationen (Diamant, Graphit),
 3. C und Si sind ausgesprochene Nichtmetalle (Säurebildner),
 4. elementares Ge ist ein Metall (metallische Eigenschaften wenig ausgeprägt, z. T. auch Säurebildner),
 5. Sn und Pb sind Metalle (jedoch auch noch säurebildende Eigenschaften vorhanden).
- chE**
1. Alle Elemente haben vier Außenelektronen, maximale Wertigkeit \cong Oxydationsstufe +4 (außerdem Oxydationsstufe +2 und -4).
 2. Der elektropositive Charakter steigt mit der Atommasse.
 3. C, Si und Ge bilden keine freien Kationen (- Kationoide).
 4. Mit steigendem Atomgewicht sinkt die Flüchtigkeit der Chloride.
 5. Bei den Oxiden der höheren Oxydationsstufe ist der saure Charakter stärker ausgeprägt (bei den Oxiden der niederen Oxydationsstufe ist der basische Charakter stärker ausgeprägt) [T 314 bis 316].
 6. Si, Ge, Sn und Pb bilden keine $p\pi$ -Mehrfachbindungen aus.

7.2. Kohlenstoff und seine Verbindungen

7.2.1. Kohlenstoff – C

Gs Der Entdecker ist unbekannt.

Vk *Elementar*

1. Rein als **Diamant** und **Graphit**,

Tabelle 7.1. Elemente der IV. Hauptgruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		A_{r1962}	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}
6	Kohlenstoff	C	12,01115	[He] $2s^2 2p^2$	3P_0 5,46	2,2 ¹⁾
14	Silicium	Si	28,086	[Ne] $3s^2 3p^2$	3P_0 12,08	2,3263
32	Germanium	Ge	72,59	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	3P_0 13,63	5,3263
50	Zinn	Sn	118,69	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	3P_0 16,28	7,29 ²⁾
82	Blei	Pb	207,19	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	3P_0 18,27	11,337

¹⁾ Graphit ²⁾ β -Zinn ³⁾ Halbleiter

2. Hauptmenge als fossile Kohle: Anthrazit 92% C, Steinkohle 85% C, Braunkohle 70% C, Torf 50% C (Maximalwert).

Gebunden

1. Hauptsächlich als anorganische Kohlenstoffverbindungen:

Carbonate

Kreide, Marmor, Kalkstein – CaCO_3 , Dolomit – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, Magnesiumcarbonat (Magnesit) – MgCO_3 , Eisencarbonat (Eisenspat) – FeCO_3 u. a.

CO_2 (Kohlendioxid) in der Luft zu 0,03 Vol.-% (entsprechend etwa $6 \cdot 10^{11}$ t), im Meerwasser etwa $3 \cdot 10^{13}$ t (diese Mengen übersteigen die im Pflanzen- und Tierreich aufgespeicherten Vorräte an C um ein Vielfaches).

2. In organischen Kohlenstoffverbindungen:

im Pflanzen- und Tierreich,
in Erdöl, Erdgas, Asphalt und Erdwachs.





Dst Graphit: Erhitzen des amorphen C auf etwa 2500 °C (/ TCh).

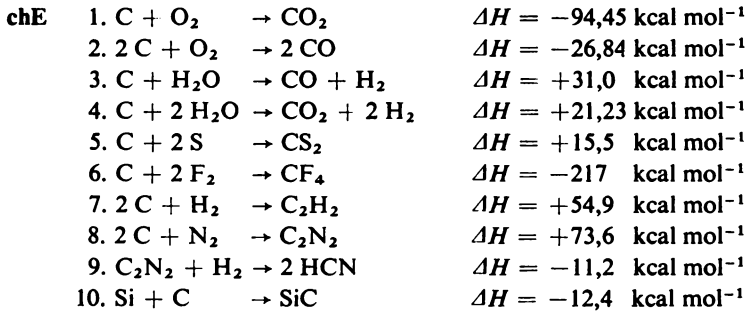
Diamant: Erhitzen von Graphit auf 3000 °C bei 10^5 at über die Dauer von mehreren Stunden.

phE Diamant und Graphit sind allotrope Modifikationen. Als dritte Modifikation galt ursprünglich der *amorphe Kohlenstoff*. Jedoch ist durch Röntgenspektalanalyse der graphit-ähnliche Bau nachgewiesen worden (mikrokristalline Struktur).

Tabelle 7.2. Physikalische Eigenschaften des Diamanten und des Graphits

	Diamant	Graphit
ρ in g cm^{-3}	3,51	2,2
Kristallisation	regulär (kubisch)	hexagonal
Härte (Mohs)	10	1
Elektrische Eigenschaften	Isolator	Leiter (Halbleiter)
Farbe	farblos, stark lichtbrechend	grau

F. in °C	Kp. in °C	EN	OxZ	Spezifischer elektrischer Widerstand $\cdot 10^{-6}$ in $\Omega \text{ cm}$	Beständigkeit 2. OxSt	Beständigkeit 4. OxSt	Elektro-positiver Charakter	Saurer Charakter der Oxide
3800		2,5	-4 +2 +4					
1423	2355	1,8	-4 +2 +4	HL ³)				
937,2	2830	1,8	-4 +2 +4	HL ³)				
231,9	≈2687	1,8	-4 +2 +4	11,15				
327,4	1751	1,8	-4 +2 +4	19,2				



Vw **Diamant:** Edelstein, Schleifmittel, Ziehstein, Achslager von Präzisionsinstrumenten, Kupferstecherei.

Graphit: Material für Schmelztiegel, Elektroden, Reaktionsgefäße, Bürsten elektrischer Motoren und Generatoren, Schwärzungsmittel, Bleistiftminen; kolloidal in Öl gelöst als Schmier- und Korrosionsschutzmittel.

Chemisch raffinierter Graphit als Moderator zum Abbremsen der schnellen Neutronen im Atomreaktor.

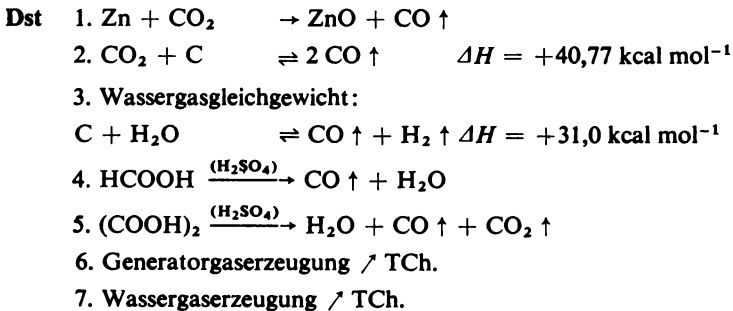
Amorpher Kohlenstoff (mikrokristalliner Graphit): Hauptbestandteil der Aktivkohle (Adsorption von Gasen und Dämpfen).

An *Qualitativ:* Überführung in CO_2 und Nachweis als $BaCO_3$.

Quantitativ: organische Elementaranalyse (mit CuO u. KOH).

7.2.2. Verbindungen des Kohlenstoffs

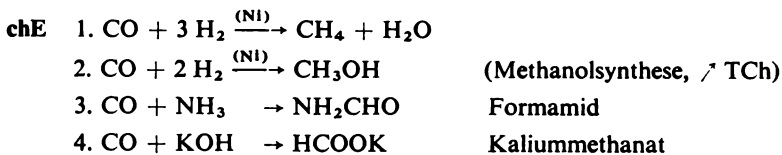
Kohlenmonoxid – CO



phE $\rho = 1,25 \text{ kg Nm}^{-3}$

$F. = -205,1 \text{ }^\circ\text{C}; Kp. = 191,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, geruchlos, stark giftig, brennt mit blauer Flamme.



5. $\text{CO} + \text{ROH} \rightarrow \text{HCOOR}$ Methansäureester
 6. $4 \text{CO} + \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ Nickeltetra carbonyl
 7. a) $2 \text{CO} + 2 \text{S} \rightarrow 2 \text{COS}$
 b) $2 \text{COS} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ Kohlendisulfid
 8. $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ Phosgen

Kohlendioxid – CO_2

- Dst** 1. $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
 2. $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
 3. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow \quad \Delta H = -94,45 \text{ kcal mol}^{-1}$

phE $\rho = 1,101 \text{ g cm}^{-3}$ bei $-37 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1,9768 \text{ g l}^{-1}$
 $F. = -56,6 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $5,28 \text{ atm}$
 $t_k = 31,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_k = 73 \text{ atm}$
 $Sbp. = -78,48 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 171 \text{ ml}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Lsl = 90 \text{ ml}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$
 Farblos, geruchlos (schwach säuerlich).

- chE** 1. Konvertierung:
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H = -9,8 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. BOUDOUARD-Gleichgewicht:
 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO} \quad \Delta H = +40,77 \text{ kcal mol}^{-1}$
 3. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
 4. $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 5. $2 \text{Me}^{\text{I}}\text{HCO}_3 \xrightarrow{\text{erhitzen}} \text{Me}^{\text{I}}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
 Beim Erhitzen erfolgt Abgabe von CO_2 und Übergang in neutrale Carbonate.
 6. $\text{Me}^{\text{II}}\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2$

Vw Flüssig in Stahlflaschen, Herstellung von Mineralwasser, Bierausschank, Feuerlöscher, fest als Trockeneis (Kohlensäureschnee), Kältemittel.

Carbide (binäre Verbindungen des C)

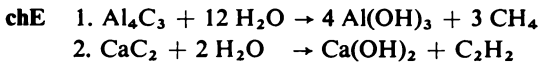
Salzartige Carbide – Verbindungen mit den Elementen der I. bis III. Hauptgruppe des *PSE* (ohne Bor)

phE Tabelle 7.3. Eigenschaften salzartiger Carbide

Formel	ρ in g cm^{-3}	Zp. in $^\circ\text{C}$	F. in $^\circ\text{C}$	+ H_2O	Bemerkungen
Li_2C_2	1,65			C_2H_2	glänzendweiß, kristallin
Na_2C_2	1,546			C_2H_2	weiß, Pulver
Be_2C	1,90	2100		CH_4	ziegelrote Oktaeder
MgC_2	2,1			C_2H_2	

Tabelle 7.3 (Fortsetzung)

Formel	ρ in g cm ⁻³	$Zp.$ in °C	$F.$ in °C	+H ₂ O	Bemerkungen
CaC ₂	2,22		2300	C ₂ H ₂	farblos, kristallin
SrC ₂	3,26			C ₂ H ₂	schwarz, kristallin
BaC ₂	3,75	1750		C ₂ H ₂	grau bis schwarz
Al ₄ C ₃	2,36			CH ₄	goldgelbe Blättchen



Vw Äthinerzeugung (Ausgangsstoff technisch bedeutsamer Synthesen).

Diamantartige Carbide – Verbindungen mit den Elementen B und Si

phE Tabelle 7.4. Physikalische Eigenschaften diamantartiger Carbide

Formel	ρ in g cm ⁻³	$F.$ in °C	Bemerkungen
B ₄ C	2,50	2350	schwarze, glänzende Kristalle, härtester Stoff nach Diamant
SiC	3,20		farblos, glänzende Kristalle (grünlich), sehr hart

Sie haben ähnliche Eigenschaften wie der Diamant (große Härte).

chE Sie weisen weder metallische noch salzartige Eigenschaften auf.

Vw Einsatz als Schleifmittel.

Flüchtige, nichtmetallische Carbide – Verbindungen mit den Elementen der VI. bis VII. Hauptgruppe des PSE (einschließlich N)

phE Tabelle 7.5. Übersicht und physikalische Eigenschaften flüchtiger, nichtmetallischer Carbide

Formel	ρ in g cm ⁻³	$F.$ in °C	$Kp.$ in °C	Bemerkungen
CO ₂	1,101 ¹⁾	- 56,6 ⁵⁾		
CS ₂	1,275	-112,1	46,25	
CF ₄	0,61 ²⁾	-186,3	-130	farblos, gasförmig
CCl ₄	1,5924 ³⁾	- 22,9	76,7	farblos, flüssig
CBr ₄	2,9609 ⁴⁾	92,5	189,5	farblos, fest, kristallin $Zp. = 189\text{ °C}$
CJ ₄	4,32 ³⁾			dunkelrot, fest, kristallin $Zp. = 140\text{ °C (sbl)}$

¹⁾ bei -37 °C ²⁾ bei 700 Torr ³⁾ bei 20 °C ⁴⁾ bei 100 °C ⁵⁾ bei 5,26 atm

chE Sie sind relativ beständige gasförmige oder flüssige Stoffe.

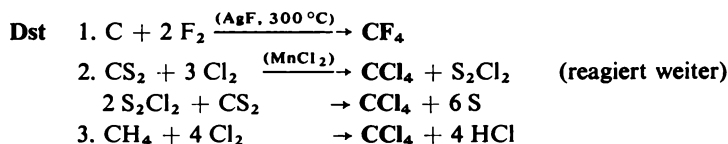
Metallische Carbide – Verbindungen mit den Elementen der IV. bis VIII. Nebengruppe des PSE (einschließlich P und As)

phE Sie haben sehr hohe *F.*- und *Kp.*-Werte, metallisches Aussehen und sind elektrische Leiter.

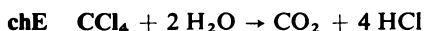
Tabelle 7.6. Übersicht und physikalische Eigenschaften metallischer Carbide

Formel	ρ in g cm^{-3}	<i>F.</i> in $^{\circ}\text{C}$	<i>Kp.</i> in $^{\circ}\text{C}$	Bemerkungen
TiC	4,08	3170		grau, spröde
ZrC	6,51	3530	5100	metallisch, grau
HfC	12,20	3890		metallisch, grau
VC	5,4	2770		silberweiß, kristallin
NbC	7,82	3500		dunkelblau, Nadeln, stark glänzend
TaC	14,65	3877		gelb, Nadeln, stark glänzend
Cr ₃ C ₂	6,68	1850	3800	dunkelgrau, silberglänzender Bruch
Cr ₄ C	6,946			kubisches Chromcarbid
Cr ₇ C ₃	6,915	1665		hexagonales Chromcarbid
Mo ₂ C	8,9			weiß, glänzend
MoC	8,40			grau, glänzend
WC	15,7	2867		sehr hart (Härte 9 nach Mohs)
W ₂ C	16,6	2857		sehr hart (ritzst noch Korund)
Co ₂ C	7,76			
Fe ₃ C	7,4	1837		grau

Kohlenstoffhalogenide – CF₄, CCl₄, CBr₄ und CJ₄



phE ↗ Tab. 7.5.

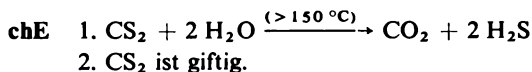


Vw ↗ OCh.

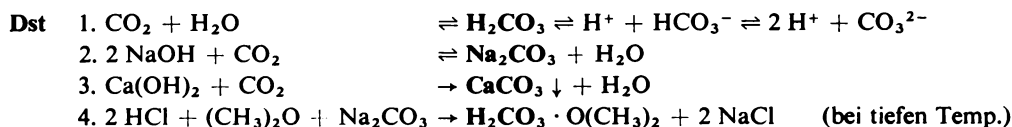
Kohlendisulfid (Kohlenstoffdisulfid, Schwefelkohlenstoff) – CS₂



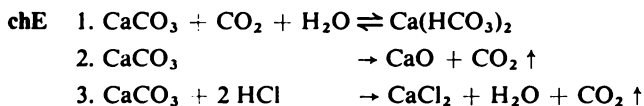
phE ↗ Tab. 7.5.



Kohlensäure und Carbonate – H₂CO₃, Me^I₂CO₃ bzw. Me^{II}CO₃



phE Sehr schwache Säure, da der meiste Teil von CO_2 nur in Wasser gelöst ist. Der wirklich als H_2CO_3 vorliegende Anteil ist stärker als bei der Ameisensäure dissoziiert und bei tiefen Temperaturen in $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ beständig.

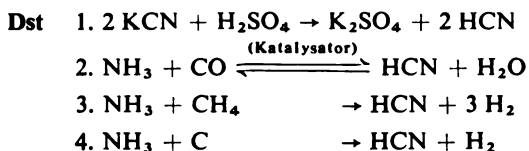


Wasserstoffverbindungen

C bildet mit H_2 eine Vielzahl von Verbindungen (\nearrow OCh).

Cyanwasserstoff und Cyanide – HCN , Me^1CN

Cyanwasserstoff – HCN



phE $\rho = 0,699 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = -14,7 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = 24,6 \text{ }^\circ\text{C}$
 In jedem Verhältnis mit H_2O mischbar, stark giftig.

chE HCN neigt zur Bildung von Komplexen: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Kaliumcyanid – KCN



phE $\rho = 1,52 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 623 \text{ }^\circ\text{C}$
 Stark giftig.

chE Komplexbildner \nearrow HCN .

7.3. Silicium und seine Verbindungen

7.3.1. Silicium – Si

Gs Im 17. Jh. wurde die Eignung dieser Mineralien zur Glasbereitung erkannt. 1822 erhielt BERZELIUS Silicium elementar durch Reduktion von Siliciumtetrafluorid mit metallischem Kalium.

Vk Nicht elementar; die Verbindungen sind als Quarz und Silicate weit verbreitet (25,3% Si sind in Form von Siliciumverbindungen am Aufbau der Erdrinde beteiligt).

Wichtigste Verbindungen

Siliciumdioxid – SiO₂ Sand, Bergkristall, Quarz, Feuerstein, Amethyst usw.
Feldspat, Glimmer, Hornblende

Außerdem ist SiO₂ in geringen Mengen in fast allen Pflanzen enthalten.

- Dst**
1. $\text{SiF}_4 + 4 \text{K} \rightarrow 4 \text{KF} + \text{Si}$ (BERZELIUS)
 2. $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{MgO}$ $\Delta H = - 84,0 \text{ kcal mol}^{-1}$
 3. $3 \text{SiO}_2 + 4 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Si} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -162,0 \text{ kcal mol}^{-1}$
 4. $3 \text{K}_2[\text{SiF}_6] + 4 \text{Al} \rightarrow 3 \text{Si} + 2 \text{K}[\text{AlF}_4] + 2 \text{K}_2[\text{AlF}_5]$
 5. Herstellung von reinstem Si für Halbleiterelemente:
 $\text{SiCl}_4 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{Si} + \text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + 2 \text{H}_2 \uparrow$

phE ↗ Tab. 7.1.

Tief dunkelgrau, stark glänzend, undurchsichtig, Oktaeder (z. T. verzerrt) des regulären Systems; spröde und hart (7 nach MOHS) – ritzt Glas; schlechter Leiter des elektrischen Stroms, Leitfähigkeit wird durch geringste Verunreinigungen verändert (Halbleiter).

- chE**
1. Si ist reaktionsträge.
 2. $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$
Erst bei hohen Temperaturen läuft die Reaktion ab.
 3. $\text{Si} + 2 \text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4$
Si reagiert bei Zimmertemperatur unter Feuererscheinung.
 4. $\text{Si} + 2 \text{X}_2 \xrightarrow{\text{erhitzen}} \text{SiX}_4$ (X = übrige Halogene)
 5. In Laugen ist Si löslich:
 $\text{Si} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2 \uparrow$
 6. In Säuren ist Si unlöslich (Ausnahme Flußsäure).

Vw Behältermaterial, Legierungsbestandteil für Fe, Reduktionsmittel, Al-Si-Legierungen für Gußzeugnisse, ultrareines Si als Halbleiter für elektrische Sonnenbatterien.

An *Qualitativ*: als SiO₂ (↗ Dst 1. u. chE 1.), mikrochemisch als Ba[SiF₆].
Quantitativ: als SiO₂ gravimetrisch; kolorimetrisch.

7.3.2. Verbindungen des Siliciums

Siliciumwasserstoffverbindungen (Silane)

- Dst**
1. $\text{Mg}_2\text{Si} + 4 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$
 2. $\text{LiAlH}_4 + \text{SiCl}_4 \rightarrow \text{LiCl} + \text{AlCl}_3 + \text{SiH}_4$
 3. Si₂H₆ entsteht analog aus Si₂Cl₆ und LiAlH₄.

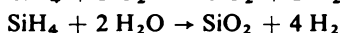
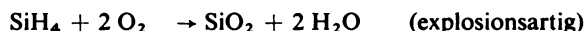
phE

Formel	Name	F. in °C	Kp. in °C
SiH ₄	Monosilan	-184,7	-112
Si ₂ H ₆	Disilan	-132,5	-15
Si ₃ H ₈	Trisilan	-117	+53
Si ₄ H ₁₀	Tetrasilan	-93,5	+90

Tabelle 7.7.
Physikalische Eigenschaften der Silane

SiH₄ ähnelt in den entsprechenden Eigenschaften den Kohlenwasserstoffen.

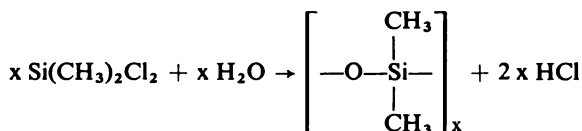
chE 1. SiH₄ ist empfindlich gegenüber Luft und Wasser:



Die Reaktion verläuft in gewöhnlichen Glasgefäßen, in Quarzgefäßen bleibt sie aus.

2. Mit Halogenen erfolgt heftige Reaktion, mit Halogenwasserstoffen Austausch von H-Atomen gegen Halogenatome.

Vw Ausgangsstoffe zur Herstellung von Siloxan- und Siliconverbindungen:



Siliconöle, Siliconharze, Silicongummi usw.

Siliciumhalogenverbindungen – SiF₄, SiCl₄, SiBr₄ und SiJ₄

- Dst
1. SiO₂ + 4 HF → SiF₄ + 2 H₂O
 2. SiO₂ + 2 H₂O + 4 HSO₃F → SiF₄ + 4 H₂SO₄
 3. SiO₂ + 2 Cl₂ + 2 C → SiCl₄ + 2 CO

phE Tabelle 7.8. Physikalische Eigenschaften der vollständig halogenierten Monosilane

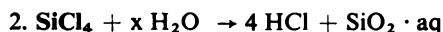
Formel	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Kp. in °C	Bemerkungen
SiF ₄	4,69 ¹⁾	-90,3 ²⁾	-95,7	farblos, gasförmig
SiCl ₄	1,483	-69,9	+56,7	farblos, flüssig
SiBr ₄	2,814	+5,2	+152,8	farblos, ölig, flüssig
SiJ ₄	4,198 ³⁾	+120,5	+287,5	farblos, kristallin

¹⁾ in kg Nm⁻³

²⁾ bei 1320 Torr

³⁾ bei -79 °C

chE 1. 3 SiF₄ + 2 H₂O → SiO₂ + 2 H₂[SiF₆] Fluorokieselsäure



3. Flüchtigkeit von Si in Gegenwart von SiCl₄:

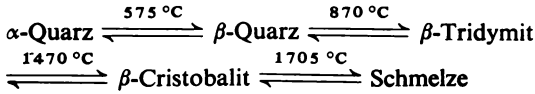


Siliciumdioxid – SiO₂

Vk SiO₂ ist weit verbreitet. Chemisch rein tritt es als Bergkristall oder Quarz auf; gefärbt durch Beimischungen als

Rauchquarz (kolloidal gelöste Metalle), Amethyst (violett), Achat, Onyx, Jaspis [T 352], Karneol, Heliotrop und Feuerstein als Abarten des Chalcedon.

phE SiO₂ ist hochpolymer (im Gegensatz zum CO₂).



SiO₂ existiert in mehreren enantiotropen Modifikationen, hinzu kommen als metastabile Formen:

α-Tridymit, α-Cristobalit und die unterkühlte Schmelze (Bild 7.1).

1. α-Tridymit $\xrightleftharpoons{117\text{ }^\circ\text{C}}$ β-Tridymit
2. α-Cristobalit $\xrightleftharpoons{250\text{ }^\circ\text{C}}$ β-Cristobalit
3. β-Quarz $\xrightleftharpoons{1550\text{ }^\circ\text{C}}$ Schmelze

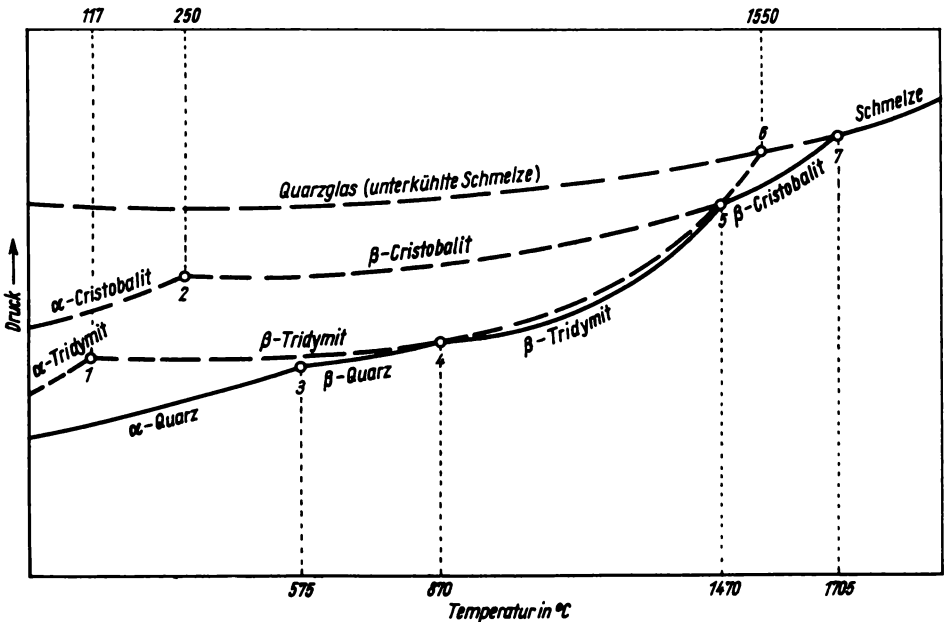


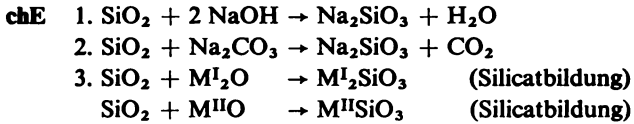
Bild 7.1. Zustandsdiagramm der SiO₂-Modifikationen [nach WNG 452]

— stabil - - - - - metastabil

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1 Up. α-Tridymit ⇌ β-Tridymit | 5 Up. β-Tridymit ⇌ β-Cristobalit |
| 2 Up. α-Cristobalit ⇌ β-Cristobalit | 6 F. β-Quarz |
| 3 Up. α-Quarz ⇌ β-Quarz | 7 F. β-Cristobalit |
| 4 Up. β-Quarz ⇌ β-Tridymit | |

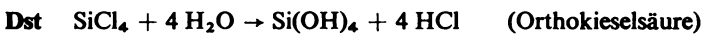
Name	ρ in g cm ⁻³	Temperaturbereich in °C	Kristallgittertyp
Quarz	2,66	870	hexagonal
Tridymit	2,264	870 ... 1470	hexagonal
Cristobalit	2,21	1470 ... 1705	kubisch
<i>F.</i> = 1705			

Tabelle 7.9. Übersicht über die Modifikationen des SiO₂ [T 352, HW 324, R 1 597 bis 603]



Vw **Quarzsand:** Baugewerbe, Glas- und Porzellanfabrikation; **Bergkristall** für optische Instrumente, Schmucksteine.

Kieselsäure und Silicate



phE Sehr schwache Säure; die Löslichkeit ist außerordentlich gering, deshalb wird die Kieselsäure aus den löslichen Silicaten durch die schwächsten Säuren ausgetrieben.

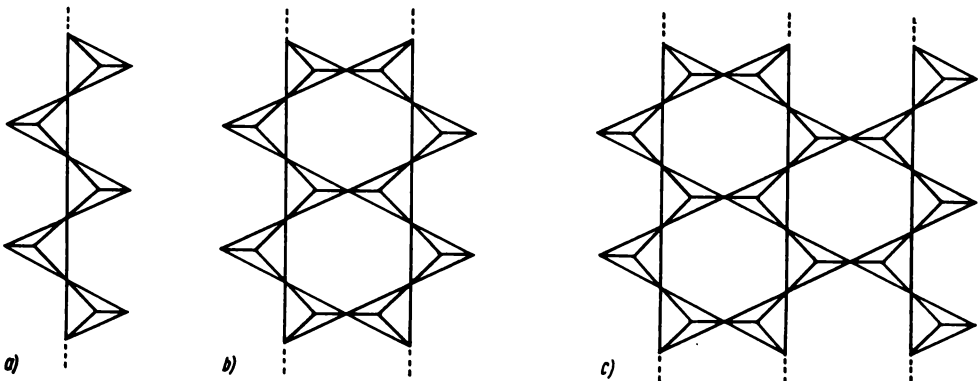
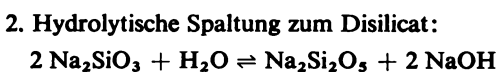
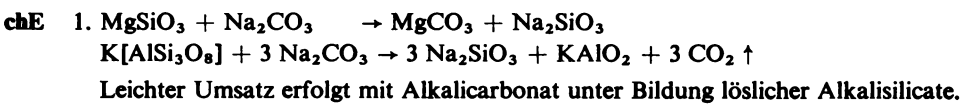
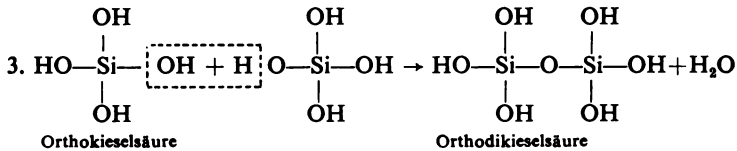
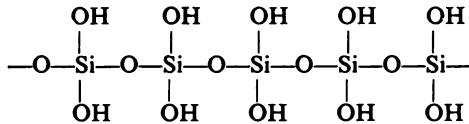


Bild 7.2. Kieselsäuren mit Band- und Blattstruktur [nach WNG 456]

- | | | |
|---|--|---|
| a) Kette | b) Band | c) Blatt |
| Kieselsäure [H ₂ SiO ₃] _∞ | Kieselsäure [H ₆ Si ₄ O ₁₁] _∞ | Kieselsäure [H ₈ Si ₂ O ₅] _∞ |
| Silicate [SiO ₃ ²⁻] _∞ | Silicate [Si ₄ O ₁₁ ⁶⁻] _∞ | Silicate [Si ₂ O ₅ ²⁻] _∞ |



4. Kondensation zur Metokieselsäure der Bruttozusammensetzung $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow (\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$:



Ring- und Kettenstruktur, Band-Moleküle, Blatt-Moleküle, Netz-Moleküle, Raum-Netz-Struktur [WNG 454 bis 459] (/ Bild 7.2).

7.4. Germanium und seine Verbindungen

7.4.1. Germanium – Ge

Gs Germanium wurde 1885 von C. WINKLER im Argyrodit entdeckt. Es erwies sich als das von MENDELEJEV 1871 vorausgesagte Eka-Silicium.

Vk In seltenen Mineralen:

Argyrodit 4 Ag₂S · GeS₂ Freiberg (Sachsen), Bolivien

Germanit 3 Cu₂S · FeS · 2 GeS₂ Tsumeb/Südafrika

Dst 1. Reduktion von GeO₂ mit C in H₂-Atmosphäre,

2. Reduktion von GeO₂ mit H₂.

GeO₂ erhält man durch Behandeln des Minerals mit HNO₃—H₂SO₄-Gemisch.

phE / Tab. 7.1.

Grauweiß, glänzendes Metall; spröde, Härte 6,5 nach MOHS; kristallisiert regulär, typischer Halbleiter; es bildet mit Pt, Au, Ag, Cu u. a. eutektische Legierungen.

chE 1. Ge + O₂ → GeO₂

Die Temperatur liegt höher als Rotglut.

2. In nichtoxydierenden Säuren ist Ge unlöslich.

3. In oxydierenden Säuren (HNO₃) entsteht GeO₂.

4. Verdünnte KOH greift Ge kaum an.

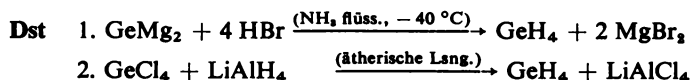
Vw Halbleiter (große Bedeutung), Legierungsmetall (mit Ag in Meß- und Schaltgeräten), Element für Dioden, Detektoren und Transistoren, in Photozellen für Sonnenlichtbatterien und Instrumente (ABC1 467 bis 468).

An *Qualitativ*: als GeS₂, mikrochemisch als Rb₂[GeF₆].

Quantitativ: als GeO₂ gravimetrisch.

7.4.2. Verbindungen des Germaniums

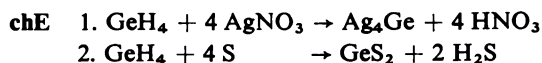
Germaniumwasserstoffe



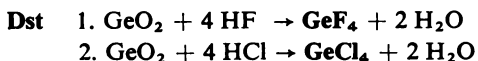
phE Tabelle 7.10. Physikalische Eigenschaften der Germaniumwasserstoffe

Formel	Name	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
GeH_4	Monogerman	3,43 ¹⁾	-165,9	- 88,35	farblos, gasförmig
Ge_2H_6	Digerman	1,98 ²⁾	-109	+ 30,8	farblos, flüssig
Ge_3H_8	Trigerman	2,2 ³⁾	-105	+111,1	farblos, flüssig

1) in kg Nm^{-3} 2) bei $-109 \text{ }^\circ\text{C}$ 3) bei $-105 \text{ }^\circ\text{C}$



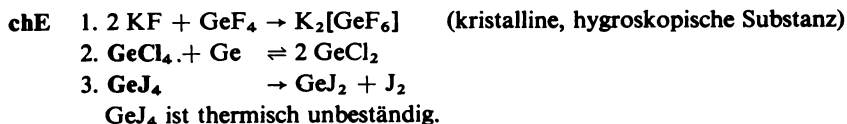
Germanium(IV)-Halogenide – GeF_4 , GeCl_4 , GeBr_4 und GeJ_4



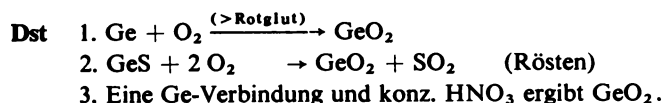
phE Tabelle 7.11. Physikalische Eigenschaften der Germanium(IV)-Halogenide

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
GeF_4	6,71 ¹⁾	- 15 ²⁾		sbl bei $-36,8 \text{ }^\circ\text{C}$; farblos, gasförmig
GeCl_4	1,88	- 49,5	+ 83,1	farblos, flüssig
GeBr_4	3,132	+ 26,1	+187,1	farblos, kristallin
GeJ_4	4,32	+145	+300	orangerot, kristallin

1) in kg Nm^{-3} 2) bei 3032 Torr



Germaniumdioxid – GeO_2



phE $\rho = 4,23 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1115 \text{ }^\circ\text{C}$
 Lsl = 0,4 g/100 g H₂O bei 20 °C
 Lsl = 1 g/100 g H₂O bei 100 °C
 Weiß, pulverförmig, feuerbeständig.

chE 1. GeO₂ ist amphoter:
 $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} + \text{GeO}_2 \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}_2\text{GeO}_3$ Metagermanat
 $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} + 2 \text{GeO}_2 \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ Metadigermanat
 $2 \text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} + \text{GeO}_2 \rightarrow \text{Me}^{\text{I}}_4\text{GeO}_4$ Orthogermanat
 2. GeO₂ + 4 HCl → GeCl₄ + 2 H₂O
 3. Die freie Germaniumsäure ist (wie H₂CO₃) nur in verdünnter wässriger Lösung beständig.

Germanium(II)-Verbindungen

Verbindungen wie GeO, GeCl₂, GeS sind bekannt [WNG 463 bis 464], ↗ entsprechende Umsetzungen bei den Ge(IV)-Verbindungen.

7.5. Zinn und seine Verbindungen

7.5.1. Zinn – Sn

Gs Zinn gehört zu den ältesten bekannten Metallen. Die Bronze war bereits in den frühesten Zeiten menschlicher Kultur bekannt (Bronzezeit).

Vk Im gediegenen Zustand kommt es selten vor.

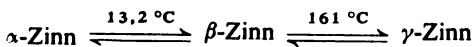
Wichtige Zinnerze

Zinnstein	SnO ₂	Kassiterit	Fundorte: Indonesien, Malaysia, Bolivien
Zinnkies	CuFeSn ₄	Stannin	

Bergzinn – Zinnstein, eingesprengt in anderen Gesteinen (Granit);
 Seifenzinn – Zinnstein, vermengt mit Sand oder Ton.

Dst 1. SnO₂ + 2 C → Sn + 2 CO ↑
 2. SnSiO₃ + CaO + C → Sn + CaSiO₃ + CO ↑
 3. Die Gewinnung erfolgt durch Elektrolyse.

phE ↗ Tab. 7.1.



α -Zinn	$\rho = 5,75 \text{ g cm}^{-3}$	kubisch, graues Pulver (Zinnpest)
β -Zinn	$\rho = 7,29 \text{ g cm}^{-3}$	tetragonal, silberweiß, glänzend, metallisch (weißes Zinn)
γ -Zinn	$\rho = 6,54 \text{ g cm}^{-3}$	rhombisch, spröde (läßt sich bei 200 °C zu Pulver zerstoßen, sprödes Zinn)

- chE** 1. $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 \quad \Delta H = -138,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (starkes Erhitzen)
 2. $\text{Sn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
 3. $\text{Sn} + 2 \text{X}_2 \rightarrow \text{SnX}_4$ (X = Halogen)
 Cl₂ und Br₂ reagieren bei Zimmertemperatur, J₂ bei schwacher und F₂ bei stärkerer Erwärmung.
 4. $\text{Sn} + 2 \text{OH}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2 \text{H}_2 \uparrow$

Vw Überzugsmetall – Verzinnen von Stahlblech; Legierungsmetall – Lagermetalle, Bronzen, Letternmetall, Weichlot, Britanniametall.

An *Qualitativ*: Leuchtprobe [Am 766], als SnS (braun) und als SnS₂ (gelb), Reduktion von HgCl₂ zu Hg₂Cl₂ und Hg; mikrochemisch als Rb₂[SnCl₆].
Quantitativ: als SnO₂ gravimetrisch [Mü 206 bis 210]; maßanalytisch (oxydimetrisch, jodometrisch, jodatometrisch); elektrolytisch.

7.5.2. Verbindungen des Zinns

Zinnwasserstoff (Stannan) – SnH₄

- Dst** 1. $\text{Mg}_2\text{Sn} + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{SnH}_4 + 2 \text{MgCl}_2$
 2. $\text{SnCl}_4 + 4 \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{SnH}_4 + 4 \text{LiCl} + 4 \text{AlH}_3$

phE *F.* = –150 °C; *Kp.* = –51,8 °C
 Farbloses, giftiges Gas.

- chE** 1. Rein ist SnH₄ unter Normalbedingungen haltbar.
 2. $\text{SnH}_4 \xrightarrow{(150 \text{ °C})} \text{Sn} + 2 \text{H}_2 \uparrow$ (Zinnspiegel)
 Sn₂H₆ (Distannan) ist auch bekannt.

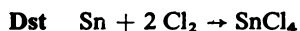
Zinn(IV)-oxid – SnO₂

- Dst** $\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 \quad \Delta H = -138,1 \text{ kcal mol}^{-1}$

phE *ρ* = 6,85 g cm⁻³
F. = >1930 °C
Sbp. = >1800 °C
 Tetragonal (Zinnstein, Kassiterit).

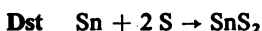
Vw Weiße Glasuren und Emailen.

- chE** 1. $\text{SnO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{SnO}_3]$
 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ Natrium-hexahydroxostannat
 2. $\text{SnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[-n \text{H}_2\text{O}]{\text{erwärmen}} [\text{SnO}_2]_x$
 Frisch gefällt – α-Zinnsäure oder a-Zinnsäure,
 gealtert – β-Zinnsäure oder b-Zinnsäure.

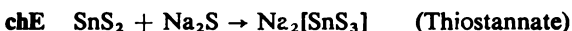
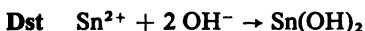
Zinn(IV)-chlorid – SnCl₄

phE $\rho = 2,33 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = -33,3 \text{ }^\circ\text{C}; Kp. = 113,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit.

chE 1. $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – kristalline Masse, halbfest, *Zinnbutter*.
 2. $\text{SnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + 4 \text{HCl}$
 3. $\text{SnCl}_4 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$
 Hexachlorozinnsäure → Hexachlorostannate, $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ Pinksalz

Zinn(IV)-sulfid (Zinndisulfid) – SnS₂

phE $\rho = 4,5 \text{ g cm}^{-3}$
 Goldgelbe, durchscheinende Schuppen – Musivgold, Zinnbronze.

Zinn(II)-hydroxid – Sn(OH)₂

phE Der weiße Niederschlag ist in H₂O unlöslich.

chE 1. $\text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 2. $\text{Sn(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Sn(OH)}_3]^-$ (Stannitbildung)
 $\text{Sn(OH)}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Sn(OH)}_4]^{2-}$
 3. $\text{Sn(OH)}_2 \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ (unter Luftabschluß)

Zinn(II)-chlorid – SnCl₂

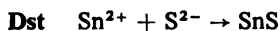
phE $\rho = 3,951 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 247 \text{ }^\circ\text{C}, Kp. = 623 \text{ }^\circ\text{C}$

 $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$\rho = 2,70 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 40,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zinnsalz)

chE 1. $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn(OH)Cl} + \text{HCl}$ (basisches Salz)
 2. $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}$

Zinn(II)-sulfid – SnS



phE $\rho = 5,2 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 880 \text{ }^\circ\text{C}, Kp. = 1210 \text{ }^\circ\text{C}$

Halbleiter, dunkelbrauner Niederschlag, fest – dunkelbleigraue Masse, weich.

7.6. Blei und seine Verbindungen

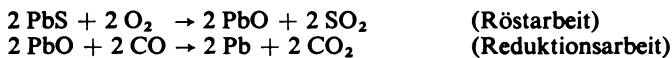
7.6.1. Blei – Pb

Gs Blei gehört zu den ältesten bekannten Metallen. Nachweislich war es im alten Ägypten bekannt. Blei wird bereits von HERODOT erwähnt. Bestimmte Bleipräparate (PbO , Pb_3O_4 und basisches Bleicarbonat) wurden schon bei Griechen und Römern verwendet.

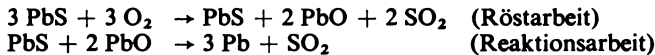
Vk Pb tritt nur in Form seiner Verbindungen auf:

Bleiglanz	PbS	Galenit	UdSSR, Nordamerika und Mexiko, DDR, BRD
Anglesit	PbSO_4		
Weißbleierz	PbCO_3	Cerussit	
Rotbleierz	PbCrO_4	Krokoit	
Gelbbleierz	PbMoO_4	Wulfenit	
Scheelbleierz	PbWO_4	Stolzit	

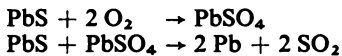
Dst 1. Röstreduktionsverfahren (\nearrow TCh):



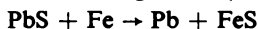
2. Röstreaktionsverfahren (\nearrow TCh):



Nebenreaktionen:

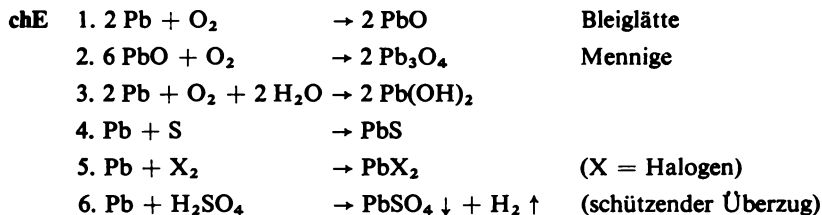


3. Niederschlagsarbeit (\nearrow TCh):



phE \nearrow Tab. 7.1.

Bläulich-grau, an frischer Schnittfläche glänzendes Metall, weich, dehnbar, Schwermetall. Weichblei – reines Blei, Hartblei – durch Sb-Zusatz gehärtet.



Bleiverbindungen sind giftig, schwere chronische Vergiftungen!

Vw Material für Rohre und Bleche, Legierungsmetall – Letternmetall, Flintenschrot, Lagermetall (Bahnmetall), Bleiakumulatoren.

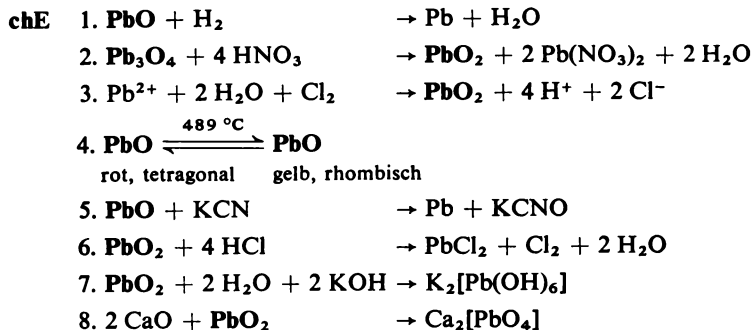
An *Qualitativ:* als PbCrO_4 [Am 795] und als $\text{K}_2\text{CuPb}(\text{NO}_2)_6$; mikrochemisch als PbSO_4 und als $[\text{Pb}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_6](\text{NO}_3)_2$.
Quantitativ: als PbSO_4 , PbCrO_4 und als $\text{Pb}(\text{OH})\text{SCN}$ gravimetrisch; komplexometrisch.

7.6.2. Verbindungen des Bleis

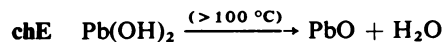
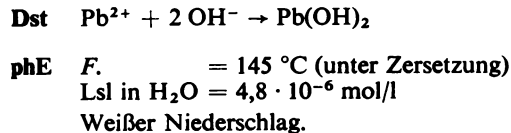
Bleioxide – PbO , PbO_2 und Pb_3O_4

phE Tabelle 7.12. Physikalische Eigenschaften der Bleioxide

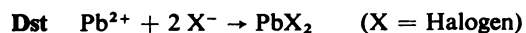
Formel	ρ in g cm^{-3}	<i>F.</i> in $^\circ\text{C}$	<i>Kp.</i> in $^\circ\text{C}$	<i>Zp.</i> in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
PbO	9,53				Blei(II)-oxid, Umwandlung rot \rightarrow gelb bei 489°C , rot kristallin
PbO	9,6	890	1472		Bleiglätte, gelb
$\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,59				weiß, kristallin
$3 \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,592				weiß, kristallin
PbO_2	9,375				Blei(IV)-oxid (Bleidioxid), braun
Pb_3O_4 , $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$	9,1			370	Blei(II, IV)-oxid, Blei(II)-orthoplumbat, Mennige, rot, kristallin, körnig



Blei(II)-hydroxid – $\text{Pb}(\text{OH})_2$



Blei(II)-Halogenide – PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 und PbJ_2



phE Tabelle 7.13. Physikalische Eigenschaften der Blei(II)-Halogenide

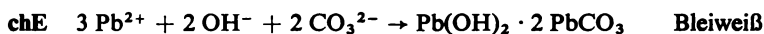
Formel	ρ in g cm^{-3}	F_s in $^\circ\text{C}$	K_p in $^\circ\text{C}$	Lsl in H_2O in % bei 20°C	Bemerkungen
PbF_2	8,37	824	1290	0,065	weiß, kristallin
PbCl_2	5,85	498	951	0,97	weiß, glänzend, kristallin
PbBr_2	6,667	488	892	0,85	weiße, seidenglänzende Nadeln
PbJ_2	6,06	412	872	0,09	goldgelb, kristallin, Blättchen

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit stark zu.

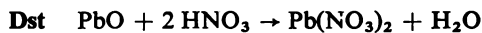
Blei(II)-carbonat – PbCO_3



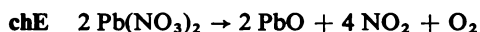
phE $\rho = 6,6 \text{ g cm}^{-3}$
 $Z_p = 315^\circ\text{C}$
 Weiß, kristallin.



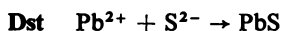
Blei(II)-nitrat – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$



phE $\rho = 4,535 \text{ g cm}^{-3}$
 $F_s = 470^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung)
 Farblos.



Blei(II)-sulfid – PbS

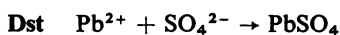


phE $\rho = 7,5 \text{ g cm}^{-3}$
 $F_s = 1114^\circ\text{C}$

Schwarzer Niederschlag; rötlich bleigraue, stark metallglänzende kleine Kristalle, Halbleiter.



Blei(II)-sulfat – PbSO_4



phE $\rho = 6,29 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1087 \text{ }^\circ\text{C}$
 Lsl in H_2O bei $20 \text{ }^\circ\text{C} = 4,21 \cdot 10^{-3} \%$
 Weiß, kristallin.

chE $\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}(\text{HSO}_4)^+$

Bleiwasserstoff – PbH_4

Dst $\text{Pb} + 4 \text{H} \rightarrow \text{PbH}_4$ (elektrolytisch [WNG 482])

phE $Kp. = -13 \text{ }^\circ\text{C}$

chE Durch ein erhitztes Rohr geleitet, ergibt PbH_4 die Abscheidung eines Bleispiegels (Bleinachweis).

Blei(IV)-chlorid – PbCl_4

Dst $\text{PbO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

phE $\rho = 3,18 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = -15 \text{ }^\circ\text{C}$
 $Zp. = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ (explosionsartig)
 Gelb, klar, stark lichtbrechend, raucht an feuchter Luft, schwere Flüssigkeit.

chE 1. $\text{PbCl}_4 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$
 2. $\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PbCl}_4$
 3. $\text{PbCl}_4 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2[\text{PbCl}_6]$
 $\text{H}_2[\text{PbCl}_6] \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{PbCl}_4$

Blei(IV)-sulfat – $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$

Dst Anodische Oxydation einer 80%igen H_2SO_4 zwischen Bleielektroden und Ton-Diaphragma:

$\text{Pb} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$ Anode
 $4 \text{H}^+ + 4 \text{e} \rightarrow 2 \text{H}_2$ Kathode

phE Weiß, undeutlich kristallin.

chE 1. $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ist ein starkes Oxydationsmittel.

2. Es hydrolysiert mit H_2O :

$\text{Pb}(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 $\text{Pb}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{PbO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Bleiorganische Verbindungen

Vw $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$: Antiklopfmittel in Kraftstoffen (Benzin), stark giftig.

8. Elemente der V. Hauptgruppe des PSE

8.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 8.1 dargestellt.

- phE**
1. Der Metallcharakter nimmt mit steigender Atommasse zu.
 2. N, P, As und Sb liegen im festen Zustand in mehreren Modifikationen vor.
 3. Alle Elemente haben relativ niedrige *F.*- und *Kp.*-Werte (im Vergleich zu den Elementen der IV. Hauptgruppe des PSE).
- chE**
1. Der Basencharakter (Säurecharakter) der Oxide nimmt mit steigender Atommasse zu (ab).
 2. Die Hydroxide aller Elemente im fünfwertigen Zustand haben Säurecharakter (Oxide = Säureanhydride).
 3. $\text{EO}_3^{3-} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{E}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{E}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ (E = Element)
Mit steigender A_r von E tritt Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts auf.
 4. As, Sb und Bi sind in nichtoxydierenden Säuren schwer löslich.
 5. Nitrite, Phosphite und Arsenite bilden auch in stark saurer Lösung keine N^{3+} -, P^{3+} - und As^{3+} -Ionen.
 6. Antimonite und Wismutite bilden hingegen Sb^{3+} - und Bi^{3+} -Ionen.
 7. Wasserstoffverbindungen:
 $\text{EH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{EH}_4^+$
Bei N_2 liegt das Gleichgewicht rechts, bei As bereits links.

Tabelle 8.1. Elemente der V. Hauptgruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		$A_r, 1982$	EK und Gr	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	F. in $^\circ\text{C}$
7	Stickstoff	N	14,0067	[He] $2s^2 2p^3$	$4S_{3/2}$	0,879 ³⁾	-210,01
15	Phosphor	P	30,9738	[Ne] $3s^2 3p^3$	$4S_{3/2}$ 12,89 ¹⁾	1,82 ¹⁾ 2,69 ²⁾	44,2 ¹⁾
33	Arsen	As	74,9211	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	$4S_{3/2}$ 13,10	5,72	815 ⁴⁾
51	Antimon	Sb	121,75	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4S_{3/2}$ 18,22	6,69	630,5
83	Wismut	Bi	208,980	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	$4S_{3/2}$ 21,35	9,79	271,0

¹⁾ weißer P ²⁾ schwarzer P ³⁾ bei $-195,8^\circ\text{C}$ ⁴⁾ bei 36 atm ⁵⁾ Sublimation

Tabelle 8.2. Physikalische Eigenschaften der einfachsten Wasserstoffverbindungen

Formel	$\rho^1)$ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Schmelzwärme in kcal mol^{-1}	t_k in $^\circ\text{C}$
NH_3	0,681	- 77,73	-33,41	5,65	132,5
PH_3	0,765	-133,8	-87,77	3,83	52,0
AsH_3	1,621	-116,9	-62,47	4,34	
SbH_3	2,204	- 88	-17	5,08	
BiH_3			+22		

¹⁾ beim $Kp.$ flüssig

8. Bi bildet Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen (*Cluster-Verbindungen*), z. B. Bi_9^{5+} -Ionen.

8.2. Stickstoff und seine Verbindungen

8.2.1. Stickstoff – N

Gs 1777 wurde von SCHEELE Stickstoff als Bestandteil der Luft erkannt, der Verbrennung und Atmung nicht zu unterhalten vermag. Die Darstellung von freiem Ammoniak gelang 1774 PRIESTLEY. Der Name *Azote* (Stickgas oder Stickstoff) stammt von LAVOISIER, der Name *nitrogène* (lat. *nitrogenium*) von CHAPTAL.

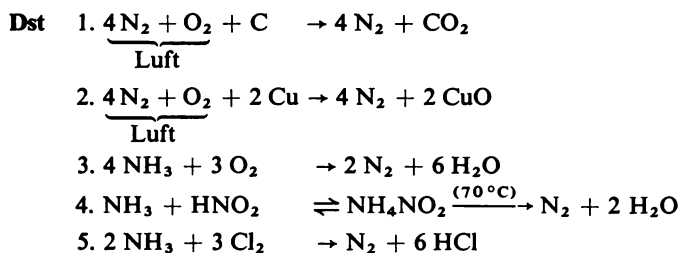
Vk *Elementar*: als Hauptbestandteil der Luft (78,1 Vol.-% oder 75,5 Masse-% N_2), spurenmäßig auch als NH_3 in der Luft (in größeren Mengen in der Atmosphäre verschiedener Planeten).

Gebunden: in größeren Mengen als

Natriumnitrat NaNO_3 Natronsalpeter, Chilesalpeter;
Kaliumnitrat KNO_3 Kalisalpeter, Indischer Salpeter

und als wichtiger Bestandteil der Eiweißstoffe.

$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	EN	OxZ	r_A in \AA	Metalldarakter, elektropositiver Charakter	Affinität zu elektropositiven Elementen	Affinität zu elektronegativen Elementen	Basizität der Oxide	Salzcharakter der Halogenide
-195,81	3,0	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5	1,79					
281 ¹⁾	2,1	-3 -2 +1 +3 +4 +5 +6 +7	1,13					
613 ⁵⁾	2,0	-3 +3 +5	1,48					
1637	1,9	-3 +3 +4 +5	1,61					
1560	1,9	+3 +5	1,82					



phE ↗ Tab. 8.1.

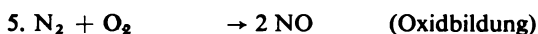
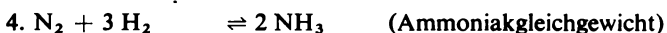
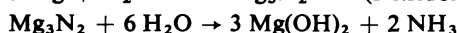
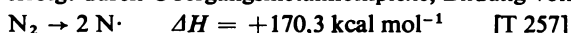
$$\rho_{\text{k}} = 0,3110 \text{ g cm}^{-3}$$

$$t_{\text{k}} = -147,1^\circ\text{C}; p_{\text{k}} = 33,3 \text{ atm}$$

$$\text{Lsl} = 1 \text{ RT H}_2\text{O}/0,023 \text{ RT N}_2 \text{ bei } 0^\circ\text{C}$$

Farblos, geruchlos, geschmacklos.

chE 1. „Reaktionsträges“ („inertes“) Gas, das nicht brennbar ist. Die chemische Aktivierung erfolgt durch Übergangsmetallkomplexe, Bildung von Stickstoffkomplexen:



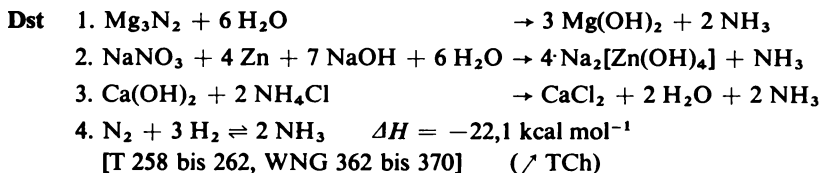
Vw Gewinnung von Düngemitteln (CaCN_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Salpeter u. a.), Inertgas (Schutzgas, Glühlampen), organische Verbindungen (Farbstoffe, Arzneimittel).

An *Qualitativ*: in organischen Verbindungen – LASSAIGNE-Probe.

Quantitativ: in organischen Verbindungen – KJELDAHL-Bestimmung, ↗ Verbindungen des Stickstoffs.

8.2.2. Verbindungen des Stickstoffs

Ammoniak – NH_3



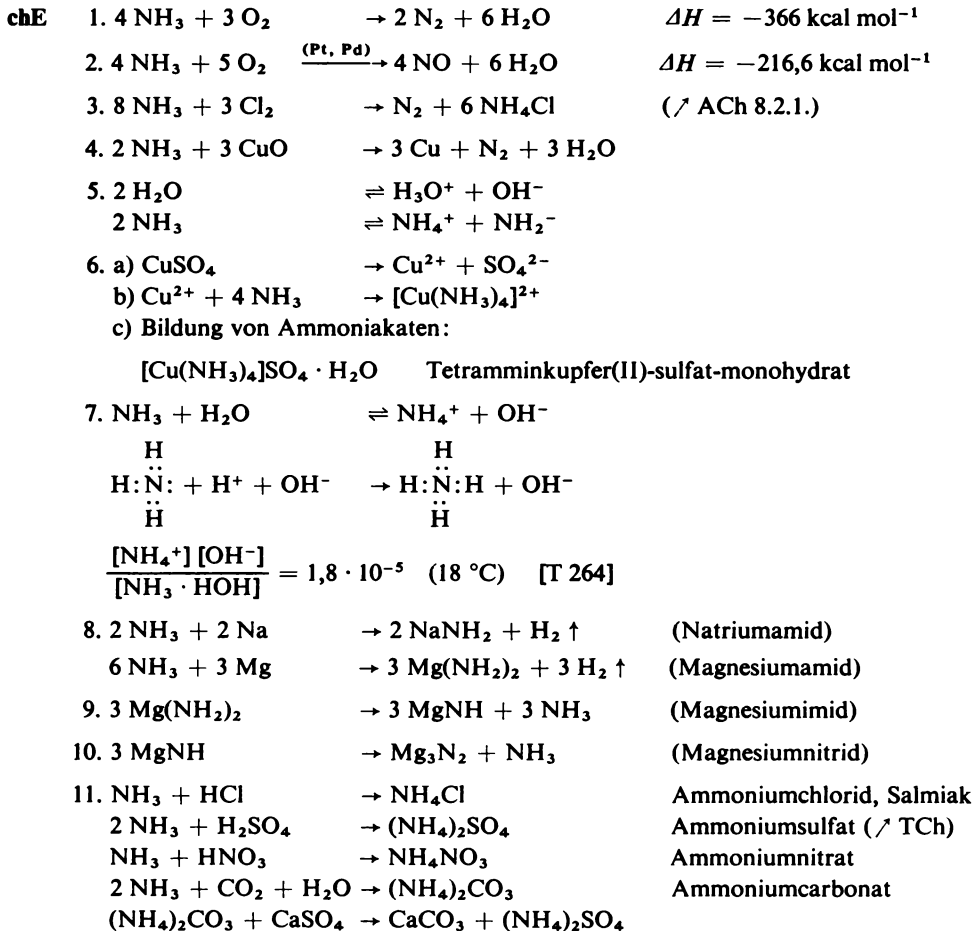
phE $\rho = 0,77147 \text{ kg Nm}^{-3}$; am *Kp.* flüssig: $\rho = 0,681 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{\text{k}} = 0,235 \text{ g cm}^{-3}$

$$F. = -77,73^\circ\text{C}; Kp. = -33,41^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{k}} = 132,4^\circ\text{C}; p_{\text{k}} = 111,5 \text{ atm}$$

Gasförmig: farblos, stechend riechend;

flüssig: wasserähnlicher Stoff mit gutem Lösungsvermögen für viele anorganische und organische Stoffe, selbst (rein) schlechter Leiter für den elektrischen Strom, viele Lösungen in flüssigem NH_3 haben ein gutes Leitvermögen.



Vw Grundlage mineralischer Düngemittel, SOLVAY-Verfahren (Ammoniak-Soda-Verfahren, \nearrow ACh 50), Herstellung von HNO_3 (OSTWALD-Verfahren, \nearrow ACh 114), Medizin, Bleicherei, Färberei, Textilindustrie, Farbstoffherstellung, Phenolharzherstellung, Metallurgie (Nitrierhärtung); flüssig als Kältemittel.

An *Qualitativ:* Nebelbildung mit HCl , als $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NESSLERS-Reagens), mit angefeuchtetem Indikatorpapier (Lackmuspapier); mikrochemisch als NH_4JO_3 , Ammoniumdipikrylaminat, $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ u. a.

Quantitativ: acidimetrisch – KJELDAHL [JB 165 bis 167, Mü 324 bis 325].

Nitride

Binäre Verbindungen mit den Elementen

Salzartige Nitride	I., II., III. Haupt- und Nebengruppe
Flüchtige Nitride	IV. bis VII. Hauptgruppe
Metallische Nitride	IV. bis VIII. Nebengruppe
Diamantartige Nitride	B, Si und P

Salzartige Nitride**phE** Tabelle 8.3. Physikalische Eigenschaften der salzartigen Nitride

Nitrid	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^{\circ}\text{C}$	$Kp.$ in $^{\circ}\text{C}$	Bemerkungen
Li_3N	1,38	840		dunkel, rostrote Kristalle
Be_3N_2	2,73	2200		weiß, pulverförmig
Ca_3N_2	2,63	1195	3900	schwarz (350°C) bis goldgelb (1150°C)

chE Sie werden durch H_2O unter NH_3 -Entwicklung zersetzt.**Flüchtige Nitride****phE** Zum Beispiel NCl_3

$$\rho = 1,653 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F. = -55,5^{\circ}\text{C}$$

Dunkelgelb, flüchtig, Öl.

chE 1. $\text{NCl}_3 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ 2. $\text{NCl}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + 3 \text{ HClO}$ **Metallische Nitride****phE** Sie leiten z. T. den elektrischen Strom.

Tabelle 8.4. Physikalische Eigenschaften der metallischen Nitride

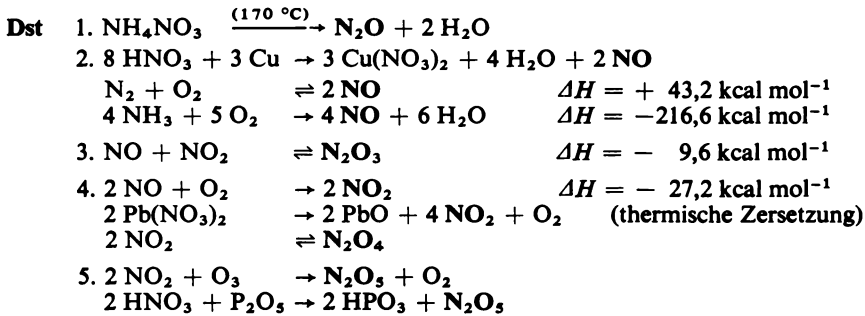
Nitrid	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^{\circ}\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
TiN	5,21	2947	hellbraun, bronzefarben	
ZrN	6,97	2982	gelbbraun	
VN	5,75	2050	graubraun, metallisch	
CrN	5,8 ... 7,7		grau-braun-schwarz	Zersetzung bei 1450°C : $\text{N}_2 + 2 \text{ Cr}$

Diamantartige Nitride**phE**

Nitrid	ρ in g cm^{-3}	Farbe, Bemerkungen
BN	2,34	Halbleiter, weiß + $\text{H}_2\text{O}_{\text{Dampf}} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$
Si_3N_4	3,44	weiß, schwach grau, unl. in verd. Säuren
P_3N_5	2,51	weiß, pulverförmig, kein Lösungsmittel bekannt

Tabelle 8.5.
Eigenschaften der
diamantartigen Nitride

Sie sind insgesamt feste, sehr schwerflüchtige Substanzen.

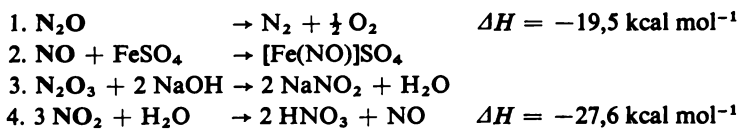
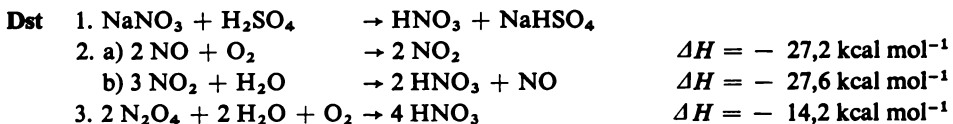
Oxide des Stickstoffs – N₂O, NO, N₂O₃, NO₂ – N₂O₄ und N₂O₅**phE** Tabelle 8.6. Physikalische Eigenschaften der Oxide des Stickstoffs

Formel	Name	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>t_k</i> in °C	<i>p_k</i> in atm	<i>Ox Z</i>
N ₂ O	Distickstoffoxid	- 90,91	- 88,56	36,5	71,6	+1
NO	Stickstoffoxid	-163,6	-151,73	-94	64	+2
N ₂ O ₃	Distickstofftrioxid	-102	3,5			+3
NO ₂	Stickstoffdioxid	- 11,25	21,10	158,2		+4
N ₂ O ₄	Distickstofftetroxid	(2 Isomere bekannt)				+4
N ₂ O ₅	Distickstoffpentoxid	30	47			+5

chE Tabelle 8.7. Sauerstoffsäuren des Stickstoffs [nach WNG 382]

Oxydations- zahl	Formel		Name	Salze
	Orthoform	Metaform		
-1	H ₂ NO		Hydroxylamin	Hydroxylamide
+1	H ₂ NO ₂ ¹⁾	H ₂ N ₂ O ₂	hyposalpetrige Säure	Hyponitrite
+3	H ₂ NO ₃	HNO ₃	salpetrige Säure	Nitrite
+5	H ₂ NO ₄	HNO ₃	Salpetersäure	Nitrate
+7	H ₂ NO ₅	HNO ₄	Peroxosalpetersäure	Peroxonitrate

1) bisher nicht bekannt

**Vw** NO über NO₂ zur Herstellung von HNO₃ (/ TCh).Salpetersäure – HNO₃



Weitere Reaktionen / 2. a) und b).

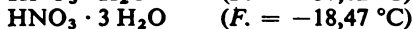


(OSTWALD-Verfahren, / TCh)

phE $\rho = 1,503 \text{ g cm}^{-3}$

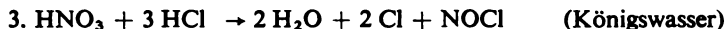
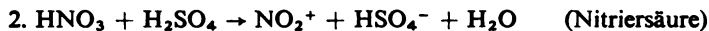
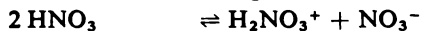
$F. = -41,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = 83 \text{ }^\circ\text{C}$

HNO₃ bildet mit Wasser Hydrate:



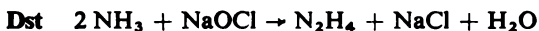
Das azeotrope Gemisch H₃O · NO₃ · 2 H₂O (Trihydrat) ist konz. Salpetersäure.

chE 1. Elektrisches Leitvermögen der wasserfreien Säure:



Vw Für viele Zweige der Produktion von Bedeutung. Herstellung von Nitraten, Nitrieren organischer Verbindungen (/ OCh 15.), Metallbearbeitung [ABC2 1224].

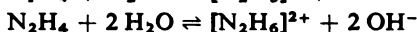
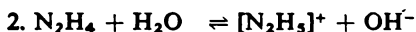
Hydrazin - N₂H₄



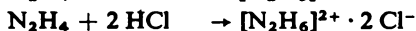
phE $\rho = 1,0083 \text{ g cm}^{-3}$

$F. = 1,54 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = 113,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, ölige Flüssigkeit, hygroskopisch, charakteristischer Geruch.



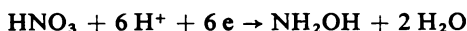
Es bilden sich Hydrazinium-Ionen, schwach basisch.



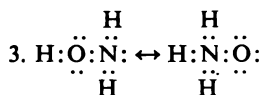
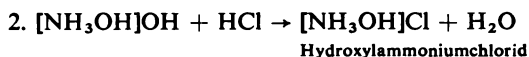
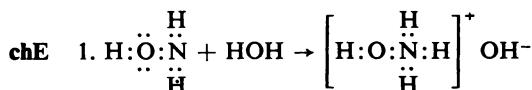
Es bilden sich zwei Reihen Hydraziniumsalze.



Vw In wäßriger alkalischer Lösung als Reduktionsmittel (Oxydationsprodukt N₂ entweicht, Überschuß wird durch Kochen zerstört).

Hydroxylamin – NH₂OH**Dst** Kathodische Reduktion von HNO₃:**phE** *F.* = 33,1 °C; *Kp.* = 58 °C bei 22 Torr

Weiß fest; es neigt bei höheren Temperaturen zu explosionsartigem Zerfall und ähnelt in seinen Eigenschaften dem Hydrazin.



I II tautomere Formen

Vw Einsatz als Reduktionsmittel.Stickstoffwasserstoffsäure – HN₃**Dst** NaNH₂ + N₂O ⇌ NaN₃ + H₂O**phE** *F.* = –80 °C; *Kp.* = 35,7 °C

Wasserhell, leicht beweglich, flüssig, ätzender Geruch, giftig.

chE 1. 2 HN₃ → H₂ + 3 N₂ Δ*H* = –126 kcal mol^{–1}2. Es bildet Azide wie AgN₃, Pb(N₃)₂ (sie detonieren bei Hitze und Schlag → Sprengtechnik – Initialzündler); das Azidion ist ein Pseudohalogenidion.Salpetrige Säure – HNO₂**Dst** AgNO₂ + HCl → AgCl + HNO₂**phE** Schwache Säure; sie existiert nur in stark verdünnten Lösungen.**chE** 3 HNO₂ ⇌ HNO₃ + 2 NO + H₂O (Disproportionierung)

8.3. Phosphor und seine Verbindungen

8.3.1. Phosphor – P

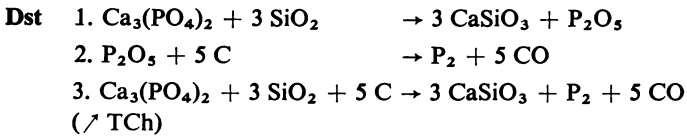
Gs Phosphor wurde 1669 von dem Alchimisten HENNIG BRAND bei der Suche nach dem Stein der Weisen entdeckt. 1771 ist P durch SCHEELE aus Knochen gewonnen worden. Von LAVOISIER wurde P zuerst als chemisches Element erkannt.

Vk P kommt fast ausschließlich in Form von Salzen der Phosphorsäure vor:

Phosphorit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
Hydroxyl-Apatit	$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	
Fluor-Apatit	$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	
Chlor-Apatit	$3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$	
Vivianit	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Blaueisenerz
Wavellit	$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	

Lagerstätten: UdSSR (Halbinsel Kola), Nordafrika (Tunis, Marokko), USA (Florida).

Wichtiger Bestandteil des Pflanzen- und Tierorganismus (Eiweißstoffe – Phosphorproteide, Nucleoproteide).



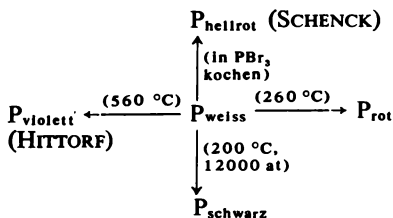
phE ↗ Tab. 8.1.

P tritt in mehreren monotropen Modifikationen auf.

Tabelle 8.8. Modifikationen und physikalische Eigenschaften des Phosphors

Modifikation	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Lsl in CS_2	Bemerkungen
Weißer P	1,82	44,2	280	ll	tetraedrische P_4 -Moleküle = Tetraphosphor, kristallisiert kubisch
Roter P	2,2			ul	Polymerisationsprodukt des wei- ßen P, Endglied violetter P, keine einheitliche Modifikation
Violetter P (HITTORF)	2,35	620		ul	kristallisiert gut, monoklin
Hellroter P (SCHENCK)	1,88			ul	Mischpolymerisat von P mit 10 bis 30% PBr_3
Schwarzer P	2.69			ul	eisengrau, metallischer Glanz, Halbleiter

Modifikationen des Phosphors, Bildungsbedingungen:



Beständigkeit der Modifikationen:



Weißer P: stark giftig, kräftiges Reduktionsmittel, Entzündungstemperatur 60 °C, äußerst reaktionsfähig (Phosphoreszenz), spröde (Kälte) bis wachweich (Zimmertemp.).

Roter P: ungiftig, schwaches Reduktionsmittel, Entzündungstemperatur 400 °C, weniger reaktionsfähig.

- chE**
1. $2 P + 2\frac{1}{2} O_2 \rightarrow P_2O_5 \quad \Delta H = -370 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $P_4 + 16 H_2O \xrightarrow{(600 \text{ }^\circ\text{C})} 4 H_3PO_4 + 10 H_2$ (LILJENROTH-Verfahren)
 3. $P_4 + 3 KOH + 3 H_2O \rightarrow PH_3 + 3 KH_2PO_2$
 4. $2 P + 3 Cl_2 \rightarrow 2 PCl_3$
 5. $P_{\text{weiss}} + CuSO_4 \text{ Lösung} \rightarrow Cu_3P_2$
 6. Die $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung (Valenzaufweitung) ist möglich.

Vw **Weißer P:** durch starke Giftwirkung beschränkte Anwendung (bestimmte pharmazeutische Präparate, Rattengift usw.).

Roter P: hauptsächlich als Bestandteil der Reibflächen von Zündholzschachteln ($P + KClO_3$ – Initialzündler), Sicherheitszündhölzer.

An **Qualitativ:** Mg_3P_2 (+ H_2O : Geruch nach PH_3), MITSCHERLICH-Probe, Phosphat als Ammoniumphosphormolybdat (NH_4MgPO_4); mikrochemisch als $[CoCl(H_2O)(NH_3)_4]HPO_4$.

Quantitativ: als $Mg(NH_4)PO_4$ und $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3$ gravimetrisch [Mü 360 bis 361].

8.3.2. Verbindungen des Phosphors

Wasserstoffverbindungen des Phosphors – PH_3 und P_2H_4

- Dst**
1. $Ca_3P_2 + 6 H_2O \rightarrow 3 Ca(OH)_2 + 2 PH_3$
 2. $PH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + PH_3$
 3. $P_4 + 3 KOH + 3 H_2O \rightarrow 3 KH_2PO_2 + PH_3$
 4. $P_4 + 6 H_2 \xrightarrow{(300 \text{ }^\circ\text{C})} 4 PH_3$ (bei hohem Druck)
 5. $P_{\text{fest}} + 3 H \rightarrow PH_3 \quad \Delta H = -158 \text{ kcal mol}^{-1}$
- Umsetzung mit atomarem Wasserstoff ↗ ACh 3.1., Hydride.

phE **PH_3 – Phosphin (Monophosphin)**

$$\rho = 1,5307 \text{ kg Nm}^{-3}$$

$$F. = -133,8 \text{ }^\circ\text{C}; Kp. = -87,77 \text{ }^\circ\text{C}$$

Farblos, charakteristischer Geruch, gasförmig, giftig, dem NH_3 ähnlich (basische Eigenschaften schwächer).

P_2H_4 – Diphosphin

$$\rho = 1,012 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F. = -10 \text{ }^\circ\text{C}; Kp. = 51,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

Farblos, flüssig, an der Luft selbstentzündlich, keine basischen Eigenschaften.

- chE** 1. $\text{PH}_3 + \text{HCl} \rightarrow [\text{PH}_4]^+\text{Cl}^-$ Phosphoniumchlorid
 2. $\text{PH}_4\text{J} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-\text{HJ}} \text{PH}_4\text{OH} \rightarrow \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 3. $\text{PH}_3 + 2 \text{O}_2 \xrightarrow{(150^\circ\text{C})} \text{H}_3\text{PO}_4$
 4. $3 \text{P}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{PH}_3 + 2 \text{P}$ (Disproportionierung)

Phosphide

Binäre Verbindungen mit den Elementen des PSE

Salzartige Phosphide	I. bis III. Haupt- und Nebengruppe
Flüchtige Phosphide	IV. bis VII. Hauptgruppe
Metallische Phosphide	IV. bis VII. Nebengruppe

Salzartige Phosphide

- phE** Zum Beispiel: Ca_3P_2
 $\rho = 2,51 \text{ g cm}^{-3}$
 $Kp. = 1600^\circ\text{C}$
 Rotbraun.

- chE** $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{PH}_3$

Flüchtige Phosphide \nearrow Halogenverbindungen des P.**Metallische Phosphide**

Zum Beispiel: ZrP_2
 $\rho = 4,77 \text{ g cm}^{-3}$

Grau, glänzend, hart, unlöslich in H_2O und Säuren (Ausnahme: konz. H_2SO_4 in der Hitze).

Oxide des Phosphors – P_2O_3 und P_2O_5 (P_4O_6 und P_4O_{10})

- Dst** $4 \text{P} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{P}_2\text{O}_3$
 $4 \text{P} + 5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{P}_2\text{O}_5$

- phE** P_2O_3 – Phosphor(III)-oxid (P_4O_6)

$\rho = 2,135 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 23,8^\circ\text{C}$; $Kp. = 175,3^\circ\text{C}$

Weiß, voluminös, Schneeflockenform, giftig, dimer.

P_2O_5 – Phosphor(V)-oxid (P_4O_{10})

$\rho = 2,7 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 569^\circ\text{C}$, $Kp. = 591^\circ\text{C}$

Farblos, leicht, schneeähnlich, dimer, geruchlos, sehr hygroskopisch.

- chE** 1. $2 \text{P}_4\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{P}_{\text{tot}} + 3 \text{P}_2\text{O}_4$ Phosphor(IV)-oxid
 (Disproportionierung)
 2. $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$
 Das Erhitzen an der Luft führt zur Verbrennung.



P₂O₅ (P₄O₁₀)



Vw P₂O₅ (P₄O₁₀) im chemischen Laboratorium als Trockenmittel und wasserentziehendes Mittel.

Säuren des Phosphors

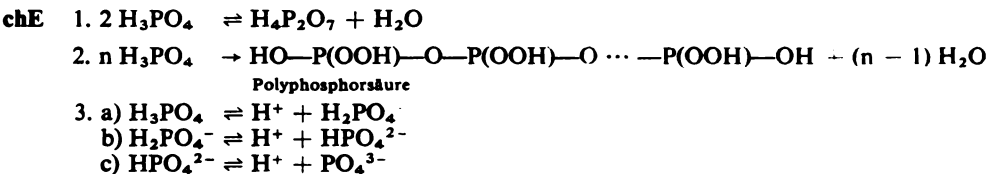
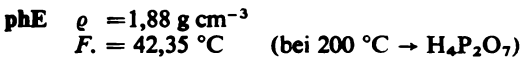
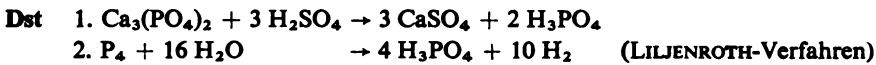
Tabelle 8.9. Sauerstoffsäuren des Phosphors [nach WNG 398]

Säuretyp	OxZ	Summenformel	Name	Salz
H ₃ PO _n Orthosäuren	+1	H ₃ PO ₂	hypophosphorige Säure	Hypophosphite
	+3	H ₃ PO ₃	phosphorige Säure	Phosphite
	+5	H ₃ PO ₄	Phosphorsäure	Phosphate
	(+7) ¹⁾	H ₃ PO ₅	Peroxo-trioxophosphorsäure	Peroxo-trioxophosphate
	+1	-	-	-
HPO _{n-1} Metasäuren	+3	HPO ₂	Dioxophosphor(III)-säure	Dioxophosphate(III)
	+5	HPO ₃	Metaphosphorsäure	Metaphosphate
	+7	(HPO ₄)	Peroxophosphor(V)-säure	Peroxophosphate(V)
H ₄ P ₂ O _n Disäuren	+3	H ₄ P ₂ O ₅	diphosphorige Säure	Diphosphite
	+4	H ₄ P ₂ O ₆	Hypophosphorsäure	Hypophosphate
	+5	H ₄ P ₂ O ₇	Diphosphorsäure	Diphosphate
	+6	H ₄ P ₂ O ₈	Peroxdiphosphorsäure	Peroxdiphosphate

¹⁾ Begriff „Oxydationszahl“ ist formal aufzufassen.

Orthophosphorsäure – H₃PO₄

Die Orthosäuren sind im Bild 8.1 (/ ACh 120) dargestellt.



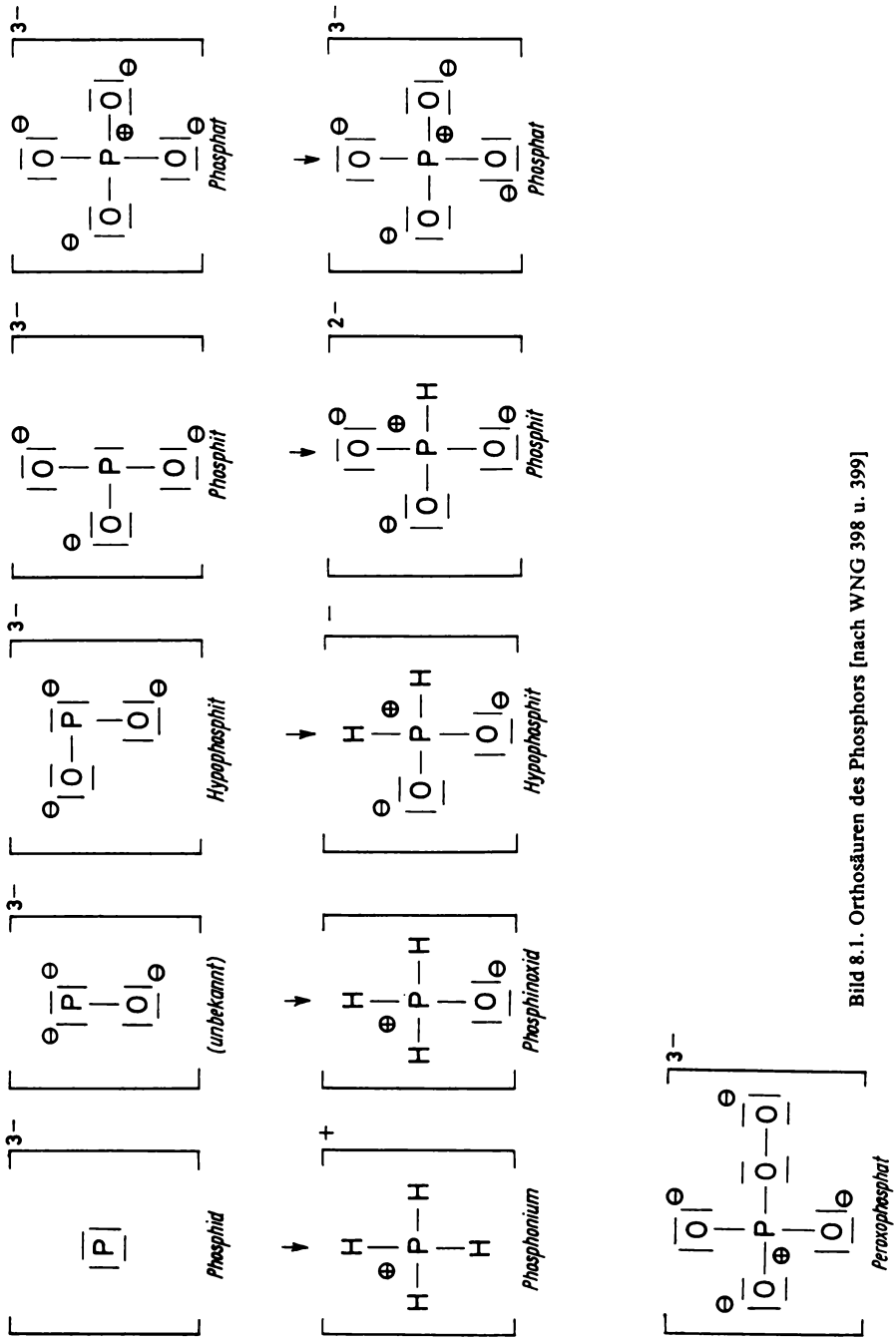
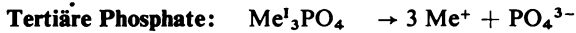
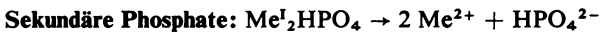


Bild 8.1. Orthosäuren des Phosphors [nach WNG 398 u. 399]

Phosphate (Orthophosphate)



phE Primäre Orthophosphate sind sämtlich wasserlöslich, bei sekundären und tertiären lösen sich nur die Alkalisalze in Wasser.

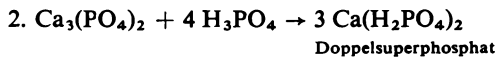
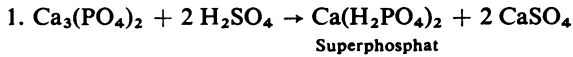
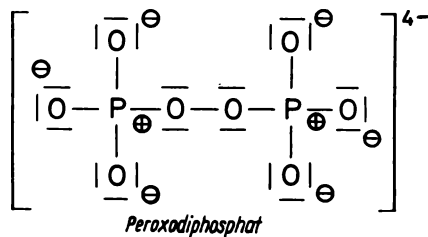
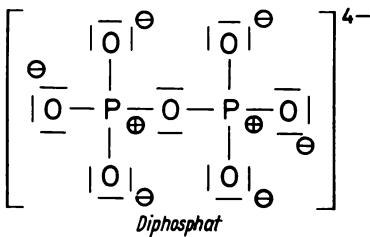
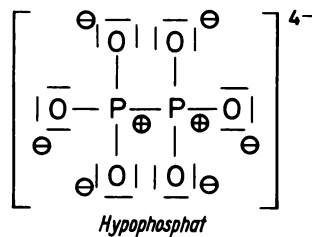
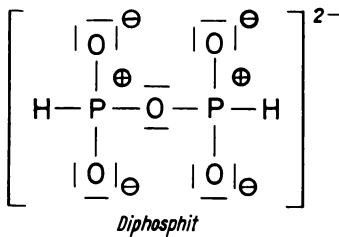
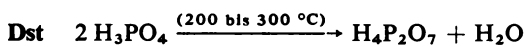
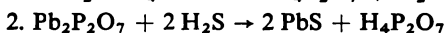
Vw Düngemittel**Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) – $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$** 

Bild 8.2. Anionen-Disäuren des Phosphors [nach WNG 399]



phE $F. = 61 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, glasige Masse.



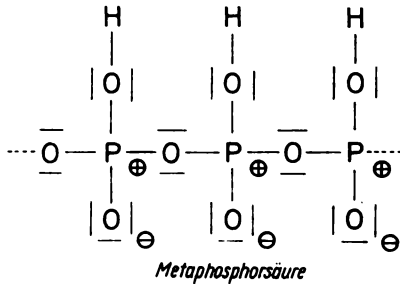
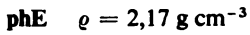
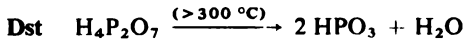
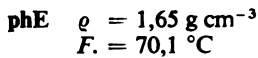
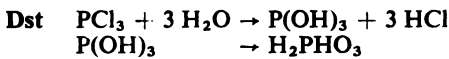
Metaphosphorsäure – HPO_3 

Bild 8.3. Metaphosphorsäure [nach WNG 404]



Farblos durchsichtig oder weiß, weich-klebrig, zerfließend, leicht löslich in $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.

Phosphorige Säure – H_2PHO_3 

Farblos, kristallin, hygroskopisch, an der Luft langsame Oxydation $\rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$.

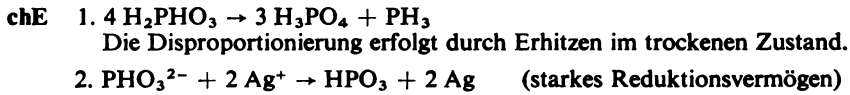
Halogenverbindungen des Phosphors – PX_3 , PX_5 , P_2X_4 und POX_3

Tabelle 8.10. Übersicht über die Halogenverbindungen des Phosphors [nach WNG 408]

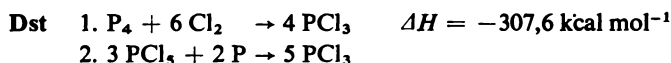
Typ	Fluorid	Chlorid	Bromid	Jodid	Konstitution
PX_3	farbloses Gas $F. -160\text{ }^\circ\text{C}$ $Kp. -101\text{ }^\circ\text{C}$	farblose Flüssigkeit $F. -92\text{ }^\circ\text{C}$ $Kp. 74,5\text{ }^\circ\text{C}$	farblose Flüssigkeit $F. -40\text{ }^\circ\text{C}$ $Kp. 172\text{ }^\circ\text{C}$	rote Kristalle $F. 61\text{ }^\circ\text{C}$	
PX_5	farbloses Gas $F. -83\text{ }^\circ\text{C}$ $Kp. -75\text{ }^\circ\text{C}$	farblose Kristalle $Sb/p. 100\text{ }^\circ\text{C}$ $F. 148\text{ }^\circ\text{C}$	rotgelbe Kristalle $F. < 100\text{ }^\circ\text{C}$ $Kp. 106\text{ }^\circ\text{C}$	tiefdunkelrote Prismen	
P_2X_4		farblose Flüssigkeit $F. -28\text{ }^\circ\text{C}$ $Kp. 180\text{ }^\circ\text{C}$		hellorangefarbene Prismen $F. 124,5\text{ }^\circ\text{C}$	

Tabelle 8.10 (Fortsetzung)

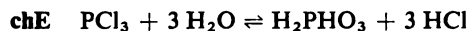
Typ	Fluorid	Chlorid	Bromid	Jodid	Konstitution
POX ₃	farbloses Gas F. -68 °C Kp. -40 °C	farblose Flüssigkeit F. +1,0 °C Kp. 105,4 °C	farblose Kristalle F. 56 °C Kp. 193 °C		

(PNCl₂)_x – Phosphornitridhalogenide sind lineare Polymere.

Phosphortrichlorid – PCl₃



phE ρ = 1,5778 g cm⁻³
F. = -92 °C; Kp. = 74,1 °C
Farblos, dünnflüssig an der Luft rauchend, reizt zu Tränen.

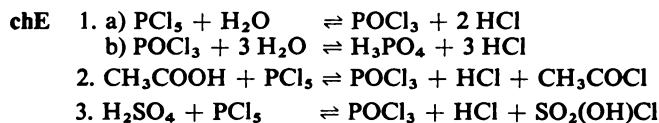


Phosphorpentachlorid – PCl₅ [Phosphor(V)-chlorid]



phE ρ = 2,12 g cm⁻³
Sblp. = 159 °C

Weiß, glänzend, kristallin, raucht an der Luft, stechende Dämpfe.



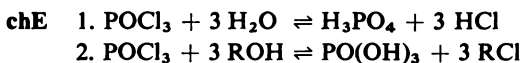
Vw Chlorierung von Säuren und Alkoholen.

Phosphorylchlorid – POCl₃



phE ρ = 1,675 g cm⁻³
F. = 1 °C; Kp. = 105,3 °C

Farblos, stark lichtbrechend, stechend riechend, an der Luft rauchend.



Tetraphenylphosphoniumchlorid [(C₆H₅)₄P]Cl

Gutes Fällungsmittel in der analytischen Chemie.

8.4. Arsen und seine Verbindungen

8.4.1. Arsen – As

Gs Die Verbindungen Realgar As_4S_4 und Auripigment As_2S_3 wurden bereits von ARISTOTELES und THEOPHRAST erwähnt. Metallisches Arsen ist von ALBERTUS MAGNUS – um 1250 – beschrieben worden. Die Anwendung der Arsenverbindungen in der Heilkunde geht auf PARACELSUS (*Jatrochemie*) zurück.

Vk *Gediegen*: als Scherbenkobalt (Fliegenstein).

Gebunden (vorwiegend an Metalle – Arsenide):

Arsenide

Arseneisen	FeAs_2	Arsenikalkies, Löllingit
Arsenkies	FeAsS	isomorphes Gemisch von $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$, Giftkies
Glanzkobalt	CoAsS	Kobaltin
Speiskobalt	CoAs_2	Smaltin
Weißnickelkies	NiAs_2	Chloanit
Rotnickelkies	NiAs	Nickelin

Sulfide

Realgar	As_4S_4	Rauschrot
Auripigment	As_2S_3	Rauschgelb
Verwitterungsprodukt der Arsenerze:		
Arsentrioxid	As_2O_3	Arsenolith, Claudetit

Dst $\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$
Arsenkies wird unter Luftabschluß erhitzt, As sublimiert.

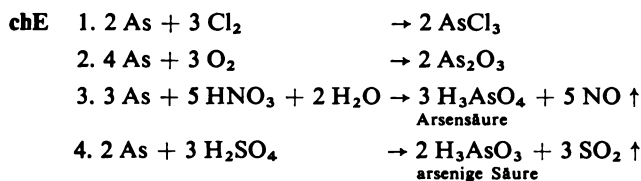
phE / Tab. 8.1.

Es treten hauptsächlich 2 allotrope Modifikationen (monotrop) auf:

graues, metallisches Arsen $\rho = 5,72 \text{ g cm}^{-3}$
stahlgrau, metallisch glänzend, hexagonal rhomboedrisch, kristallin, elektrisches Leitvermögen gering;

gelbes Arsen $\rho = 1,97 \text{ g cm}^{-3}$
durchsichtig, wachweich, kristallin, nichtmetallisch, metastabil, leitet den elektrischen Strom nicht, leicht löslich in CS_2 .

(3. Modifikation schwarzglänzend, amorph, spröde)



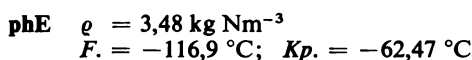
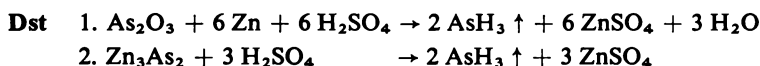
Vw Flintenschrot, Schädlingsbekämpfung, Legierungsmetall (mit Schwermetallen).
Alle löslichen Arsenverbindungen sind stark giftig (Gifte der Abteilung 1).

An *Qualitativ:* als As mittels MARSHScher Probe; mikrochemisch als $Cs_3[AsJ_6]$ und als $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6 H_2O$.

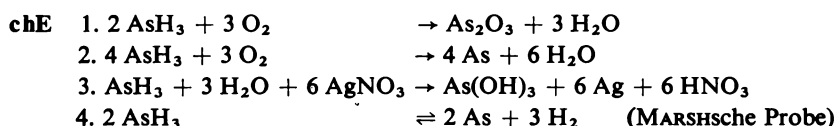
Quantitativ: als Ag_3AsO_4 und als $Mg(NH_4)[AsO_4] \cdot 6 H_2O$ gravimetrisch; bromatometrisch, jodometrisch und bromometrisch.

8.4.2. Verbindungen des Arsens

Arsenwasserstoff – AsH_3 (Arsin)

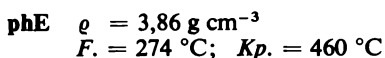
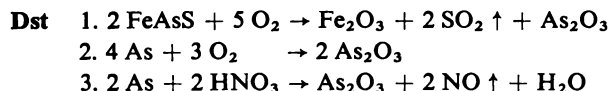


Gasförmig, farblos, unangenehmer knoblauchartiger Geruch, äußerst giftig.

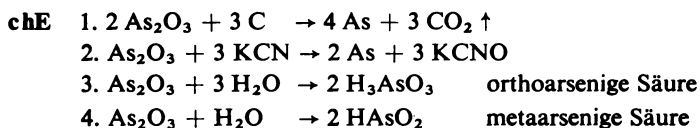


Beim Erhitzen zerfällt AsH_3 unter Energieabgabe.

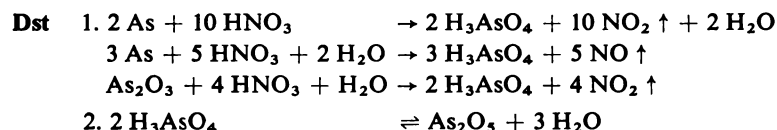
Arsentrioxid – As_2O_3 (Arsenik)



Farblos, kristallin.

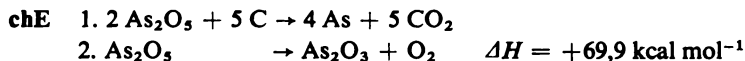


Arsenpentoxid, Arsen(V)-oxid – As_2O_5

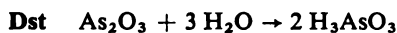


phE $\rho = 4,09 \text{ g cm}^{-3}$

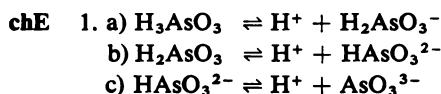
Undurchsichtig weiße Masse, glasig, an der Luft zerfließend.



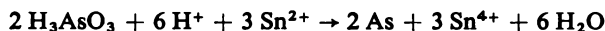
Arsenige Säure – H_3AsO_3



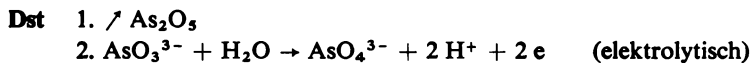
phE Im freien Zustand ist H_3AsO_3 nicht sehr beständig.



2. BETTENDORFSche Arsenprobe [WNG 415]:

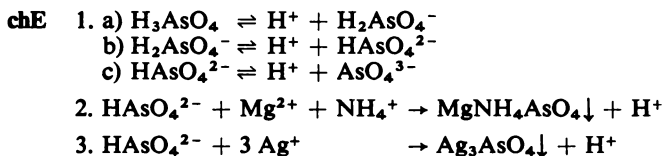


Arsensäure – H_3AsO_4

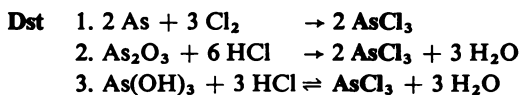


phE $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$
 $\rho = 2,0 \text{ bis } 2,5 \text{ g cm}^{-3}$
 $Kp. = 36,1 \text{ }^\circ\text{C}$

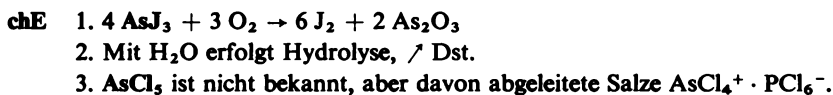
Kristallin, hygroskopisch.



Arsenhalogenide – AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 , AsJ_3 , AsF_5 und As_2J_4



phE \nearrow Tab. 8.11.



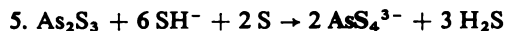
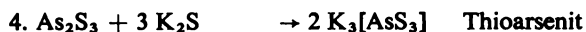
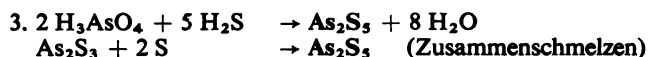
phE Tabelle 8.11. Physikalische Eigenschaften der Arsenhalogenide

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^{\circ}\text{C}$	$Kp.$ in $^{\circ}\text{C}$	Farbe	Aggregat- zustand	Bemerkungen
AsF_3	3,01	- 5,95	58	farblos	flüssig	sehr giftig, stark die Haut angreifend
AsCl_3	2,16	-19,8	131,4	farblos	flüssig	sehr giftig, ölig
AsBr_3	3,54	31,2		farblos	fest	kristallin, hygroskopisch
AsJ_3	4,39	144	424	rot	fest	giftig, kristallin, Tafeln
AsF_5	7,71 ¹⁾	-79,8	-52,8	farblos	gasförmig	sehr giftig

¹⁾ in kg Nm^{-3}

Arsenschwefelverbindungen – As_4S_4 , As_2S_3 und As_2S_5 sowie Thioarsenite und Thioarsenate

Dst 1. Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen:



Es entstehen Thioarsenate, z. B. $\text{Na}_3[\text{AsS}_4]$.

phE Tabelle 8.12. Physikalische Eigenschaften der Arsenschwefelverbindungen

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^{\circ}\text{C}$	$Kp.$ in $^{\circ}\text{C}$	Bemerkungen
As_4S_4	3,506	307	565	rote Kristalle, rotgelbes Pulver
As_2S_3	3,43	300	707	gelbe Stücke, gelbes Pulver
As_2S_5				zitronengelbes Pulver, $>90^{\circ}\text{C}$ Zerfall

Tetraorganoarsoniumsalze – $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{As}]\text{Cl}$

Gute Fällungsmittel in der analytischen Chemie.

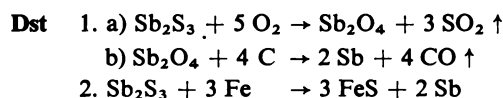
8.5. Antimon und seine Verbindungen

8.5.1. Antimon – Sb

Gs Grauspießglanz war bereits im Altertum bekannt. Im 15. Jh. beschreibt BASILIUS VALENTINUS (Benediktinermönch) die Darstellung des Metalls, die Verwendung seiner Legierungen und mehrere Präparate.

Vk	Hauptsächlich vorkommende Verbindungen:	
Grauspießglanz	Sb_2S_3^*	Antimonglanz
Weißspießglanz	Sb_2O_3	(Zersetzungsprodukt von Grauspießglanz)
Breithauptit	NiSb	
Schwarzerz	$4 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	dunkles Fahlerz
Antimonsilberblende	$3 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	dunkles Rotgültigerz
Ullmannit	NiSbS	
Diskrasit	Ag_2Sb	

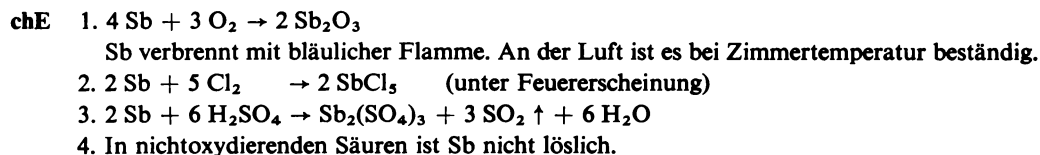
Gelegentlich kommt Sb auch gediegen vor.
Große Sb-Lager in China, Mexiko und Bolivien.



phE / Tab. 8.1.

Silberweißes Metall, brüchig, mäßig hart, leicht zu pulverisieren. Kristallisiert in Rhomboedern, leitet den elektrischen Strom (3,7% der Leitfähigkeit des Ag) — graues metallisches Antimon.

Daneben als zweite Modifikation das schwarze Antimon (amorph, leitet den elektrischen Strom nicht).

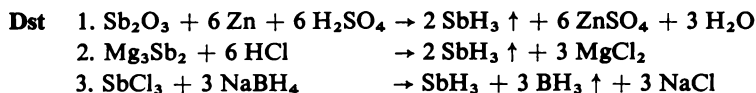


Vw Legierungsmetall (härtender Bestandteil): Lagermetall, Letternmetall, Hartblei, Britanniametall. Präparate des Sb in der Human- und Veterinärmedizin. Dotierungsmaterial in der Halbleiterindustrie.

An *Qualitativ*: auch mikrochemisch als $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ und als $\text{Ag}(\text{SbO})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Quantitativ: als Sb_2S_3 , Sb_2S_5 und als Sb_2O_4 gravimetrisch; bromatometrisch, jodometrisch und elektrolytisch.

8.5.2. Verbindungen des Antimons

Antimonwasserstoff – SbH_3 (Stibin)



phE $\rho = 5,30 \text{ mg cm}^{-3}$
 $F. = 88 \text{ }^\circ\text{C}$, $Kp. = -17 \text{ }^\circ\text{C}$
 Farbloses, übelriechendes, giftiges Gas.

chE 1. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ Hexahydroxo-antimonsäure

2. $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Diese Verbindung ist schwer löslich. Weitere schwerlösliche Antimonate sind bekannt.

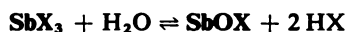
Dioxoantimon(III)-säure – HSbO_2 und H_3SbO_3 (antimonige Säure)

Dst $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaSbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Natriumantimonit

phE HSbO_2 (Metaform) und H_3SbO_3 (Orthoform) sind nur in wässriger Lösung bekannt. Die Darstellung der definierten Verbindungen ist noch nicht gelungen.

chE 1. $\text{SbO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SbOOH} \rightleftharpoons \text{SbO}^+ + \text{OH}^-$

2. Bildung von Antimonoxidsalzen:



Antimonhalogenide – SbF_3 , SbCl_3 , SbBr_3 , SbJ_3 , SbF_5 und SbCl_5

Dst 1. $2\text{Sb} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{SbCl}_3$

2. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$

3. $\text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SbCl}_5$

phE Tabelle 8.13. Eigenschaften der Antimonhalogenide

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Farbe	Aggregat- zustand	Bemerkungen
SbF_3	4,38	290	376	weiß	fest	kristallin, starkes Reduktionsmittel, im KSbF_4 mehrkerniges $\text{Sb}_4\text{F}_{16}^{4-}$ -Ion
SbCl_3	3,14	73,3	221	weiß	fest	kristallin, Hydrolyse an der Luft $\rightarrow \text{SbOCl}$
SbBr_3	4,148	97	280	weiß	fest	kristallin, hydrolysiert
SbJ_3	4,85	170	400	rot	fest	kristallin (Blättchen), hydrolysiert an der Luft
SbF_5	2,99	8,3	142,7	farblos	flüssig	ölig, stark hautätzend
SbCl_5	2,346	4	70 ¹⁾	gelblich	flüssig	ölig, hydrolysiert

(Existenz von SbJ_5 noch fraglich)

¹⁾ bei 18 Torr

chE 1. $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$

2. $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$

Antimonschwefelverbindungen – Sb_2S_3 und Sb_2S_5 sowie Thioantimonite und Thioantimonate

Dst 1. $2\text{Sb} + 3\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$ (Zusammenschmelzen)

2. $2\text{Sb} + 5\text{S} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_5$ (Zusammenschmelzen)

3. $2\text{Sb}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$

4. $2\text{Sb}^{5+} + 5\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_5$

5. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{S}^{2-} \rightarrow 2 \text{SbS}_3^{3-}$ Thioantimonit- bzw. Trithioantimonat(III)-Ion
 6. $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 3 \text{S}^{2-} \rightarrow 2 \text{SbS}_4^{3-}$ Thioantimonat- bzw. Tetrathioantimonat(V)-Ion

phE Sb_2S_3

$$\rho = 4,61 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F. = 546 \text{ }^\circ\text{C}, Kp. = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$$

Halbleiter, grauschwarzes Pulver oder (2. Modifikation) orangerot.

 Sb_2S_3 Antimonglanz

$$\rho = 4,63 \text{ g cm}^{-3}$$

Bleigrau, kristallin, metallglänzend.

 Sb_2S_5

$$\rho = 4,12 \text{ g cm}^{-3}$$

- chE** 1. $3 \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{SbS}_4$ (SCHLIPPESCHES SALZ)
 2. $2 \text{Na}_3\text{SbS}_4 + 6 \text{HCl} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{NaCl} + 3 \text{H}_2\text{S}$
 3. $2 \text{SbS}_3^{3-} + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} \uparrow$
 4. $2 \text{SbS}_4^{3-} + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_5 + 3 \text{H}_2\text{S} \uparrow$

Antimonorganische Verbindungen

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}]\text{Cl}$: großvolumiges Kation.

8.6. Wismut und seine Verbindungen**8.6.1. Wismut – Bi**

- Gs** Im 15. Jh. wurde Wismut von BASILIUS VALENTINUS (Benediktinermönch) als ein dem Zinn ähnliches Metall erwähnt. POTT und BERGMAN (beides Phlogistonchemiker) beschrieben das Wismut als besonderes Element von metallischem Charakter (18. Jh.).

- Vk** Bi ist ein sehr seltenes Element.

Wichtigste Wismutminerale

Wismutsulfid	Bi_2S_3	Wismutglanz, Bismutin
Wismutoxid	Bi_2O_3	Wismutocker, Bismit
Galenobismutit	PbBi_2S_4	
Silberwismutglanz	AgBiS_2	Schapbachit
Kupferwismutglanz	CuBiS_2	Emplektit
Tellurwismut	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	Tetradymit
Eulytin	$\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$	

- Dst** 1. $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{CO} \uparrow$ (Reduktionsarbeit)
 2. $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Bi} + 3 \text{FeS}$ (Niederschlagsarbeit)

- phE** / Tab. 8.1.

Rötlichweiß, glänzend, kristallin (rhomboedrisch), leitet den elektrischen Strom schlecht.

- chE** 1. $4 \text{ Bi} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3$
 Bi verbrennt mit bläulicher Flamme, an der Luft bei Zimmertemperatur ist es beständig.
 2. $2 \text{ Bi} + 6 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ SO}_2 \uparrow + 6 \text{ H}_2\text{O}$
 Bi löst sich in heißer konz. Schwefelsäure.
 3. In nichtoxydierenden Säuren ist es nicht löslich.
- Vw** Legierungsmetall für niedrig schmelzende Legierungen: Roschesches Metall, Woodsches Metall, Lipowitzzches Metall. Schmelzsicherungen. Feuerlöscher, Guß von Druckstöcken.
- An** *Qualitativ*: Lötrohrprobe; mikrochemisch als $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{J}_6$, $\text{KBi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ und als $\text{Cs}[\text{BiCl}_7]$.
Quantitativ: als BiOJ , BiPO_4 und als Bi_2S_3 gravimetrisch; argentometrisch, bromatometrisch und oxydimetrisch.

8.6.2. Verbindungen des Wismuts

Wismutwasserstoff – BiH_3 (Bismutan)

- Dst** $\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + 6 \text{ HCl} \rightarrow 3 \text{ MgCl}_2 + 2 \text{ BiH}_3 \uparrow$
- phE** Wenig beständiges Gas; es zerfällt bei Zimmertemperatur in seine Bestandteile.

Wismutoxid – Bi_2O_3

- Dst** 1. $2 \text{ Bi}_2\text{S}_3 + 9 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 6 \text{ SO}_2 \uparrow$
 2. $4 \text{ Bi} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3$
 3. $4 \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 + 12 \text{ NO}_2 \uparrow + 6 \text{ O}_2 \uparrow$
- phE** $\rho = 8,929 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 817 \text{ }^\circ\text{C}$, $Kp. = 1890 \text{ }^\circ\text{C}$
 Gelb, in der Hitze rotbraun, 3 Modifikationen (α , β , γ).

- chE** 1. In H_2O und Laugen ist Bi_2O_3 unlöslich,
 2. in Säuren löst es sich unter Bildung von Salzen.

Wismuthydroxid – $\text{Bi}(\text{OH})_3$

- Dst** $\text{Bi}^{3+} + 3 \text{ OH}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$
- phE** $\rho = 4,36 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 415 \text{ }^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung)
 Weiß, voluminös, Pulver.

- chE** 1. $\text{Bi}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{Wärme}} \text{BiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{ BiO}(\text{OH}) \xrightarrow{\text{höhere Temperatur}} \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 2. In Säuren ist $\text{Bi}(\text{OH})_3$ unter Salzbildung löslich.
 3. In Laugen ist $\text{Bi}(\text{OH})_3$ unlöslich.
 4. Meta- und Orthobismutate sind bekannt.

Wismuthalogenide – BiF_3 , BiCl_3 , BiBr_3 , BiJ_3 , BiF_5 und BiCl_2



phE Es treten Metall–Metall-Bindungen auf, Bi_9^{5+} -Struktureinheiten wurden nachgewiesen.

Tabelle 8.14. Eigenschaften der Wismuthalogenide

Formel	ρ in g cm^{-3}	<i>F.</i> in $^\circ\text{C}$	<i>Kp.</i> in $^\circ\text{C}$	Farbe	Aggregat- zustand	Bemerkungen
BiF_3	8,73	725		grauweiß	fest	kristallin, in H_2O unl.
BiCl_3	4,75	224	441	farblos	fest	kristallin + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Zersetzung
BiBr_3	5,594	218	461	gelb bis tiefrot	fest	kristallin + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOBr}$
BiJ_3	5,778	408	<i>Zp.</i> < 500	grauschwarz	fest	kristallin + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOJ}$
BiF_5		sbl 550		farblos	fest	sehr feuchtigkeitsempfindlich
BiCl_2	4,86	163	<i>Zp.</i> 300	braunschwarz	fest	sehr hygroskopisch + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOCl} + \text{Bi} + \text{HCl}$

- chE**
- $\text{BiF}_3 + \text{KF} \rightarrow \text{K}[\text{BiF}_4]$
 - $\text{BiCl}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{K}[\text{BiCl}_4]$
 - $\text{BiCl}_3 + 2 \text{KCl} \rightarrow \text{K}_2[\text{BiCl}_5]$
 - $\text{BiX}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOX} + 2 \text{HX}$

BiCl_3 , BiBr_3 sind leicht, BiJ_3 erst durch Kochen umzusetzen.

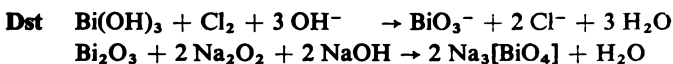
Wismutsulfid – Bi_2S_3

- Dst**
- $2 \text{Bi} + 3 \text{S} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$ (Zusammenschmelzen)
 - $2 \text{Bi}^{3+} + 3 \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$ (H_2S -Fällung)

phE $\rho = 7,39 \text{ g cm}^{-3}$
F. = $685 \text{ }^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung)
 Grau bis weiß, kristallin.

- chE**
- In Laugen unlöslich – keine sauren Eigenschaften,
 - in konz. Säuren löslich (auch verd. HNO_3 heiß).

Weitere Wismutverbindungen



9. Elemente der VI. Hauptgruppe des PSE

9.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 9.1 dargestellt.

- phE**
1. Die Farbe der nichtmetallischen Modifikation wird mit steigender Atommasse vertieft: O – hellblau, S – gelb, Se – rot, Te – braun.
 2. O, S, Se und Te werden – bedingt durch den nichtmetallischen Charakter – als **Chalkogene** (Erzbildner) zusammengefaßt.
- chE**
1. Der Säurecharakter der Oxide nimmt mit steigender Atommasse ab.
 2. Die Affinität zum Wasserstoff nimmt mit steigender Atommasse ab, während die Affinität zum Sauerstoff zunimmt.
 3. S und Se bilden allotrope kristalline Modifikationen.
 4. Es liegen Wasserstoffverbindungen vor.

Tabelle 9.2. Physikalische Eigenschaften der Wasserstoffverbindungen [nach R 1 833]

Formel	$\rho^1)$ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Schmelzwärme in $\text{kcal mol}^{-1 2)}$	Verdampfungs- wärme in $\text{kcal mol}^{-1 3)}$	t_k in $^\circ\text{C}$
H_2O	0,958	0,000	100,000	1,4362	9,7167	366
H_2S	0,993	-85,60	-60,34	0,5676	4,463	100,4
H_2Se	2,004	-60,4	-41,5		4,75	137
H_2Te	2,650	-51	-2,3		etwa 5,7	

¹⁾ beim $Kp.$ flüssig ²⁾ beim $F.$ ³⁾ beim $Kp.$

Tabelle 9.1. Elemente der VI. Hauptgruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name	A_r 1962	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$
8	Sauerstoff O	15,9994	[He] $2s^2 2p^4$	3P_2	1,27 ¹⁾	-218,81
16	Schwefel S	32,064	[Ne] $3s^2 3p^4$	3P_2	15,49	115,18
34	Selen Se	78,96	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	3P_2	16,47	4,7924 ²⁾
52	Tellur Te	127,60	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	3P_2	20,41	6,25
84	Polonium Po	(210)	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	3P_2	9,32	449,5
						282

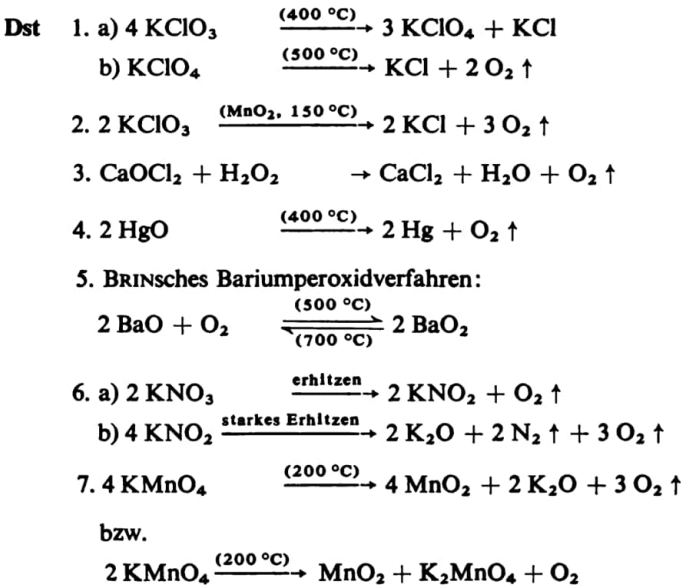
¹⁾ beim $F.$ fest ²⁾ Se (noch andere Modifikationen möglich)

9.2. Sauerstoff und seine Verbindungen

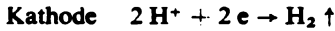
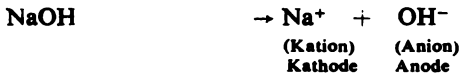
9.2.1. Sauerstoff – O

Gs Sauerstoff wurde 1777 von SCHEELE als Bestandteil der Luft erkannt. PRIESTLEY hatte bereits 1774 Sauerstoff aus Quecksilberoxid und Mennige (durch Erhitzen) dargestellt. LAVOISIER gründete auf diese Entdeckungen seine Theorie der Verbrennung.

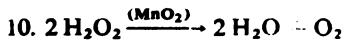
Vk Häufigstes Element: in der Luft 20,9 Vol.-% (entsprechend 23,2 Masse-%); im Wasser 88,81 Masse-%; in den Gesteinen der Erdkrinde etwa 47,3 Masse-%. In der Erdkrinde, der Lufthülle und den Ozeanen liegen fast 50 Masse-% (↗ Tab. 2.1) vor. In der belebten Natur ist der Sauerstoff ein wichtiger Bestandteil der Kohlenhydrate und Eiweißverbindungen.



K_p in $^\circ\text{C}$	EN	OxZ	r_A in Å	Metalcharakter	Affinität zu elektropositiven Elementen	Affinität zu elektronegativen Elementen	Säurecharakter der Oxide	Affinität zum Wasserstoff
-183,0	3,5	-2 -1 +1 +2	1,8					
444,6	2,5	-2 +2 +3 +4 +5 +6	1,05					
684,9	2,4	-2 +4 +6	1,16					
989,8	2,1	-2 +4 +6	1,43					
962	2,0	-2 +4	1,76					

8. Elektrolyse von NaOH, H₂SO₄ usw. in wäßriger Lösung:

9. Die Verflüssigung der Luft wird nach dem LINDE-Verfahren (TCh) durchgeführt.

**phE** Tab. 9.1.

Farblos, geruchlos, geschmacklos, gasförmig; flüssig – hellblau.

Kristallisation bei Abkühlung:

1. γ -Sauerstoff, regulär (kubisch) kristallin, hellblau;
2. β -Sauerstoff, rhomboedrisch kristallin;
3. α -Sauerstoff, rhombisch kristallin.

O-Monosauerstoff Spaltung von O₂ unter Glimmentladung bei <1 Torr Druck
O₂-Disauerstoff liegt normal vor, paramagnetisches Molekül
O₃-Trisauerstoff Ozon

Ozonisator:



- chE**
1. Oxydationsmittel, das nach Zündung meist mit Licht- und Wärmeentwicklung verbrennt.
 2. Bildung des Dioxygenylkations O₂⁺, das in Form von Salzen abgefangen werden kann (z. B. O₂⁺PtF₆⁻, O₂⁺SbF₆⁻).
 3. O₂ $\xrightarrow{\text{Atmung}}$ CO₂ (Tier, Pflanze)
 4. CO₂ $\xrightarrow{\text{Assimilation}}$ O₂ (Pflanze)
 5. Schnelle Verbrennung → Verpuffung → Explosion → Detonation (Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit)
Eine langsame Verbrennung ist die Atmung.

Vw Autogenes Schweißen und Schneiden (mit Wasserstoff oder Äthin), in der Eisen- und Stahlindustrie (Sauerstoffmetallurgie), zur Herstellung stickstofffreier H₂/CO-Gemische, in Atemschutzgeräten, in Raketen zur Oxydation der Treibstoffe.
Aufbewahrung in besonderen Stahlflaschen (blauer Anstrich, Rechtsgewinde) unter etwa 150 at.

An *Qualitativ*: Spanprobe, gaschromatographisch, gasanalytisch.

Quantitativ: gasanalytisch mit Pyrogalllösung und gaschromatographisch; in der organischen Analyse wird der Sauerstoff meist nicht bestimmt (Rest $\hat{=}$ Sauerstoff).

9.2.2. Ozon, Trisauerstoff – O₃

Vk Überall dort kommt O₃ vor, wo atomarer Sauerstoff entsteht, z. B. in der Ozonosphäre (20 bis 35 km Höhe); er erreicht aus dieser ozonangereicherten Schicht z. T. die Erdoberfläche.

Dst 1. $3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ O}_3 \quad \Delta H = +69 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HF} + \text{O}$
 3. $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$
 4. Im SIEMENS-Ozonisator: Durchleiten von O₂ zwischen Elektroden, an denen eine hohe Wechselspannung anliegt.

phE $\rho = 1,46 \text{ g cm}^{-3}$ (flüss. bei $-111,9 \text{ }^\circ\text{C}$)
 $F. = -251 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = 111,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $t_k = -5,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_k = 92,3 \text{ atm}$
 Flüssig – dunkelblau, fest – blauschwarz bis dunkelviolet, kristallin.

chE 1. $2 \text{ J}^- + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{J}_2 + \text{O}_2 \uparrow + 2 \text{ OH}^-$
 2. $3 \text{ PbS} + 4 \text{ O}_3 \rightarrow 3 \text{ PbSO}_4$
 schwarz weiß
 3. $\text{H}_2\text{S} \uparrow + \text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
 $3 \text{ H}_2\text{S} + 4 \text{ O}_3 \rightarrow 3 \text{ H}_2\text{SO}_4$
 4. $2 \text{ Ag} + 2 \text{ O}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}_2 + 2 \text{ O}_2$
 5. Bildung von Peroxiden, Hyperoxiden und Ozoniden (/ OCh).

Vw Luftverbesserung, Desinfektion (Leitungswasser), Bleichmittel, Oxydationsmittel für Raketentreibstoffe.

9.2.3. Verbindungen des Sauerstoffs – Oxide

Dst	Reaktionsgleichung	ΔH in kcal	Tabelle 9.3. Bildungswärmen der Oxide
			[nach T 138]
	$2 \text{ Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CaO}$	$-2 \cdot 151,7$	
	$2 \text{ Be} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ BeO}$	$-2 \cdot 146,0$	
	$2 \text{ Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ MgO}$	$-2 \cdot 143,7$	
	$4 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3$	$-6 \cdot 133,4$	
	$2 \text{ Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ ZnO}$	$-2 \cdot 83,2$	
	$4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$-6 \cdot 66,2$	
	$2 \text{ Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ PbO}$	$-2 \cdot 52,1$	
	$2 \text{ Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ HgO}$	$-2 \cdot 21,6$	
	$4 \text{ Ag} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Ag}_2\text{O}$	$-2 \cdot 7,3$	
	$2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	$-2 \cdot 68,4$	
	$2 \text{ F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ OF}_2$	$+2 \cdot 7,6$	
	$2 \text{ Cl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cl}_2\text{O}$	$+2 \cdot 18,1$	
	$\text{P}_4 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$	$-720,0$	
	$2 \text{ N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ N}_2\text{O}$	$+2 \cdot 19,5$	
	$2 \text{ N}_2 + 5 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ N}_2\text{O}_5$	$+2 \cdot 3,0$	

phE / bei den einzelnen Elementen.

chE / bei den einzelnen Elementen.

9.3. Schwefel und seine Verbindungen

9.3.1. Schwefel – S

Gs Schwefel ist seit langer Zeit bekannt. Er wurde bereits von HOMER erwähnt. DIOSKURIDES berichtet über seine Verwendung in der Heilkunde. Im 15. Jh. beschreibt BASILIUS VALENTINUS (Benediktinermönch) die Darstellung der Schwefelsäure durch Erhitzen von Eisenvitriol.

Vk *Gediegen*

Nicht selten, in beträchtlichen Mengen: in der Nähe von Vulkanen – Italien (Sizilien), Nordamerika (Louisiana und Texas), VR Polen, Japan (Hokkaido) und Sowjetunion (Turkestan).

Gebunden

Sulfide

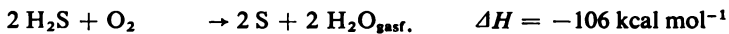
Eisensulfid	FeS	
Pyrit	FeS ₂	Eisenkies
Zinkblende	ZnS	
Bleiglanz	PbS	Galenit
Chalkopyrit	CuFeS ₂	Kupferkies

Sulfate

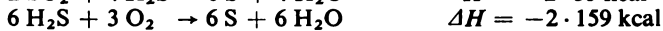
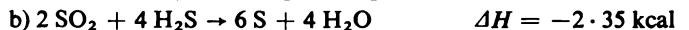
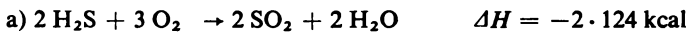
Gips	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Alabaster, Marienglas, Fasergips
Anhydrit	CaSO ₄	
Cölestin	SrSO ₄	
Baryt	BaSO ₄	Schwerspat
Kainit	KCl · MgSO ₄ · 3 H ₂ O	
Astrakanit	Na ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4 H ₂ O	
Langbeinit	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄	
Polyhalit	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2 CaSO ₄ · 2 H ₂ O	
Kieserit	MgSO ₄ · H ₂ O	
Bittersalz	MgSO ₄ · 7 H ₂ O	
Glaubersalz	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	

Dst 1. S wird ausgeschmolzen (CALCARONI, FORNI, FRASH; ↗ TCh).

2. Älteres CLAUS-Verfahren:



3. Neuere CLAUS-Verfahren (↗ TCh):



phE ↗ Tab. 9.1.

Kolloidaler Schwefel

- chE**
1. $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \quad \Delta H = -4,8 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$
 3. $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \quad \Delta H = -70,9 \text{ kcal mol}^{-1}$
 4. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Vw von Vulkanisierung Kautschuk, zum Schwefeln, Herstellung zahlreicher Schwefelverbindungen (H_2S , SO_2 , CS_2 usw.), Medizin (Schwefelpräparate).

An *Qualitativ:* Heparprobe, H_2S -Nachweis durch Fällung mit Schwermetallsalzen (Trennungsguppe), mit Nitroprussidnatrium; Sulfationen durch Fällung mit Ba-Ionen als BaSO_4 .
Quantitativ: Überführung in Sulfat (z. B. mit Na_2O_2 -Schmelze) und als BaSO_4 gravimetrisch.

9.3.2. Verbindungen des Schwefels

Schwefelwasserstoff – H_2S (Monosulfan, Sulfane – H_2S_n)

Vk In vulkanischen Gegenden als Bestandteil von Erdgasen, in Schwefelquellen. H_2S entsteht bei der Fäulnis organischer Verbindungen (Eiweiß).

- Dst**
1. $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \quad \Delta H = -4,8 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $\text{FeS} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

$\rho = 0,9968 \text{ g cm}^{-3}$ (flüss.)

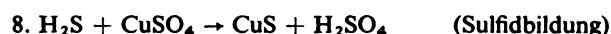
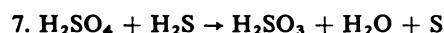
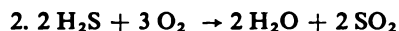
$F. = -85,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = -60,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Lsl = 0,530 g/100 g H_2O bei $10 \text{ }^\circ\text{C}$

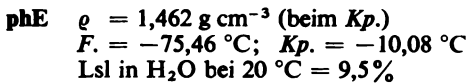
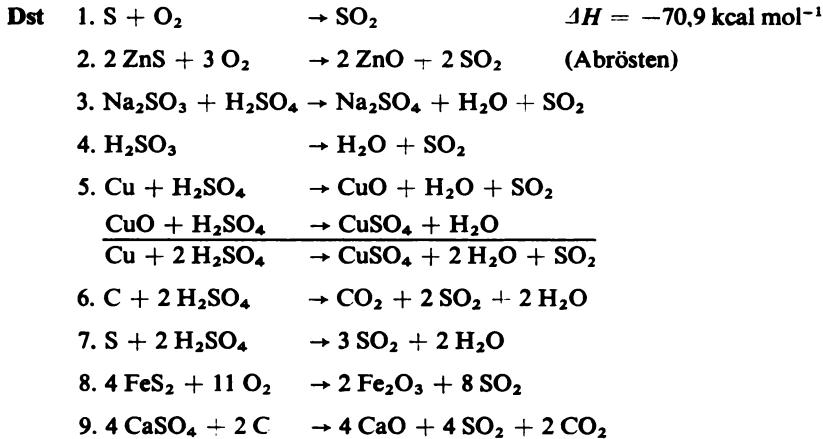
Lsl = 0,398 g/100 g H_2O bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, unangenehm riechend (selbst in geringster Konzentration), brennbar, giftig.

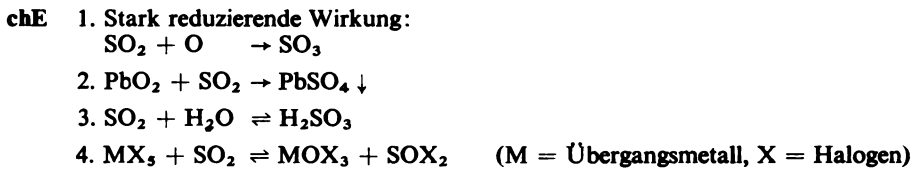
- chE**
- $$1. \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$$
- $$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,02 \cdot 10^{-7} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,3 \cdot 10^{-20}$$



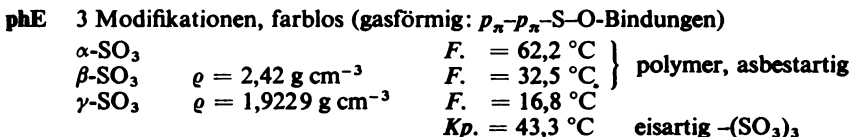
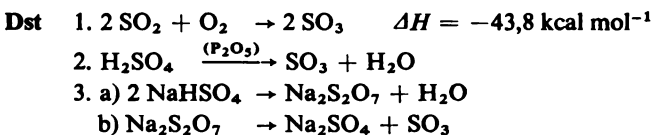
Vw Analytische Chemie, technisch anfallender Schwefelwasserstoff zur Gewinnung von Schwefel bzw. Schwefeldioxid.

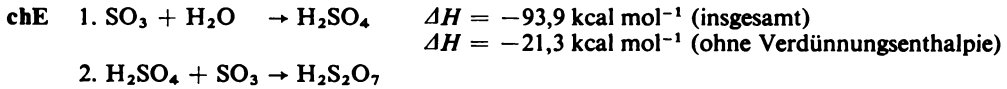
Schwefeldioxid – SO₂

Farblos, stechend riechend (auch in geringen Konzentrationen), gahrungshemmend, konservierend.



Vw Hauptsächlich zur Gewinnung der H₂SO₄ (/ S), Herstellung von Reduktionsmitteln (Sulfite, Disulfite u. Dithionite) und Bleichmitteln (Stroh, Wolle usw.), gutes Losungsmittel.

Schwefeltrioxid – SO₃



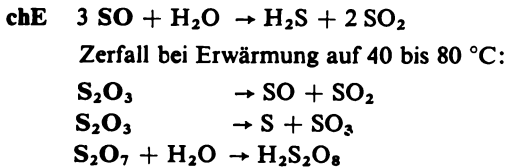
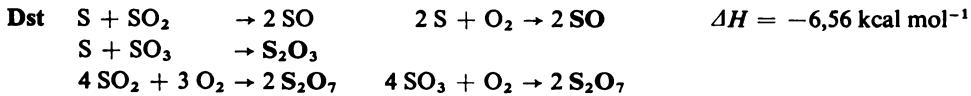
Vw Zwischenprodukt bei der Herstellung von H_2SO_4 .

Weitere Oxide des Schwefels

phE Tabelle 9.5. Übersicht über Oxydationszahlen und Eigenschaften der Oxide des Schwefels

Formel	Name	OxZ	Eigenschaften
SO	Schwefelmonoxid	+2	gasförmig
S ₂ O ₃	Dischwefeltrioxid	+3	fest, blaugrün, bei 40 bis 80 °C Zerfall → SO + SO ₂
SO ₂	Schwefeldioxid	+4	farblos, gasförmig
SO ₃	Schwefeltrioxid	+6	farblos, fest
S ₂ O ₇	Dischwefelheptoxid	+6 ¹⁾	ölige Flüssigkeit, leicht zersetzlich
SO ₄	Schwefeltetroxid	+6 ¹⁾	(Existenz noch umstritten)

¹⁾ Sauerstoff z. T. einwertig (-1)



Sauerstoffsäuren des Schwefels

Tabelle 9.6. Sauerstoffsäuren des Schwefels [nach WNG 329]

Säuretyp	Oxydationszahl	Formel	Name	Salze
H ₂ SO _n Monoschwefelsäuren	+2	H ₂ SO ₂	Sulfoxylsäure	Sulfoxylate
	+4	H ₂ SO ₃	schweflige Säure	Sulfite
	+6	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	Sulfate
	+6 ¹⁾	H ₂ SO ₆	Peroxomonoschwefelsäure	Peroxomonosulfat
H ₂ S ₂ O _n Dischwefel- und Thioschwefelsäuren	+1	H ₂ S ₂ O ₂	thioschweflige Säure	Thiosulfite
	+2	H ₂ S ₂ O ₃	Thioschwefelsäure	Thiosulfate
	+3	H ₂ S ₂ O ₄	dithionige Säure	Dithionite
	+4	H ₂ S ₂ O ₅	dischweflige Säure	Disulfite
	+5	H ₂ S ₂ O ₆	Dithionsäure	Dithionate
	+6	H ₂ S ₂ O ₇	Dischwefelsäure	Disulfate
	+6 ¹⁾	H ₂ S ₂ O ₈	Peroxodischwefelsäure	Peroxodisulfate

Tabelle 9.6. (Fortsetzung)

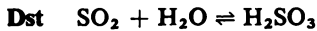
Säuretyp	Oxydationszahl	Formel	Name	Salze
$H_2S_{2+n}O_6$	> +4	$H_2S_3O_6$	Trithionsäure	Trithionate
Polythionsäuren	> +4	$H_2S_4O_6$	Tetrathionsäure	Tetrathionate
	> +4	$H_2S_5O_6$	Pentathionsäure	Pentathionate
	> +4	$H_2S_6O_6$	Hexathionsäure	Hexathionate
	> +4	$H_2S_7O_6$	Heptathionsäure ²⁾	Heptathionate
		$H_2S_8O_6$	Octathionsäure ²⁾	Octathionate

¹⁾ Sauerstoff z. T. einwertig (-1)

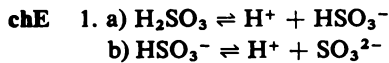
²⁾ Wurden bisher nicht als freie Säuren hergestellt.

Die Mono-, Thio- und Dischwefelsäuren sowie Polythionsäuren sind im Bild 9.2 (/ ACh 144) dargestellt.

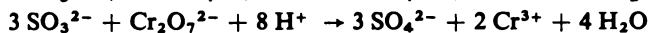
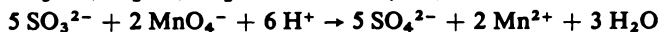
Schweflige Säure – H_2SO_3 (und Sulfit)



phE H_2SO_3 ist nur in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit dem Anhydrid beständig.

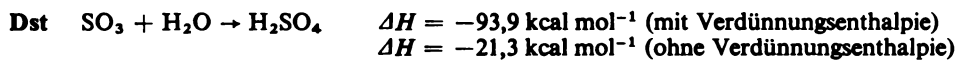


$$K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} = 1,6 \cdot 10^{-2} \quad K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} = 1 \cdot 10^{-7}$$



Vw Bleichmittel, Zellstoffgewinnung (Sulfitlauge).

Schwefelsäure – H_2SO_4 (und Sulfate)

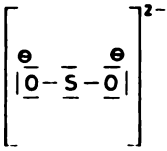


SO_3 wird großtechnisch hergestellt (/ TCh).

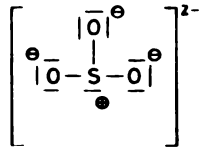
phE $\rho = 1,83213 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 10,36 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = 338 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, geruchlos, ölige Flüssigkeit; sie bildet Hydrate mit 1, 2, 3, 4, 6, 8 Molekülen Wasser ($F.$ -Erniedrigung); beim $Kp.$ liegt ein konstant siedendes Gemisch mit 98,3% H_2SO_4 vor.

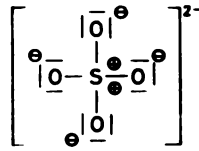
Monoschwefelsäuren



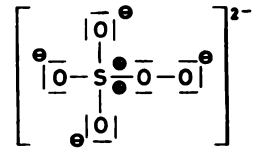
Sulfoxylat



Sulfit

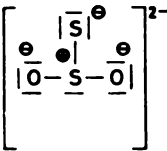


Sulfat

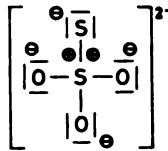


Peroxomonosulfat

Thioschwefelsäuren



Thiosulfit



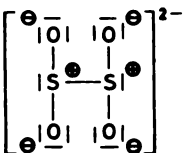
Thiosulfat

Bild 9.2. Mono-, Thio- und Dischwefelsäuren sowie Polythionsäuren [nach WNG 329 u. 330]

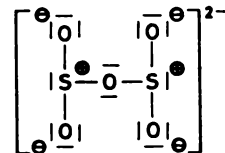
Polythionsäuren haben Kettenstrukturen

- n = 2 Tetrathionat
- n = 3 Pentathionat
- n = 4 Hexathionat
- n = 5 Heptathionat
- n = 6 Octathionat

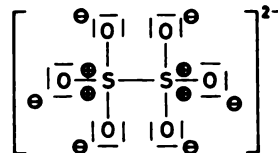
Dischwefelsäuren



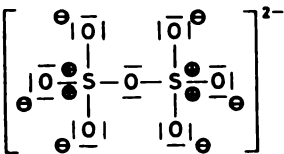
Dithionit



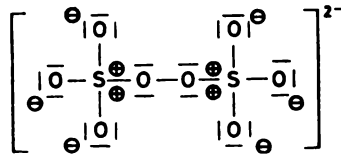
Disulfit



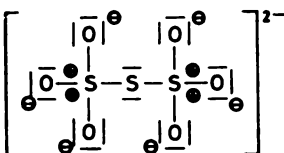
Dithionat



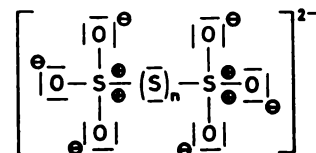
Disulfat



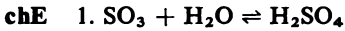
Peroxodisulfat



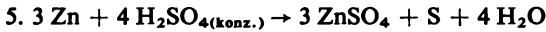
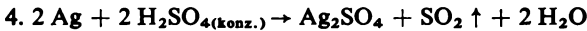
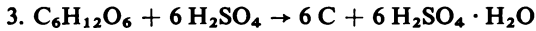
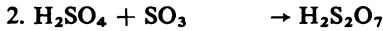
Trithionat



Polythionsäuren

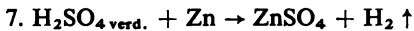


Bei 450 °C ist das Gleichgewicht praktisch vollkommen auf die linke Seite verschoben.



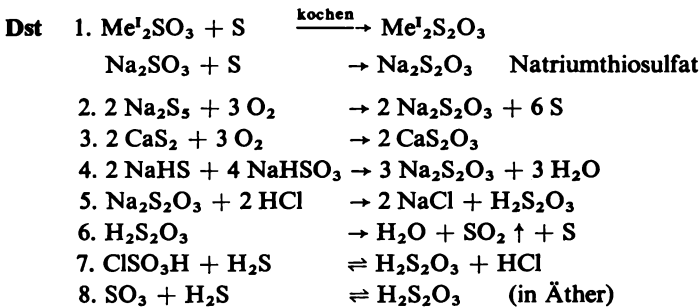
Die erste Stufe (bei mittlerer Konzentration) führt zu 100%iger Dissoziation.

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,20 \cdot 10^{-2}$$

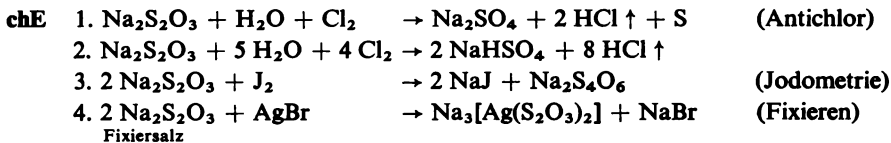


Vw Eines der wichtigsten Halbfabrikate der chemischen Industrie.

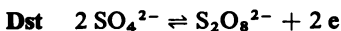
Thioschwefelsäure – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Monosulfan-monosulfonsäure und Thiosulfate)



phE Die freie Säure ist in H_2O wenig beständig, in nichtwässrigen Lösungen aber beständig (z. B. in Äther).

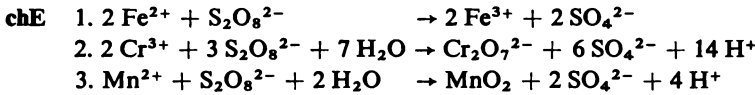


Peroxodischwefelsäure – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

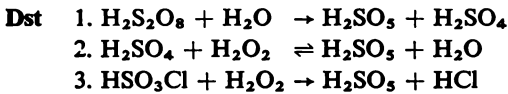


Die anodische Oxydation wird bei großer Stromdichte (sonst Wasserelektrolyse) durchgeführt.

phE Die freie Säure ist wenig beständig.



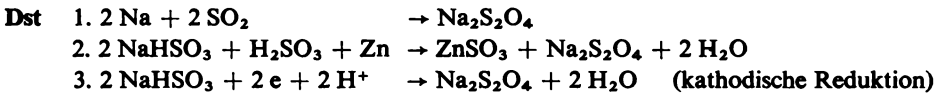
Peroxomonoschwefelsäure – H_2SO_5 (Carosche Säure)



phE $F. = 45 \text{ }^\circ\text{C}$
Weiß, kristallin.

chE Die Salze sind unbeständig.

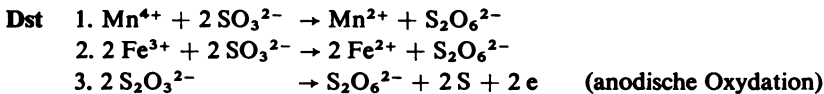
Dithionige Säure – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (unterdischweflige Säure)



chE

- Die Säure und ihre Salze wirken stark reduzierend (Gasanalyse – Aufnahme von Sauerstoff).
- $+ \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

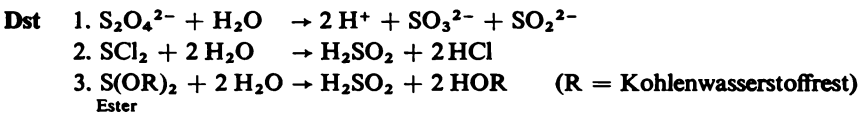
Dithionsäure – $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (Disulfonsäure, Unterdischwefelsäure)



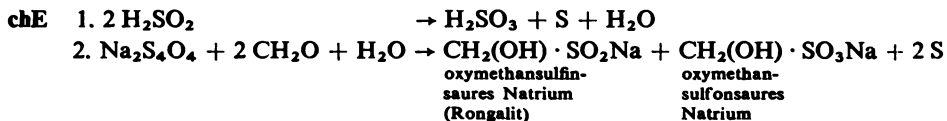
phE Die Salze sind in H_2O löslich.

chE $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow$
Beim Erwärmen tritt Disproportionierung auf.

Sulfoxylsäure – H_2SO_2



phE Die freie Säure ist nicht beständig.



Polythionsäuren – $\text{H}_2\text{S}_{2+n}\text{O}_6$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$ und 6)

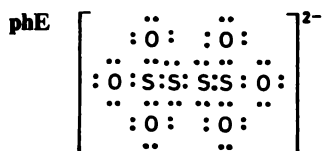
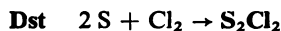


Bild 9.3. Elektronenkonfiguration des Tetrathionats

chE Die Beständigkeit in wässriger Lösung nimmt mit zunehmendem Schwefelgehalt ab. Am unbeständigsten ist $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$.

Halogenverbindungen des Schwefels (Schwefelhalogenide) S_2F_2 , S_2Cl_2 , S_2Br_2 , SF_2 , SCL_2 , SF_4 , SCL_4 , SF_6 und S_2F_{10}



phE Tabelle 9.7. Physikalische Eigenschaften der Schwefelhalogenide

Formel	Name	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Aggregat- zustand	Farbe
S_2F_2	Dischwefeldifluorid	4,3 ¹⁾ 1,5 ²⁾	-112	-50	gasförmig	farblos
S_2Cl_2	Dischwefeldichlorid	1,679	-76	138,1	flüssig	gelb
S_2Br_2	Dischwefeldibromid	2,6355	-46	54	flüssig	granatrot
SF_2	Schwefeldifluorid		-35		gasförmig	farblos
SCL_2	Schwefeldichlorid	1,6285	-65	-24 ³⁾	flüssig	rot
SF_4	Schwefeltetrafluorid	1,919 ⁴⁾	-121	-38	gasförmig	farblos
SCL_4	Schwefeltetrachlorid		-30		flüssig	hellgelb
SF_6	Schwefelhexafluorid	6,164 ¹⁾	-50,7		gasförmig	farblos
S_2F_{10}	Dischwefeldecafluorid		-92	29	flüssig	farblos

¹⁾ in mg cm^{-3} ²⁾ flüss. ³⁾ bei 3 Torr ⁴⁾ bei -73°C

chE 1. Chloride und Bromide werden durch Wasser zersetzt,
2. Fluoride sind beständig,
3. Jodide wurden bisher noch nicht isoliert.

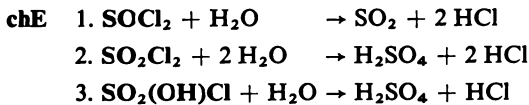
Halogensauerstoffverbindungen des Schwefels (Säurehalogenide) SOF_2 , SOCl_2 , SOBr_2 ; SO_2F_2 , SO_2Cl_2 ; $\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$ und $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$

Dst 1. $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$ (Thionylchlorid)
2. $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ Sulfurylchlorid
3. $\text{HCl} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ Chlorsulfonsäure

phE Tabelle 9.8. Physikalische Eigenschaften der Säurehalogenide des Schwefels

Formel	Name	ρ in g cm^{-3}	F . in $^{\circ}\text{C}$	K_p . in $^{\circ}\text{C}$	Aggregat- zustand	Farbe
SOF_2	Thionylfluorid	2,9 ¹⁾	-110	-43,8	gasförmig	farblos
SOCl_2	Thionylchlorid	1,638	-104,5	75,3	flüssig	farblos
SOBr_2	Thionylbromid	2,68			flüssig	rotgelb
SO_2F_2	Sulfurylfluorid	3,55 ¹⁾	-136,7	-55,4	gasförmig	farblos
SO_2Cl_2	Sulfurylchlorid	1,667	- 54,1	69,4	flüssig	farblos
$\text{SO}_2(\text{OH})\text{F}$	Fluorsulfonsäure Fluorschwefelsäure			162,6	flüssig	farblos
$\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$	Chlorsulfonsäure Chlorschwefelsäure	1,753	- 80	152	flüssig	farblos

¹⁾ bezogen auf Luft = 1



Vw SOCl_2 und SO_2Cl_2 : Chlorierungsmittel bei organischen Synthesen;
 $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$: Sulfonierungsmittel.

9.4. Selen und seine Verbindungen

9.4.1. Selen – Se

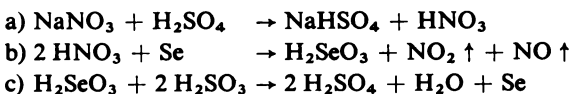
Gs BERZELIUS fand 1817 im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik ein Element, das dem Tellur ähnlich war.

Vk Spurenweise in vielen natürlichen Sulfiden (Metallselenide sind isomorph mit den entsprechenden Sulfiden): Pyrit FeS_2 (Eisenkies), Chalkopyrit CuFeS_2 (Kupferkies), Zinkblende ZnS ; im Bleikammerschlamm als Se, im Flugstaub als SeO_2 .

Reine Selenminerale

Berzelianit Cu_2Se
Tiemannit HgSe
Naumannit Ag_2Se

Dst Ausgangsstoffe sind Bleikammerschlamm und Flugstaub:



phE / Tab. 9.1.

Tabelle 9.9. Modifikationen und physikalische Eigenschaften des Selen

Name	ρ in g cm^{-3}	Form	Farbe	Kristall
α -Selen	4,48	nichtmetallisch	rot	kristallin
β -Selen	4,40	nichtmetallisch	rot	kristallin
Selen	4,26	nichtmetallisch	rot	amorph
Selen	4,28	nichtmetallisch	grauschwarz	glasig-amorph
Selen		nichtmetallisch	grauschwarz	kristallin
Selen	4,7924	metallisch ¹⁾	grauschwarz	hexagonal-rhomboedrisch kristallin

¹⁾ Einsatz als Halbleiter (Leitfähigkeit nimmt bei Belichtung stark zu) und zusammen mit Cadmium (Grenzfläche) als Sperrschicht (Selengleichrichter)

- chE** 1. $\text{Se} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SeSO}_3$ (grün)
 2. $\text{Se} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} \quad \Delta H = +18,5 \text{ kcal mol}^{-1}$
- Vw** Selenbrücken (Selenzellen), Selenphotozellen (Selen-Sperrschichtphotozellen), Selen-Trockengleichrichter, Färbemittel für Glasflüsse, Legierungszusatz beim Stahlguß.
- An** *Qualitativ* und mikrochemisch: als $\text{CuSeO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Ag_2SeO_3 und als Se.
Quantitativ: gravimetrisch als Se mit Hydrazinsulfat.

9.4.2. Verbindungen des Selen

Selenwasserstoff – H_2Se

- Dst** 1. $\text{Se} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} \quad \Delta H = +18,5 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $\text{Al}_2\text{Se}_3 + 6 \text{HCl} \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{Se}$

phE $\rho = 3,6624 \text{ kg Nm}^{-3}$
 $F. = -65,73 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = 41,5 \text{ }^\circ\text{C}$
 Farblos, gasförmig, unangenehm (nach faulem Rettich) riechend, giftig.

- chE** 1. $2 \text{Me}^1 + 2 \text{H}_2\text{Se} \rightarrow 2 \text{Me}^1\text{HSe} + \text{H}_2 \uparrow$ (Hydrogenselenide)
 2. $2 \text{Me}^1 + \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{Me}^1_2\text{Se} + \text{H}_2 \uparrow$ (Selenide)
 ($\text{Me}^1 = \text{einwertiges Metall}$)

Selendioxid – SeO_2 und selenige Säure – H_2SeO_3

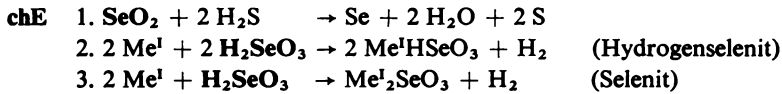
- Dst** 1. $\text{Se} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SeO}_2 \quad \Delta H = -56,3 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3$

phE SeO_2
 $\rho = 3,95 \text{ g cm}^{-3}$
 $Sbp. = \text{bei } 315 \text{ }^\circ\text{C}$
 Fest, weiß, kristallin, glänzende Nadeln, hygroskopisch.

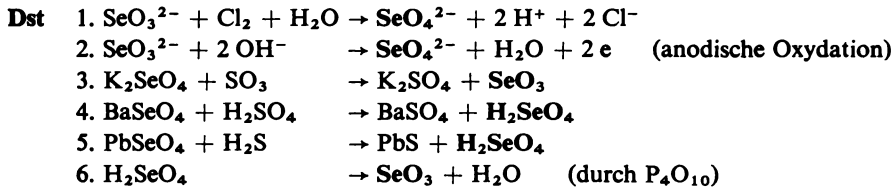
H_2SeO_3

$\rho = 3,004 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 66,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Fest, farblos, kristallin, zerfließt an feuchter Luft.



Selentrioxid – SeO_3 und Selensäure – H_2SeO_4



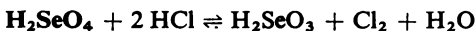
phE H_2SeO_4

$$\rho = 2,9 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F. = 60^\circ\text{C}$$

Farblos, kristallin, geschmolzen – ölige Flüssigkeit, nur im Hochvakuum unzersetzt destillierbar, sehr hygroskopisch.

chE Starke Säure, bildet Hydrate, Salze – Selenate.



9.5. Tellur und seine Verbindungen

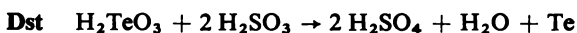
9.5.1. Tellur – Te

Gs Te wurde 1782 durch MÜLLER von REICHENSTEIN in rumänischen Goldtelluriden entdeckt und 1798 von KLAPROTH als Element erkannt.

Vk Es kommt wesentlich seltener als Selen vor und tritt gediegen auf.

Reine Tellurminerale

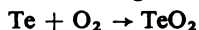
Tellurbismutit	Bi_2Te_3
Tetradymit	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$
Hessit	Ag_2Te
Altait	PbTe
Coloradoit	HgTe
Sylvanit	AgAuTe_4



phE / Tab. 9.1.

Silberweiß, metallglänzend; geringe Härte, sehr spröde; leitet den elektrischen Strom nur wenig, Halbleiter; Dampf – goldgelb (Te_2), Kristall – hexagonales System (nur eine kristalline Modifikation). Alle Verbindungen sind weniger giftig als die des Selens.

chE 1. Verbrennung an der Luft oder in reinem O₂:



2. $\text{Te} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} \quad \Delta H = +34,2 \text{ kcal mol}^{-1}$

Vw Legierungsbestandteil (Pb, Cu und Gußeisen), Färbemittel für Glas und Keramik.

An *Qualitativ*: (auch mikroanalytisch) als (C₆H₅)₄P[TeCl₆], Rb₂[TeJ₆], Cs₂[TeJ₆] und als Cs₂[TeCl₆].

Quantitativ: gravimetrisch als Te mit Hydrazinhydrochlorid oder über das Sulfid.

9.5.2. Verbindungen des Tellurs

Tellurwasserstoff – H₂Te

Dst 1. $\text{Te} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} \quad \Delta H = +34,2 \text{ kcal mol}^{-1}$

2. $\text{Te} + 2 \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} \quad \Delta H = -69,6 \text{ kcal mol}^{-1}$

3. $\text{Al}_2\text{Te}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{Te} + 2 \text{AlCl}_3$

phE $\rho = 2,701 \text{ g cm}^{-3}$ (bei -17,7 °C)

$F. = -51 \text{ °C}$, $Kp. = -4 \text{ °C}$

Farblos, gasförmig, unangenehm riechend, zersetzlich, stark giftig.

chE $2 \text{H}_2\text{Te} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Te}$

Die Reaktion erfolgt an der Luft bereits bei Zimmertemperatur.

Tellurdioxid – TeO₂

Dst $\text{Te} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TeO}_2$

Die Verbrennung läuft an der Luft oder in reinem O₂ ab.

phE $\rho = 5,90 \text{ g cm}^{-3}$

$F. = 733 \text{ °C}$

Farblos, tetragonal kristallin, in der Hitze gelb.

chE 1. $\text{TeO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Natriumtellurit)

2. $\text{TeO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{TeCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (Salzbildung)

3. $\text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{TeO}_3$

Die tellurige Säure zerfällt leicht.

Tellurtrioxid – TeO₃ und Tellursäure – H₆TeO₆

Dst $3 \text{H}_2\text{TeO}_3 + 2 \text{H}_2\text{CrO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_6\text{TeO}_6$

$\text{H}_6\text{TeO}_6 \xrightarrow{(> 300 \text{ °C})} \text{TeO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

phE TeO₃

$F. = 795 \text{ °C}$

Orange-gelb, mehlartig, nicht hygroskopisch, in Wasser unlöslich.



$\rho = 3,158 \text{ g cm}^{-3}$

$F. = 136 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, kristallin, in Wasser leicht löslich; Salze – Tellurate.

9.6. Polonium und seine Verbindungen

9.6.1. Polonium – Po

Gs Polonium wurde 1898 von MARIE CURIE-SKLODOWSKA und PIERRE CURIE in der Pechblende (Uranerz) entdeckt.

Vk Es ist ein seltenes Element und kommt in der Pechblende (1 mg/10 t Erz) vor.

Dst Elektrolytisch wird Po aus reinen Lösungen auf Blechen von Ag, Ni oder Pt gewonnen.

phE / Tab. 9.1.

Radioaktiv, kurzlebig, Halbmetall.

Tabelle 9.10. Halbwertszeiten der Poloniumisotope

A_r	$t_{1/2}$	A_r	$t_{1/2}$
196	1,9 min	208	2,93 a
197	4 min	209	103 a
198	6 min	210	138,4 d (Radium F)
199	11 min	211	0,52 s (Actinium C')
200	8 min	212	$3,04 \cdot 10^{-7}$ s (Thorium C')
201	17 min	213	$4,2 \cdot 10^{-6}$ s
202	51 min	214	$1,64 \cdot 10^{-4}$ s (Radium C')
203	42 min	215	$1,83 \cdot 10^{-8}$ s (Actinium A)
204	3,8 h	216	0,158 s (Thorium A)
205	1,8 h	217	10 s
206	8,8 d	218	3,05 min (Radium A)
207	5,7 h		

chE Po ist den Elementen Bi und Te ähnlich.

9.6.2. Verbindungen des Poloniums

Sie sind wenig bekannt.

Poloniumwasserstoff – H_2Po

phE $F. = -36,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = 35,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Poloniumhalogenide

chE Leicht hydrolysierbar; sie neigen zur Komplexbildung, z. B.: Na_2PoCl_6 .

10. Elemente der VII. Hauptgruppe des PSE

10.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 10.1 (↗ ACh 154 u. 155) dargestellt.

- phE**
1. Die Farbe vertieft sich mit steigender Atommasse (↗ Tab. 10.1).
 2. Die Festigkeit der Bindung zwischen den Atomen nimmt vom Cl zum J hin ab ($F \cong J$).
 3. Die Werte wichtiger Parameter (ρ , F , Kp , Schmelzwärme, Verdampfungswärme) nehmen mit steigender Atommasse zu.
 4. Sie sind **Nichtmetalle**, jedoch nimmt der Nichtmetallcharakter mit steigender Atommasse ab (J besitzt bereits Metallglanz).
- chE**
1. Sie erweisen sich als **sehr reaktionsfähig**; die Reaktionsfähigkeit nimmt mit steigender Atommasse ab (↗ Tab. 10.1).
 2. Die Affinität zum H_2 nimmt mit steigender Atommasse ab (↗ Tab. 10.1).

Tabelle 10.2. Physikalische Eigenschaften der Halogenwasserstoffverbindungen [nach WNG 264]

Formel	ρ in $kg\ Nm^{-3}$	F . in $^{\circ}C$	Kp . in $^{\circ}C$	Bildungs- enthalpie (gasförmig) in $kcal\ mol^{-1}$ bei $18\ ^{\circ}C$, 1 atm	Thermischer Dissoziations- grad in % bei $1000\ ^{\circ}C$	Bemerkungen
HF	0,901	– 83,36	19,46	– 64,5	–	Vereinigung bei Zimmertemperatur im Dunkeln
HCl	1,639	– 114,2	– 85,02	– 21,9	0,014	Vereinigung, ausgelöst durch Licht oder Wärme
HBr	3,6443	– 86,9	– 66,77	– 7,8	0,5	Vereinigung, ausgelöst durch Wärme
HJ	5,789	– 50,79	– 35,34	+ 6,1	33	Vereinigung durch Katalysator und Wärmezufuhr

3. Die Affinität zum O_2 nimmt mit steigender Atommasse zu.
4. Die Säurestärke der wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren nimmt mit steigender Atommasse zu.
5. Sie können Verbindungen untereinander eingehen (↗ ACh 10.7.).
6. Sie sind den Pseudohalogenen – $(CN)_2$, $(SCN)_2$, $(SeCN)_2$ – und davon abgeleiteten Ionen ähnlich.

10.2. Fluor und seine Verbindungen

10.2.1. Fluor – F

- Gs** Von AMPÈRE wurde Fluor bereits 1810 vermutet. 1886 gelang MOISSAN die Darstellung durch Elektrolyse von in wasserfreiem, verflüssigtem Fluorwasserstoff gelöstem Kaliumfluorid in einem Platinapparat.

Tabelle 10.1. Elemente der VII. Hauptgruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name	A_{r1962}	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	F. in $^\circ\text{C}$	
9	Fluor F	18,9984	[He] $2s^2 2p^5$	${}^2P_{3/2}$		1,51 ¹⁾	-218,81
17	Chlor Cl	35,453	[Ne] $3s^2 3p^5$	${}^2P_{3/2}$		1,57 ¹⁾	-101
35	Brom Br	79,909	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	${}^2P_{3/2}$	25,4	3,14	- 8,25
53	Jod J	126,9044	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$	${}^2P_{3/2}$	25,73	4,932	113,6
85	Astat At	(210)	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	${}^2P_{3/2}$			

¹⁾ flüssig

Vk Wichtigste Minerale

Flußspat CaF_2 UdSSR, BRD (Bayern) und Nordamerika
 Kryolith $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ Grönland
 Fluorapatit $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

Außerdem ist Fluor in bestimmten Pflanzen (Birkenblätter und gewisse Gräser), Knochen und Zahnschmelz angereichert.

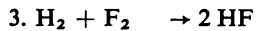
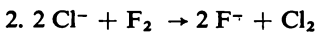
Dst $2 \text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2 \text{e}$

Elektrolytisch wird F_2 dargestellt durch Verwendung wasserfreier Schmelzen von Hydrogenfluoriden (KHF_2); die chemische Darstellung (analog WELDON- oder DEACON-Prozeß) ist nicht möglich.

phE / Tab. 10.1.

Schwach gelblich-grünes Gas, verdichtet zur hellgelb-grünen Flüssigkeit, stechender Geruch; es reizt die Atmungsorgane.

chE 1. $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HF} + \text{O}$ (→ Ozonbildung)



Selbst bei -250°C erfolgt noch explosionsartige Reaktion, / Tab. 10.2.

Vw Darstellung anorganischer und organischer Fluorverbindungen sowie fluorhaltiger Plaste (Teflon), in Verbindung mit Hydrazin als Flüssigkeitsrakettentreibstoff (Flammentemp. bei 4400°C).

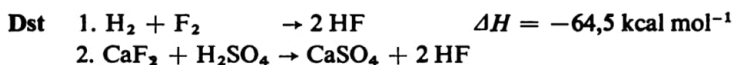
An *Qualitativ*: durch Ätzprobe, Kriechprobe und Wassertropfenprobe.

Quantitativ: als CaF_2 , PbClF und als LaF_3 gravimetrisch; oxydimetrisch und argentometrisch.

K_p in °C	EN	OxZ	r_A in Å	Farbe (fest)	Farbe (gasf.)	Nichtmetall- charakter	Allgemeine Reaktionsfähigkeit	Affinität zum Wasserstoff	Affinität zum Sauerstoff
-183,0	4,0	-1	1,49	fast farblos	hellgelb bis grün				
- 34,04	3,0	-1 +1 +3 +4 +5 +7	1,84	gelb	gelbgrün				
58,2	2,8	-1 +1 +4 +5 +6	1,17	dunkel- braun	rotbraun				
182,8	2,5	-1 +3 +5 +7	1,39	schwarz	violett				
	2,2								

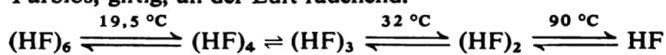
10.2.2. Verbindungen des Fluors

Fluorwasserstoff – HF



phE ↗ Tab. 10.2.

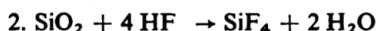
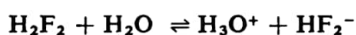
Farblos, giftig, an der Luft rauchend.



Eine 40%ige wäßrige Lösung ($\rho = 1,13 \text{ g cm}^{-3}$) ist handelsüblich.



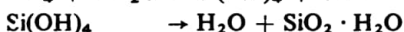
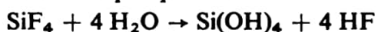
$$\frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = K_{HF} = 7,2 \cdot 10^{-4}$$



Die Aufbewahrung in Glasflaschen ist nicht möglich.

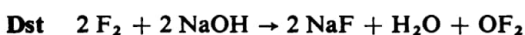


4. Wassertropfenprobe:



Fluorsauerstoffverbindungen

Sauerstoffdifluorid – OF_2



phE $\rho = 2,421 \text{ kg Nm}^{-3}$
 $F. = -223,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $Kp. = -144,8 \text{ }^\circ\text{C}$
 Farblos, gasförmig, charakteristischer Geruch; OF_2 greift die Atmungsorgane stark an.

chE 1. OF_2 ist nicht explosiv (wie OCl_2),
 2. seine wäßrige Lösung wirkt oxydierend, reagiert aber nicht sauer.

Disauerstoffdifluorid – O_2F_2

Dst $\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{F}_2$
 Die Vereinigung erfolgt durch elektrische Glimmentladung unter Kühlung mit flüssiger Luft.

phE $F. = -163 \text{ }^\circ\text{C}$, $Kp. = -57 \text{ }^\circ\text{C}$
 Schwach braunes Gas, flüssig – kirschrot, fest – orange.

chE $>Kp.$: Zerfall

Weitere Fluorsauerstoffverbindungen

Trisauerstoffdifluorid – O_3F_2 (Ozondifluorid)

Tetrasauerstoffdifluorid – O_4F_2

10.3. Chlor und seine Verbindungen

10.3.1. Chlor – Cl

Gs 1774 wurde Chlor, als erstes der Halogene, von SCHEELE durch Oxydation von Salzsäure mit Braunstein dargestellt. Von DAVY ist es 1810 als Element erkannt worden.

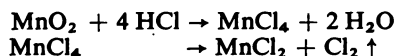
Vk Es kommt nicht elementar, sondern nur gebunden vor.

Wichtige Minerale

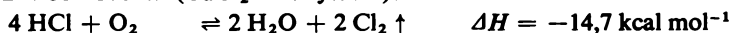
Steinsalz	NaCl	Natriumchlorid	bedeutendes Vorkommen: DDR (Staßfurt) (Abraumsalze)
Sylvin	KCl	Kaliumchlorid	
Kainit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$		
Carnailit	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		

Große Mengen kommen in den Ozeanen (mit etwa 2,5% NaCl) vor. NaCl dient der Regulierung des Wasserhaushaltes der Zellen von Mensch und Tier (als NaCl aufgenommen und z. T. in HCl umgewandelt).

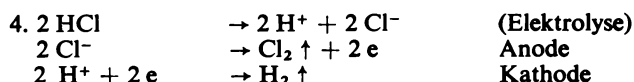
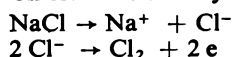
Dst 1. WELDON-Verfahren:



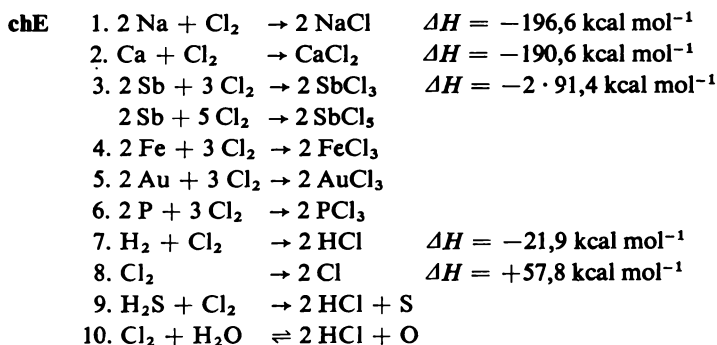
2. DEACON-Prozeß (CuCl_2 -Katalysator):



3. $\text{CaOCl}_2 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$

5. Chloralkalielektrolyse (\nearrow TCh):**phE** \nearrow Tab. 10.1.

Thermisch stabil (bei 1000 °K sind 0,03%, bei 2000 °K 52% atomares Chlor vorhanden).



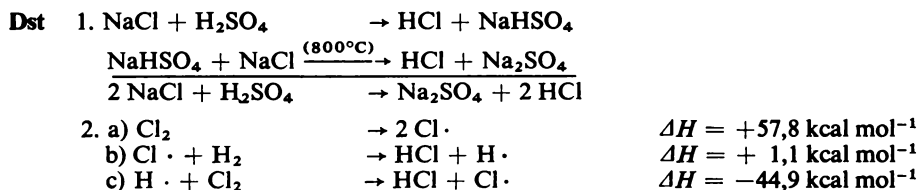
Vw Außerordentlich häufig, Hauptverbraucher chemische Großindustrie. Herstellung von anorganischen (Chloride und Chlorate) und organischen (Lösungsmittel, Kunststoffe, Zwischenprodukte für Farbstoffe, Insektizide) Chlorverbindungen (Halogenierung). Entzinnen von Weißblech, Entkeimung von Wasser, Beseitigung von Fäulnisstoffen.

An *Qualitativ*: Geruch, mit Kaliumjodidstärkepapier (Blaufärbung), als AgCl; mikrochemisch als TICl.

Quantitativ: als AgCl gravimetrisch; argentometrisch (nach VOLHARD und nach MOHR).

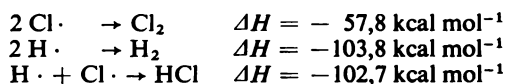
10.3.2. Verbindungen des Chlors

Chlorwasserstoff – HCl



Kettenreaktion: Die Reaktionsgeschwindigkeit steigert sich bis zur Explosion.

Abbruchreaktionen (sehr selten):



phE / Tab. 10.2.

Monohydrat: $F. = -15,3\text{ °C}$

Dihydrat: $F. = -17,6\text{ °C}$

Farblos, gasförmig, stechender Geruch und Geschmack.

Salzsäure ist eine Lösung von $\text{HCl}_{\text{gasf.}}$ in H_2O :

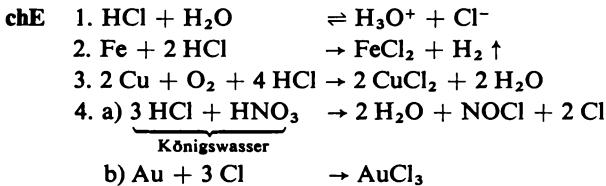
ρ bei 15 °C 1,06 1,12 1,16 1,19

HCl-Gehalt in % 12 24 32 38

Azeotrope Lösung (20,24% HCl)

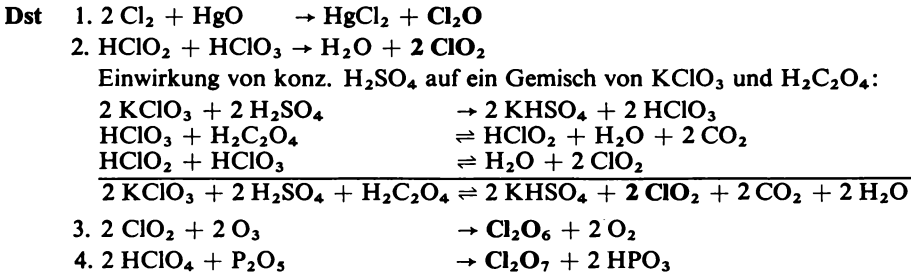
$\rho = 1,1\text{ g cm}^{-3}$

$Kp. = 110\text{ °C}$



Vw Als starke Säure in Industrie und Laboratorium: Aufschlußmittel, Fällungsmittel, häufige Verwendung in Form der Salze (Chloride).

Chloroxide – Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 und Cl_2O_7



phE Tabelle 10.3. Physikalische Eigenschaften der Chloroxide

Formel	Name	$F.$ in $^{\circ}\text{C}$	$Kp.$ in $^{\circ}\text{C}$	Aggregatzustand	Farbe
Cl_2O	Dichlormonoxid	-116	2,0	gasförmig	gelb bis rötlich
ClO_2	Chlordioxid	- 59	11,0	gasförmig	gelb, orangegelb
Cl_2O_6	Dichlorhexoxid	3,5	203	flüssig	tiefbraunrot
Cl_2O_7	Dichlorheptoxid	- 91,5	80	flüssig	farblos, ölig



2. ClO_2 ist hochexplosiv (verdünnt mit CO_2 gefahrloser zu handhaben):



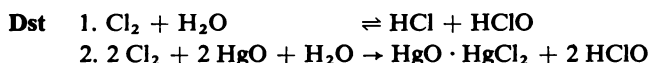
(starke Oxydationswirkung)

3. Cl_2O_6 ist im reinen Zustand beständig, explodiert aber bei Anwesenheit organischer Stoffe heftig.

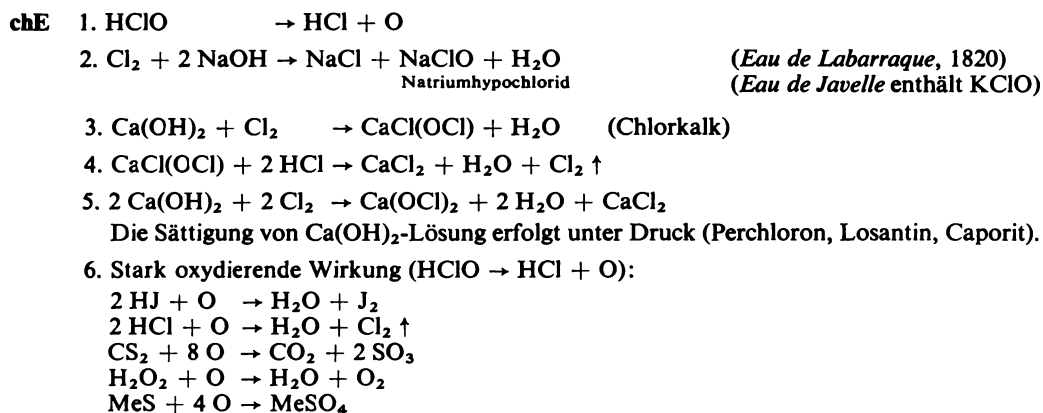
4. Cl_2O_7 ist hochexplosiv, explodiert bereits durch Schlag oder Berührung mit offener Flamme. In der Kälte ist es beständiger als die anderen Chloroxide.

Sauerstoffsäuren des Chlors – HClO , HClO_2 , HClO_3 und HClO_4

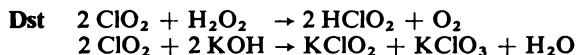
Hypochlorige Säure – HClO



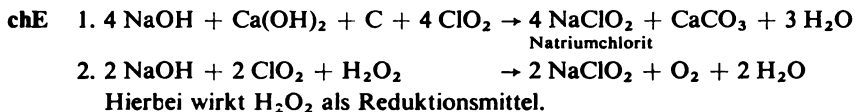
phE Nur verdünnte Lösungen sind haltbar. Sie können durch Destillation im Vakuum etwas konzentriert werden.



Chlorige Säure – HClO_2



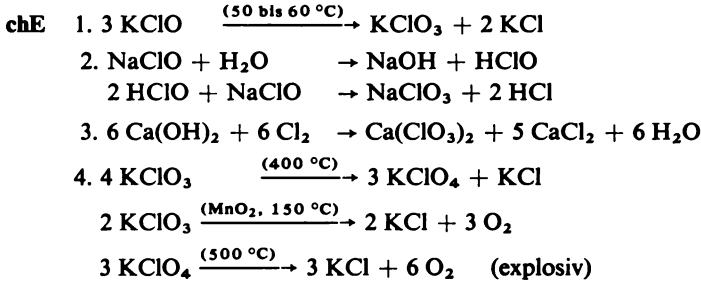
phE Leicht zersetzlich; die Lösungen der Salze sind beständiger.



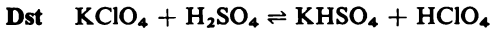
Chlorsäure – HClO_3



phE Die freie Säure ist in Verdünnung beständig, starkes Oxydationsmittel. Die Salze (Chlorate) sind beständig und zerfallen nur unter bestimmten Bedingungen (KClO_3).

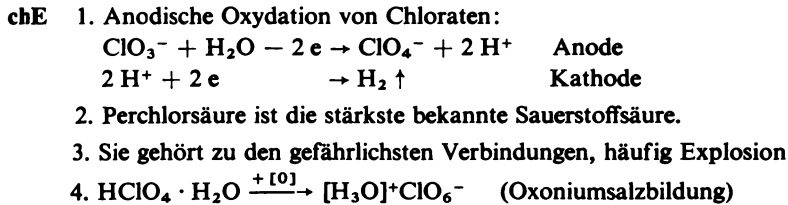


Perchlorsäure – HClO_4



phE $\rho = 1,764 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = -112 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, flüchtig, sehr beweglich, an der Luft Nebel bildend; Salze – Perchlorate.
 Monohydrat: $F. = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.



10.4. Brom und seine Verbindungen

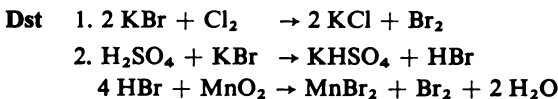
10.4.1. Brom – Br

Gs 1826 wurde Brom durch BALARD in den Mutterlaugen des Meerwassers entdeckt und eingehend untersucht.

Vk 0,01% als Bromid gebunden im Meerwasser.

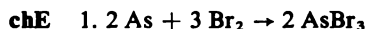
Wichtige Minerale

Bromcarnallit $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 Bromsylvinit K(Cl, Br)

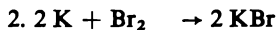


phE / Tab. 10.1.

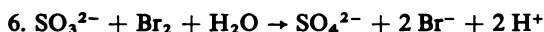
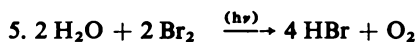
Bei Zimmertemperatur flüssig (neben Hg einziges Element), beißend unangenehmer Geruch; auf der Haut erzeugt es schmerzhafte, schwer heilende Verätzungen; Dämpfe (selbst verdünnt) führen zu gefährlichen Reizungen der Schleimhäute (mit Entzündungserscheinungen).



Die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung.



Die Reaktion verläuft im Gegensatz zu Na explosionsartig.



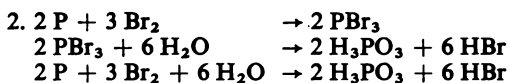
Vw Ausgangsprodukt vieler organischer Bromverbindungen (Farbstoffe, Sedativa), ^{82}Br – Radioindikator.

An *Qualitativ*: als AgBr; mikrochemisch als Nitronbromid und als 2.4.6.-Tribromanilin.

Quantitativ: als AgBr; gravimetrisch; argentometrisch und jodometrisch.

10.4.2. Verbindungen des Broms

Bromwasserstoff – HBr

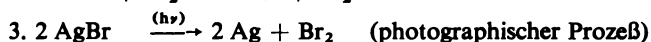
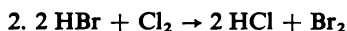


phE / Tab. 10.2.

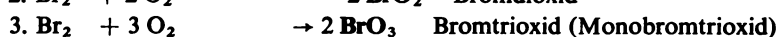
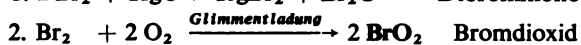
Farbloses Gas, raucht an der Luft und bildet weiße Nebel; fest – kristallin durchsichtig; in H_2O leicht löslich, azeotrope Lösung 48% HBr ($K_p = 126^\circ\text{C}$). Die Lösung in H_2O ist die Bromwasserstoffsäure (Salze – Bromide).



Mit konz. H_2SO_4 erfolgt bei den Bromiden analoge Reaktion.



Bromoxide – Br₂O, BrO₂ und BrO₃



Die Reaktion erfolgt mit Br₂-Dampf und Sauerstoffüberschuß durch Glimmentladungen bei –10 bis +20 °C.

phE Br₂O

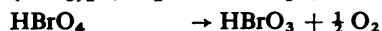
Braunschwarz, fest; unter –40 °C beständig, über –40 °C Zerfall in die Elemente.

BrO₂

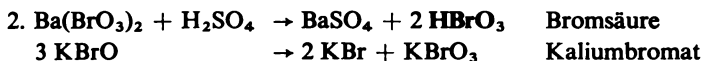
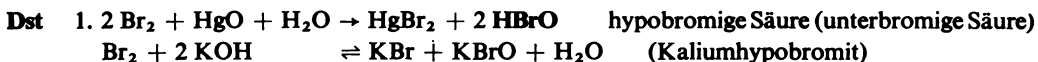
Eigelb, fest; ab –3 °C kontinuierliche O₂-Abgabe.

BrO₃

Weiß, kristallin; unter –70 °C beständig.



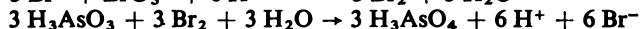
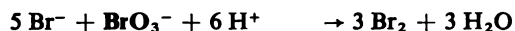
Sauerstoffsäuren des Broms – HBrO und HBrO₃



phE Beide Säuren sind nur in wäßriger Verdünnung beständig. HBrO kann bis auf 6% (<30 °C) und HBrO₃ bis auf 50% aufkonzentriert werden.



2. **Bromatometrie:**



10.5. Jod und seine Verbindungen

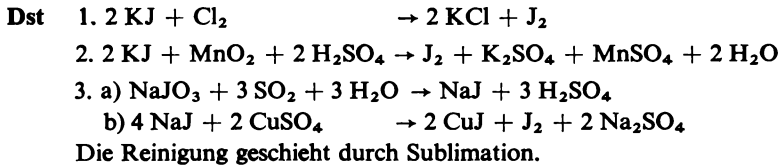
10.5.1. Jod – J

Gs Jod wurde 1811 von COURTOIS (Salpetersieder in Paris) in der Asche von Strandpflanzen (Sodabereitung) entdeckt und 1815 von GAY-LUSSAC als Element erkannt.

Vk Jod kommt selten vor. Im Meerwasser sind 2 bis 3 mg/l H₂O enthalten, angereichert durch bestimmte Meeresalgen (Tang).

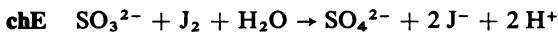
Jodmineral:

Natriumjodat NaJO₃ Salpeterlagerstätten in Chile



phE / Tab. 10.1.

Fest – kristallin; die Dämpfe sind weniger gesundheitsschädlich als die der übrigen Halogene. Es löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln (CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$); eine 2- bis 10%ige alkoholische Lösung ist die Jodtinktur. Die Lösungen sind braun (polare L.) und violett (unpolare L.) gefärbt.



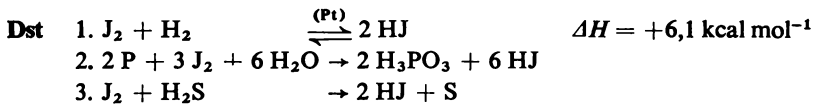
Vw Elementar vielseitig in der Medizin (antiseptisch, blutstillend), Jodpräparate; Photographie, Katalysator, Teerfarbenindustrie. ^{131}J wird als Radiojodid in der Medizin angewendet.

An *Qualitativ:* Jod-Stärke-Reaktion, als AgJ ; mikrochemisch als PbJ_2 , Nitronjodid und als Anilinperjodid.

Quantitativ: als AgJ und als PdJ_2 gravimetrisch; argentometrisch und jodometrisch.

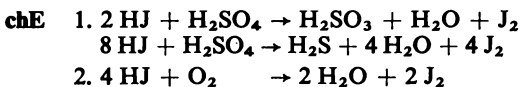
10.5.2. Verbindungen des Jods

Jodwasserstoff – HJ

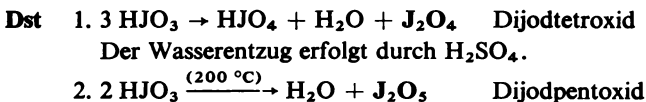


phE / Tab. 10.2.

Farblos, an der Luft rauchend, gasförmig, stechend riechend; fest – kristallin, farblos, durchsichtig. Die wäßrige Lösung ist Jodwasserstoffsäure (stärkste Halogenwasserstoffsäure), thermisch nicht so beständig wie HCl und HBr. Das azeotrope Gemisch enthält 57% HJ ($K_p = 127^\circ\text{C}$).

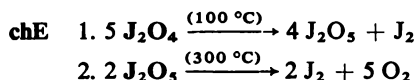


Jodoxide – J_2O_4 , J_4O_9 , J_2O_5 und J_2O_7

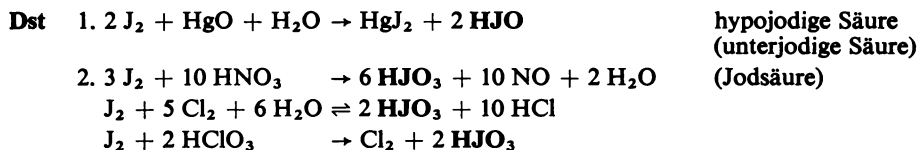


phE J_2O_4
 $Z_p = >100^\circ\text{C}$
 Gelb, körnig.

J_2O_5
 Weiß, kristallin, Pulver, bis 300°C beständig.



Sauerstoffsäuren des Jods – HJO, HJO₃ und HJO₄ (H₅JO₆, H₄J₂O₉)



phE HJO

Freie Säure wenig beständig, Salze (Hypoiodite) etwas beständiger.

HJO₃

$\rho = 4,65 \text{ g cm}^{-3}$

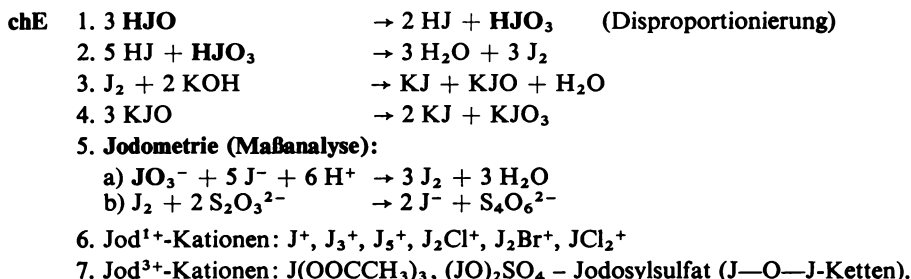
$F. = 110^\circ\text{C}$

Farblos, durchscheinend kristallin, in H₂O leicht löslich, Salze – Jodate.

HJO₄ bzw. H₃JO₅ (HJO₄ · H₂O) – Metaperjodsäure

H₅JO₆ (HJO₄ · 2 H₂O) – Orthoperjodsäure

Von den Perjodaten sind die Orthoperjodate am beständigsten. Metaperjodate zersetzen sich beim Erhitzen vielfach explosiv.

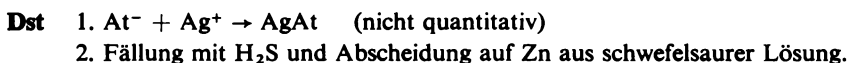


10.6. Astat und seine Verbindungen

10.6.1. Astat – At

Gs Astat wurde 1940 von D. R. CORSON, K. R. MCKENZIE und E. SEGRÈ durch Beschuß von Wismut mit α-Teilchen von 30 MeV dargestellt. 1944 bis 1946 ist es von B. KARLIK und T. BERNERT als Zwischenglied der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen entdeckt worden.

Vk Es kommt als Produkt radioaktiver Zerfallsreihen vor.



phE / Tab. 10.1.

Isotope 201 bis 219, ^{210}At : $t_{1/2} = 8,3 \text{ h}$ (stabilstes Isotop).

- chE** 1. HAt ist noch leichter oxydierbar als HJ.
2. At ist weniger flüchtig als J.

10.6.2. Verbindungen des Astats

Die Verbindungen sind wenig bekannt.

Astatwasserstoff (HAt) und Silberastid (AgAt) konnten nachgewiesen werden.

10.7. Interhalogenverbindungen (Halogen–Halogen-Verbindungen)

Dst Sie werden durch direkte Synthese dargestellt. Die Bindungsenthalpien sind gering, daher liegen meist unbeständige Verbindungen vor. Alle Verbindungen haben Atombindungen [T 185 bis 186].

phE Tabelle 10.4. Physikalische Eigenschaften der Halogen–Halogen-Verbindungen [nach T 186, HW 131 u. 132, R 1 986]

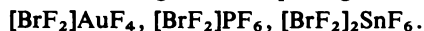
Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm^{-3} bei 25 °C	Bildungsenthalpie in kcal mol^{-1}	Farbe
ClF	–154	–100,8		– 13,3	farblos
ClF ₃	– 83	12	1,8094 ⁵⁾	– 39	farblos
BrF	– 33	20		– 18,4	hellrot
BrF ₃	9	126	2,8030	– 64,8	farblos
BrF ₅	– 61	40	2,460		farblos
BrCl	– 54	5		+ 3,5	gelbrot
JF	> – 10 ¹⁾				braun
JF ₃	– 35 ¹⁾				gelb
JF ₅	9	100	3,19	–204,7	farblos
JF ₇	5 ²⁾	4 ³⁾	2,75		farblos
JCl	27,2	97,4			rubinrot
JCl ₃	101 ⁴⁾	77 ¹⁾		– 21,2	gelb
JBr	36	116		– 2,46	rotbraun

1) Zersetzung 2) bei 2 atm 3) sbl 4) bei 16 atm 5) beim *Kp.*

chE 1. $\text{MF} + \text{BrF}_3 \rightarrow \text{MBrF}_4$ (M = Na, K oder Ag)

2. $2 \text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$

3. Es können folgende Komplexe gebildet werden:



In Form starker Säuren lassen sich $[\text{BrF}_2]^+$ -Ionen stabilisieren.

11. Elemente der VIII. Hauptgruppe des PSE

11.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 11.1 dargestellt.

- Gs** 1785 ermittelte CAVENDISH ein Restvolumen der Luft ($= 1/120$), das weder Sauerstoff noch Stickstoff sein konnte. 1894 gelang es RAMSAY und RAYLEIGH, das Argon als Bestandteil der Luft zu entdecken. 1895 isolierte RAMSAY beim Auflösen uranhaltiger Mineralien in Säuren ein weiteres Edelgas – das Helium, das LOCKYER bereits 1868 im Sonnenspektrum entdeckt hatte. Mit Hilfe einer von LINDE (1895) entwickelten Apparatur zur Verflüssigung der Luft gelang es, die Suche nach weiteren Edelgasen fortzusetzen. 1898 wurden von RAMSAY bei der Fraktionierung der verflüssigten Luft Neon, Krypton (mit TRAVERS) und Xenon entdeckt. 1900 fanden RUTHERFORD und SODDY das sich bei radioaktiven Zerfallprozessen bildende Radon.

Bezeichnungen der Edelgase

Helium	Sonne (im Sonnenspektrum gefunden)
Neon	das Neue
Argon	das Untätige
Krypton	das Verborgene
Xenon	das Fremde
Radon	das Strahlende

- Vk** Sie treten in der Luft auf.

Edelgas	Anteil in Vol.-%
Helium	0,00046
Neon	0,00161
Argon	0,9325
Krypton	0,000108
Xenon	0,000008
Radon	$5 \cdot 10^{-18}$

Tabelle 11.2. Anteil der Edelgase an der Zusammensetzung der Luft

In Erdgasen sind 0,85 bis 1,8% He enthalten.

Tabelle 11.1. Elemente der VIII. Hauptgruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name	A_{r1962}	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in mg cm^{-3}	
2	Helium He	4,0026	$1s^2$	$1S_0$	22,44	0,17847
10	Neon Ne	20,183	[He] $2s^2 2p^6$	$1S_0$	22,4356	0,9006
18	Argon Ar	39,948	[Ne] $3s^2 3p^6$	$1S_0$	23,71	1,7837
36	Krypton Kr	83,80	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	$1S_0$	22,35	3,744
54	Xenon Xe	131,30	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$	$1S_0$		5,896
86	Radon Rn	(222)	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	$1S_0$		9,96

Als Endprodukt des radioaktiven Zerfalls ist He in Mineralien eingeschlossen. Durch Erhitzen auf 1000 bis 1200 °C:

1 kg Cleveit U_3O_8 ergibt 7 bis 8 l He

1 kg Monazit $CePO_4$ ergibt 1 bis 2 l He

1 kg Thorianit ThO_2 ergibt 8 bis 10 l He

Dst Fraktionierte Destillation der flüssigen Luft:

1. Fraktion He, Ne, N_2

2. Fraktion N_2 , Ar, O_2

3. Fraktion O_2 , Kr, Xe

Eine weitere Trennung erfolgt durch Rektifikation. Die Entfernung von O_2 wird z. T. durch chemische Bindung an S oder H_2 [WNG 258 bis 260] vorgenommen, auch eine Bindung an Cu, Mg und CaC_2 ist möglich:

1. $2 Cu + O_2 \rightarrow 2 CuO$

2. $3 Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$

3. $2 CaC_2 + O_2 \rightarrow 2 CaO + 4 C$

4. $CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$

phE / Tab. 11.1.

Farblos, geruchlos.

Helium II

Bei 2,173 °K und 38,0 Torr (λ -Punkt) erfolgt die Umwandlung. Es ergeben sich völlig andere physikalische Eigenschaften (Supraflüssigkeit \cong superfluide Flüssigkeit), z. B. ist die Viskosität 10^{10} mal kleiner als die des Wassers, die thermische Leitfähigkeit über hundertmal größer als die des metallischen Kupfers.

Helium III

$A_r = 3,01603$

$F. = -272 \text{ °C}$

$Kp. = -269,95 \text{ °C}$

$t_k = -269,9 \text{ °C}$

chE 1. Sie galten bisher als chemisch inert (s^2 -He, s^2p^6).

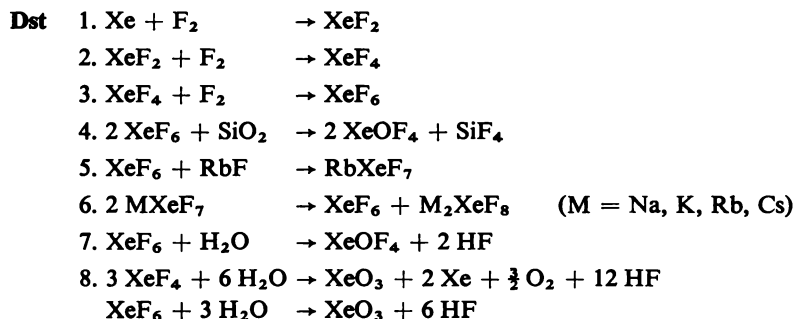
2. Bei tiefen Temperaturen kann die Existenz von unbeständigen Hydraten nachgewiesen werden (Einschlußverbindungen).

3. Sie reagieren auch mit Fluor.

$F.$ in °C	$Kp.$ in °C	t_k in °C	p_k in atm	Isotope	r_A in Å
-269,7	-268,94	-267,9	2,26	4 3	
-248,6	-246,08	-228,7	26,9	20 22 21	1,60
-189,3	-185,87	-122,4	48	40 36 38	1,90
-157,2	-153,2	- 63,8	54,2	84 86 83 82 80 78	1,97
-111,9	-108,1	16,6	58,2	132 129 134 136 130 128 124 126	2,20
- 71	- 65	104	62,4	222 220 219	

Vw Begrenzt; He – Füllung von Luftschiffen, Ar und He – Inertgas, Ar und Kr – Füllungen von Glühbirnen, Ne – Füllgas für Reklameröhren (Neonröhren), He – Füllgas für Gas-thermometer [T 383 bis 384, WNG 260], Ar – Füllgas für GEIGER-MÜLLER-Zählrohre.

11.2. Verbindungen der Edelgase



phE Tabelle 11.3. Übersicht und Eigenschaften wichtiger Xenonverbindungen [nach CW 556]
chE

Formel	<i>F.</i> in °C	Farbe	Aggregatzustand	Bemerkungen
XeF_2	140	farblos	fest, kristallin	hydrolysiert zu $\text{Xe} + \text{O}_2$, ll in flüssigem HF
$\text{XeF}_2 \cdot 2 \text{SbF}_5$	63	gelb	fest	
XeF_4	114	farblos	fest, kristallin	stabil
XeOF_2	90	farblos	fest, kristallin	kaum beständig
XeF_6	48	farblos	fest, kristallin	stabil
CsXeF_7		farblos	fest	zerfällt $> 50 \text{ °C}$
Cs_2XeF_8		gelb	fest	stabil bis 400 °C
XeOF_4	-28	farblos	flüssig	stabil
XeO_3		farblos	fest, kristallin	explosiv, hygroskopisch, in Lösung stabil
XeO_4		farblos	gasförmig	explosiv
XeO_6^{4-}		farblos	Salze	weitere Anionen: HXeO_6^{3-} , $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-}$ und H_3XeO_6^-

1. Vom He, Ne und Ar sind bisher keine Verbindungen bekannt.
2. Aus Kr ist KrF_2 (hochreaktives Fluorierungsmittel) dargestellt worden.
3. Das Addukt $\text{KrF}_2 \cdot 2 \text{SbF}_5$ ist stabiler und weniger flüchtig als KrF_2 .
4. Die Existenz vom Radonfluorid wurde nachgewiesen, jedoch ist die Zusammensetzung noch nicht bestimmt.

12. Nebengruppenelemente - allgemeiner Überblick

Die EK der Übergangselemente sind in Tab. 12.1 (↗ ACh 170 u. 171) dargestellt.

Gemeinsame Eigenschaften (Zusammenfassung)

- phE**
1. **Metalle**, untereinander legierbar;
 2. **hohe Dichte**;
 3. **kleiner r_A** , geringer Zuwachs innerhalb einer Gruppe;
 4. **niedrige EN** , geringfügige Unterschiede;
 5. Ionisierungsenergie in der 1. Stufe 6,5 bis 9,39 eV.
- chE**
1. In nichtoxydierenden Säuren sind sie löslich (Ausnahmen: Cu, Ag, Au, Hg u. Platinmetalle).
 2. Sie zeigen ein **elektropositives Verhalten**.
 3. Sie weisen verschiedene Oxydationsstufen (Tab. 12.1) auf.
 4. Von der 3. Nebengruppe an zeigen sie folgende Eigenschaften:

niedrige OxZ	basenbildend (z. B. $MnCl_2$)
mittlere OxZ	amphoter (z. B. MnO_2)
höhere OxZ	säurebildend (z. B. $KMnO_4$)
 5. Sie sind **Komplexbildner**.

Klassifizierung

Ahrland-Chatt-Davies-Klassifizierung

Klasse a

Metalle und Metallionen, die bevorzugt stabile Verknüpfungen mit Elementen und Ionen der ersten langen Periode des *PSE* bilden.

Klasse b

Metalle und Metallionen, die bevorzugt stabile Verknüpfungen mit Elementen und Ionen der höheren Perioden des *PSE* bilden.

Pearson-Klassifizierung

Einordnung von Metallen und Metallionen je nach Deformierbarkeit (r_A , r_I) – Polarisierbarkeit – in harte und weiche Haftatome bzw. -ionen.

Daraus abgeleitet: bevorzugte Verknüpfung hart – hart und weich – weich.

Stabilität der Oxydationsstufen und Besetzung der *d*-Niveaus

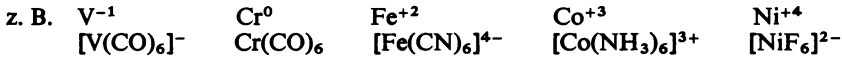
Komplexe, in denen das Metall eine mehr als halbbesetzte *d*-Schale aufweist, sind für bestimmte Oxydationsstufen und Liganden stärker kovalent als solche mit weniger *d*-Elektronen.

Bestimmung der Terme

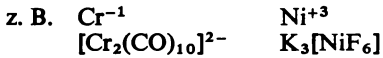
Loch-Formalismus [CW 25]. Das teilweise besetzte *d*-Niveau wird auf das Problem von *n* Elektronen oder (*N*-*n*) Positronen ($N \hat{=}$ Aufnahmevermögen einer Schale für Elektronen) zurückgeführt. Es ergeben sich Zusammenhänge zwischen den Termdiagrammen verschiedener *dⁿ*-Konfigurationen in oktaedrischen und tetraedrischen Kristallfeldern [CW 633].

Komplextypen

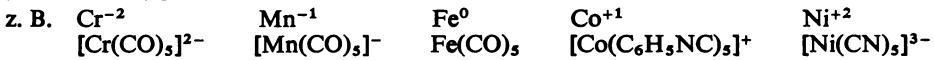
d^6 -Komplexe, *low-spin*-Komplexe – sehr beständig:



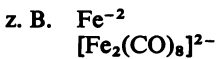
d^7 -Komplexe – ungewöhnlich:



d^8 -Komplexe (häufig vorkommend bei unterschiedlichen Oxydationsstufen), *low-spin*-Komplexe – häufig pentakoordiniert:



d^9 -Komplexe (mäßig verbreitet, meist durch Paarung des einsamen Elektrons d^8 -Anordnung) – Paramagnetismus selten:



d^{10} -Komplexe (sehr verbreitet) – häufigste Koordinationszahl 4:



<i>EK</i>	Beispiele							
d^0	+3 Sc	+4 Ti	+5 V					
d^1	+3 Ti	+4 V						
d^2	+2 Ti	+3 V						
d^8	+2 V	+3 Cr						
d^4	+2 Cr	+3 Mn						
d^5	+2 Mn	+3 Fe						
d^6	-1 V	0 Cr	+2 Fe	+3 Co	+4 Pt	+4 Ni		
d^7	-1 Cr	+2 Co	+3 Ni					
d^8	-2 Cr	-1 Mn	0 Fe	+1 Co	+2 Ni	+2 Pd	+2 Pt	
d^9	-1 Fe	+2 Cu						
d^{10}	-2 Fe	-1 Co	0 Ni	+1 Cu	+2 Zn	+2 Cd	+2 Hg	+3 Ga

Tabelle 12.2.
EK verschiedener
 Nebengruppenelemente

Ion	<i>d</i> -Elektronen	Ungepaarte Elektronen	
		<i>high-spin</i> -Komplexe	<i>low-spin</i> -Komplexe
V ⁴⁺	1	1	–
Ti ³⁺	1	1	–
V ³⁺	2	2	–
Mn ⁴⁺	3	3	–
V ²⁺	3	3	–
Cr ³⁺	3	3	–
Mn ³⁺	4	4	2
Cr ²⁺	4	4	2
Fe ³⁺	5	5	1
Mn ²⁺	5	5	1
Fe ²⁺	6	4	0
Co ³⁺	6	4	0
Co ²⁺	7	3	1
Ni ²⁺	8	2	–
Cu ²⁺	9	1	–

Tabelle 12.3. *High-spin*- und *low-spin*-Komplexe

13. Elemente der I. Nebengruppe des PSE

13.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 13.1 (↗ ACh 174 u. 175) dargestellt.

- phE**
1. Sie zeigen keine Ähnlichkeiten zu den Elementen der I. Hauptgruppe (außer Wertigkeit und metallischem Zustand);
 2. hohe Werte für ρ und K_p ;
 3. Isotopenanteil:

⁶³ Cu	69,1%	⁶⁵ Cu	30,9%
¹⁰⁷ Ag	51,35%	¹⁰⁹ Ag	48,65%
¹⁹⁷ Au	100%		
 4. hohe Werte für die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit.
- chE**
1. Sie treten in der **Oxydationsstufe +1**, Cu und Ag daneben in der Oxydationsstufe +2 (Abgabe eines zusätzlichen Elektrons aus der $3d^{10}$ - bzw. $4d^{10}$ -Niveaustufe), Cu und Au schließlich noch in der **Oxydationsstufe +3** auf (auch vom Ag sind Verbindungen dieser Oxydationsstufe hergestellt worden).
 2. Die Elemente stehen am Ende der elektrochemischen Spannungsreihe (im Gegensatz zu den Alkalimetallen, die am Anfang stehen).
 3. Sie sind ausgesprochene **Komplexbildner**.
 4. Sie neigen zur Bindung von Schwefel (weniger von Sauerstoff).
 5. Sie weisen große Legierungsfähigkeit auf.

13.2. Kupfer und seine Verbindungen

13.2.1. Kupfer – Cu

- Gs** Kupfer wie auch Silber und Gold sind die ältesten bekannten Metalle. Die Verwendung von Kupfer läßt sich bis zum Ausgang der Steinzeit (5000 bis 4000 v. u. Z.) verfolgen.

Tabelle 13.1. Elemente der I. Nebengruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		A_r 1982	EK und Gt	V_A in cm ³ /g-Atom	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	
29	Kupfer	Cu	63,54	[Ar] 3d ¹⁰ 4s	² S _{1/2}	7,09	8,96	1083
47	Silber	Ag	107,870	[Kr] 4d ¹⁰ 5s	² S _{1/2}	10,27	10,50	961,3
79	Gold	Au	196,967	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s	² S _{1/2}	10,21	19,3	1064,76

Im 3. Jh. v. u. Z. gab es schon die Bronzeherstellung in Ägypten und vorgeschichtliche Bronzeschmelzstätten in Mitteleuropa. Die Kupfergewinnung in Deutschland begann um das Jahr 1000.

Vk Gediegen und gebunden:

Sulfide

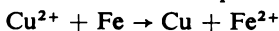
Kupferkies	CuFeS ₂	Chalkopyrit
Buntkupferkies	CuFeS ₄	Bornit
Kupferglanz	Cu ₂ S	Chalkosin

Oxide und Hydroxidcarbonate

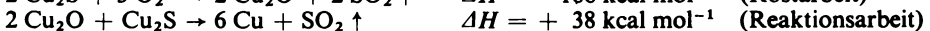
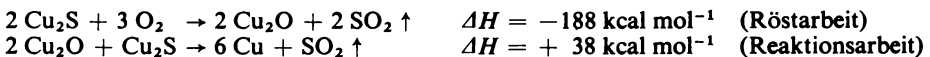
Rotkupfererz	Cu ₂ O	Cuprit
Malachit	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	
Kupferlasur	2 CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	Azurit

Kupfererzlagerstätten: Sowjetunion (Ural, Kasachstan), SFR Jugoslawien, VR Polen, USA, Chile, Kanada, Afrika (Kongo, Rhodesien), Südspanien, weniger bedeutend DDR (Mansfelder Gebiet).

Dst 1. Zementieren des Kupfers:

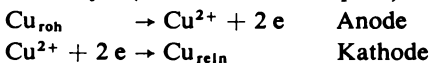


2. Röstreaktionsarbeit:



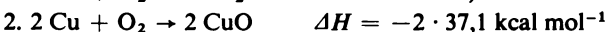
[WNG 551 bis 554; T 534] (↗ TCh).

3. Elektrolyse (Raffination des Kupfers):



phE ↗ Tab. 12.1.

Rein: nicht sehr hart (Härte 3 nach Mohs), zäh, dehnbar, hohe Elektrizitäts- und Wärmeleitfähigkeit (nur vom Ag übertroffen). Geringe Verunreinigungen beeinträchtigen das Elektrizitätsleitvermögen beträchtlich.



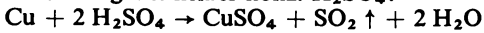
3. Umsetzung mit konz. Salpetersäure:



Kp. in °C	EN	OxZ	Farbe	Normalpotential Me/Me ⁺ in V	Isotope	r _A in Å	Spezifische elektrische Leitfähigkeit in m mm ⁻² Ω ⁻¹
2595	1,9	+1 +2 +3	rot	+0,51	63 65	1,27	58,1
2180	1,9	+1 +2 +3	weiß	+0,81	107 109	1,44	61,0
2707	2,4	+1 +3	gelb	+1,68	197	1,44	41,3

4. Cu löst sich in wäßriger KCN-Lösung unter H₂- und [Cu(CN)₄]³⁻-Bildung.

5. Umsetzung mit heißer konz. H₂SO₄:



6. Cu ist in nichtoxydierenden Säuren bei Luftausschluß nicht löslich (Cu + HCN in wäßriger Lösung), hingegen bei Luftzutritt bereits von schwachen Säuren angreifbar.

Vw Leitungsmaterial in der Elektrotechnik, Material chemischer Apparate (Kessel, Heizrohre, Kühlschlangen usw.), Legierungsmetall.

Tabelle 13.2. Zusammensetzung einiger wichtiger Kupferlegierungen [nach WNG 557 u. 558]

Legierung	Bestandteile in %								
	Cu	Sn	Be	Al	Si	Zn	Ni	Mn	P
Glockenbronzen	75 ... 80	25 ... 20							
Phosphorbronzen	91	9							Sp
Berylliumbronzen	94		6						
Aluminiumbronzen	80 ... 98			20 ... 2					
Siliciumbronzen	98 ... 99				2 ... 1				
Rotmessing – Tombak	>80					<20			
Gelbguß – Messing im engeren Sinne	<80 ... >50					>20 ... <50			
Weißmessing	<50 ... >20					>50 ... <80			
Konstantan	60						40		
Nickelin	56					13	31		
Manganin	84						4	12	
Neusilber – Alpaka	40 ... 70					40 ... 5	20 ... 10 ¹⁾		
Monelmetall	30						70		

Sp Spuren

¹⁾ Grenzwerte, Summe daher nicht 100%

An *Qualitativ*: Flammenfärbung, als CuS und als [Cu(NH₃)₄]²⁺; mikrochemisch als Cu[Hg(CNS)₄] und als [Cu(NH₃)₂](CNS)₂.

Quantitativ: als CuCNS, CuO, CuS und als Cu₂S gravimetrisch; jodometrisch, argentometrisch, elektrolytisch u. a.

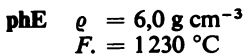
13.2.2. Verbindungen des Kupfers

Cu(I)-Verbindungen sind diamagnetisch,

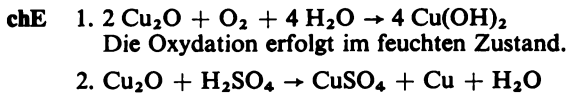
Cu(II)-Verbindungen magnetisch (häufig anomal).

Chemie und Reaktivität sind durch das Gleichgewicht $d^9 \rightleftharpoons d^{10}$ bestimmt.

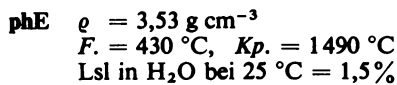
Kupfer(I)-oxid – Cu₂O



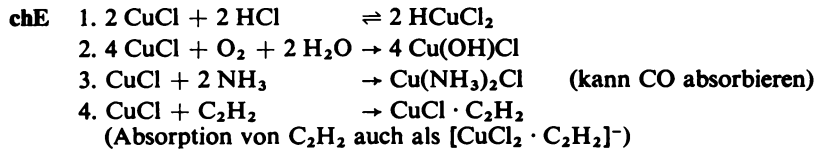
Rot; kristallin oder pulverförmig, Halbleiter.



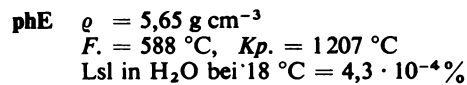
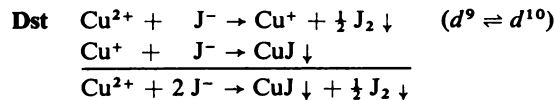
Kupfer(I)-chlorid – CuCl



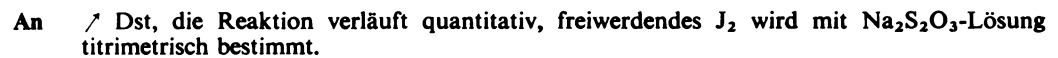
Reinweiß, kristallin.



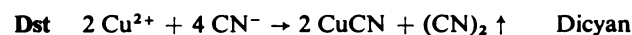
Kupfer(I)-jodid – CuJ



Weiß, kristallin, allmählich bräunliche Verfärbung.



Kupfer(I)-cyanid – CuCN



phE $\rho = 2,91 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 473 \text{ }^\circ\text{C}$

Weiß, kristallin, in H_2O unlöslich.

chE $\text{CuCN} + 3 \text{ KCN} \rightarrow \text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ (sehr beständig)
 (auch Auflösung von Cu / S. 176)

Kupfer(II)-oxid – CuO

Dst 1. $2 \text{ Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CuO}$ $\Delta H = -2 \cdot 37,1 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

phE $\rho = 6,48 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1336 \text{ }^\circ\text{C}$

Lsl = $0,15 \text{ mg/l H}_2\text{O}$

Dunkelbraun bis schwarz, Halbleiter.

chE $\text{CuO} + 2 \text{ HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Kupfer(II)-hydroxid – $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Dst $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{ OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$

phE $\rho = 3,368 \text{ g cm}^{-3}$
 Lsl = $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ g/l Lösung}$

Gel oder kristallin, blau.

chE 1. $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
 SCHWEIZERSCHES Reagens, kornblumenblau, löst Cellulose.
 3. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2 \text{ OH}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$
 Tetrahydroxocuprat(II)

Die Reaktion erfolgt durch konz. Alkalilaugen.

Kupfer(II)-sulfid – CuS

Dst $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS} \downarrow$

phE $\rho = 4,68 \text{ g cm}^{-3}$
 Lsl = $3 \cdot 10^{-4} \text{ g/l Lösung}$

Schwarz, glänzend, kristallin.

chE $\text{CuS} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$

Die Reaktion läuft ab mit konz. HNO_3 bereits beim Stehen an der Luft.

Kupfer(II)-sulfat – CuSO_4

Dst 1. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 2. $\text{Cu} + 2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2 \text{ H}_2\text{O}$

phE $\rho = 3,606 \text{ g cm}^{-3}$

Weiß (gelblich, himmelblau), kristallin.

CuSO_4 nimmt leicht H_2O auf und bildet $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

chE Durch Aufnahme von H_2O erfolgt Blaufärbung (Nachweismittel für H_2O).

Vw Mineralfarben, Schädlingsbekämpfung, Holzimprägnierung, Galvanostegie, Galvanoplastik.

Kupfer(II)-chlorid – CuCl_2

Dst $\text{CuO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

phE CuCl_2

$$\rho = 3,44 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F. = 630 \text{ }^\circ\text{C}, \quad Kp. = 993 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{unter Zersetzung})$$

Gelb, kristallin, hygroskopisch.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\rho = 2,53 \text{ g cm}^{-3}$$

$$F. = 110 \text{ }^\circ\text{C}$$

Hellblau bis grün, glänzend, durchsichtig, kristallin.

chE $\text{CuCl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{Cl}_2$
 $\text{CuO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $2 \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

CuCl_2 wird als Katalysator im DEACON-Prozeß eingesetzt.

Weitere Kupferverbindungen

Kupfer(II)-nitrat – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Kupfer(II)-carbonat

Es ist in Form von Hydroxidcarbonaten wechselnder Zusammensetzung bekannt.

Kupfer(II)-acetate – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die Koordinationszahl bei Cu(II)-Komplexen (d^9 -Konfiguration) ist 4, 5 oder 6.

Kupfer(III)-Verbindungen (d^8) – Cu_2O_3 , CuO_2^- und K_3CuF_6

13.3. Silber und seine Verbindungen

13.3.1. Silber – Ag

Gs Silber ist aus ältester Zeit bekannt. 3600 v. u. Z. wurde es in den Gesetzbüchern des ägyptischen Königs MENES erwähnt, ebenso in den ältesten Teilen der Bibel und bei HOMER.

Vk *Gediegen*: Mexiko, USA und Kanada, DDR (Erzgebirge), Norwegen, UdSSR.

Gebunden

Erze

Silberglanz

Ag_2S

Argentit

Pyrrargyrit

Ag_3SbS_3 ; $3 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$

dunkles Rotgültigerz,
Antimonsilberblende

Proustit

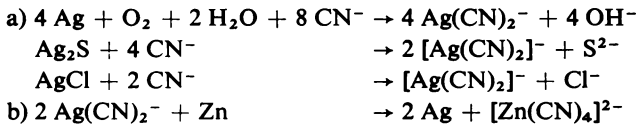
Ag_3AsS_3 ; $3 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$

lichtes Rotgültigerz, Arsen-
silberblende

Stephanit	Ag_5SbS_4	Sprödglasserz
Arsenfahlerz	$4 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$	
Antimonfahlerz	$4 \text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	
Silberantimonglanz	$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$	
Kupfersilberglanz	$\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$	Stromeyerit, Jalpait
Hornsilber	AgCl	

Daneben gibt es silberhaltige Erze (PbS , CeFeS_2) mit 0,01 bis 1% Ag-Gehalt.

Dst 1. Cyanidlaugerei:



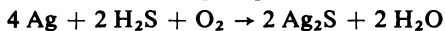
2. Pattinsonieren (PATTINSON-Verfahren) bedeutet Anreichern auf 2,5% Ag-Gehalt durch Schmelzen mit Pb (eutektisches System) [WNG 566, ABC 2 1289].
3. Parkesieren (PARKES-Verfahren), d. h. Ausschütteln mit geschmolzenem Zn (Bildung einer Ag-Pb-Zn-Legierung) [ABC 2 1288].
4. Kupellation ist die Treibarbeit mit Ag-Pb-Gemisch bei reichlicher Luftzufuhr (Blicksilber mit 95% Ag-Gehalt).
5. Reinigung
 - a) Affination (durch konz. H_2SO_4),
 - b) elektrolytische Raffination.

phE / Tab. 12.1.

Heller Metallglanz, weicher als Cu und sehr dehnbar. Bester Elektrizitäts- und Wärmeleiter; kristallisiert regulär. Löst geschmolzen bis zu 20% O_2 , beim Erstarren Abgabe unter Aufreißen der Oberfläche (Spratzen).

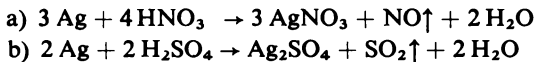
chE 1. Ag ist ein luftbeständiges Edelmetall.

2. „Anlaufen“ des Ag, *Heparreaktion*:



3. In nichtoxydierenden Säuren ist Ag unlöslich.

4. In konz. HNO_3 und heißer konz. H_2SO_4 löst sich Ag:



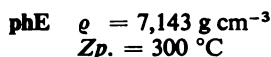
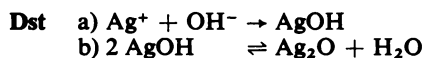
5. Ag ist ein Komplexbildner.

Vw Schmuckmetall, Herstellung chemisch widerstandsfähiger Geräte (z. B. Silbertiegel, Spiegelmetall, Herstellung galvanischer Überzüge, Photographie (Silberhalogenide), pharmazeutische Präparate, Legierungsmetall (z. B. in Au-Legierungen).

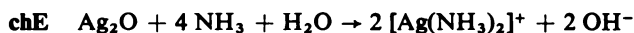
An *Qualitativ*: als AgCl und als $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; mikrochemisch als AgJO_3 und als $\text{Rb}_2[\text{AgCl}_3]$.
Quantitativ: als AgCl und als Silberthionatid gravimetrisch; elektrolytisch, kolorimetrisch (mit Dithizon).

13.3.2. Verbindungen des Silbers

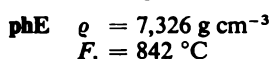
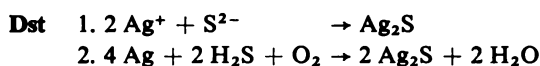
Silber(I)-oxid – Ag₂O



Dunkelbraun, pulverförmig.

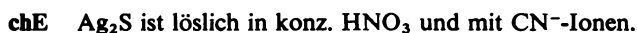


Silber(I)-sulfid – Ag₂S

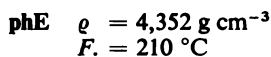
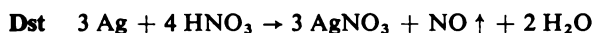


Lsl in H₂O = $1,37 \cdot 10^{-5} \%$

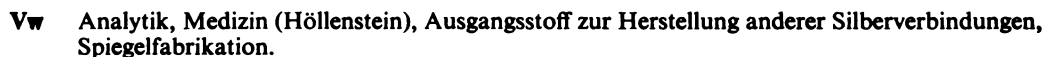
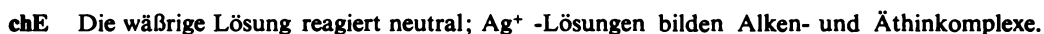
Grauschwarzes Pulver, auch dunkelbleigraue Kristalle (würfelig) – Argentit.



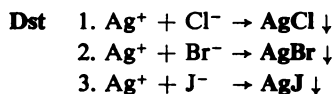
Silber(I)-nitrat – AgNO₃



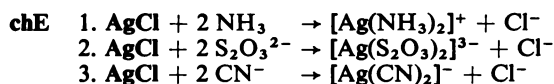
Farblos, kristallin, in H₂O leicht löslich, auf der Haut oxydierend und ätzend unter Ag-Abscheidung.



Silber(I)-Halogenide – AgF, AgCl, AgBr und AgJ

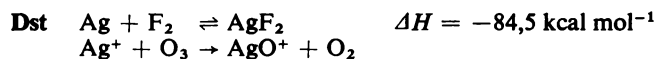


Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Lsl in H ₂ O in %	bei $^\circ\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
AgF	5,852	435		57,5	15	weiß	blättrig-kristallin, sehr hygroskopisch
AgCl	5,56	455	1547	$1,6 \cdot 10^{-4}$	20	weiß	käsigt, flockig, kristallin
AgBr	6,473	430	1533	$1 \cdot 10^{-5}$	20	gelblich-weiß	
AgI	5,709	557	1506	$2,5 \cdot 10^{-7}$	25	hellgelb	kristallin



Silber(II)-Verbindungen (d^9) [CW 978]

Sie sind als Pyridinkomplexverbindungen bekannt [WNG 571]. Andere Komplexe werden auch bei der Umsetzung von metallischem Ag mit F erhalten.



Silber(III)-Verbindungen (d^8)

$\text{K}[\text{AgF}_4]$, $\text{Cs}[\text{AgF}_4]$, Perjodato- und Telluratosalze [CW 980].

13.4. Gold und seine Verbindungen

13.4.1. Gold – Au

Gs Gold ist aus ältester Zeit bekannt. 3600 v. u. Z. wurde es in den Gesetzbüchern des ägyptischen Königs MENES erwähnt, ebenso in den ältesten Teilen der Bibel und bei HOMER. Die Phönizier besaßen Goldwäschereien auf der Insel Thasos. Die ersten Goldmünzen gab es 650 v. u. Z. im Orient.

Vk *Gediegen*: hauptsächlich als Berggold (eingesprenkt in Quarz).

Gebunden

Erze

Sylvanit	AuAgTe_4	Schrifterz
Nagyagit	$\text{AuTe}_2 \cdot 6 \text{Pb}(\text{S}, \text{Te})$	Blättertellur (Blättererz)
Petzit	$(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$	
Calaverit	AuTe_2	Krennerit

Berggold: meist silberhaltig und mit geringen Mengen Cu, Pt und anderen Metallen verunreinigt.

Seifengold oder Waschgold: in Flußsanden abgelagert in Form von Goldstaub oder Goldkörnern (silberarm).

Lagerstätten: Südafrika (Johannesburg), Hauptweltproduzent; UdSSR (Berggold im Ural, Seifengold in Sibirien), Kanada, USA, Australien, Philippinen, Mexiko und Südrhodesien.

- Dst
1. Die Goldwäscherei ist das älteste Verfahren.
 2. Beim Amalgamierungsverfahren wird mit der Pochtrübe [WNG 575] gearbeitet.
 3. Cyanidlaugerei:
 - a) $4 \text{Au} + 8 \text{NaCN} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4 \text{NaOH}$
 - b) $2 \text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] + 2 \text{Au}$
 4. Reinigung (Scheidung)
 - a) Affination (mit heißer konz. H_2SO_4),
 - b) elektrolytische Raffination (der Anodenschlamm enthält noch: Ir, Rh und Ru, während Pt in Lösung bleibt).

phE / Tab. 12.1.

Weicher als Cu und Ag, duktilstes Metall; dünnste Folien etwa 0,1 nm Dicke, blaugrün durchscheinend.

chE 1. Au ist ein Edelmetall.

2. An trockener wie feuchter Luft bleibt Au beständig.

3. Au wird von nichtoxydierenden Säuren auch bei Gegenwart von Luft nicht angegriffen.

4. a) $3 \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NOCl} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}$ (Königswasser)

b) $\text{Au} + 3 \text{Cl} \rightarrow \text{AuCl}_3$

c) $\text{AuCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_4]^-$

5. Einfluß von Chlorwasser:

$2 \text{Au} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{AuCl}_3$

6. Au ist ein Komplexbildner (KCN).

7. Die Verbindungen sind thermisch nicht sehr beständig und zersetzen sich bei Erwärmung unter Abscheidung des Metalls.

Vw Meist als Goldlegierung:

24karätig 1000⁰/₀₀ reines Gold

18karätig 750⁰/₀₀

14karätig 585⁰/₀₀ (genau 583,333 . . .)

Legierungsbestandteile: Ag, Cu, Pt, Pd, Ni und Rh. Schmuckmetall, Herstellung galvanischer Überzüge, Walzgold, Blattgold (auf Glas und Porzellan), kolloidal in Glasflüssen (Goldrubingläser), Photographie (Tonbäder), Medizin, Goldalkylmercaptide zum Vergolden („flüssiges Gold“).

An *Qualitativ*: als Metall und als kolloidale Lösung (purpurrot oder blau); mikrochemisch als $\text{Cs}(\text{AuJ}_4)$ und als $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PAuJ}_4$.

Quantitativ: elementar gravimetrisch; elektrolytisch [Mü 210 bis 212].

13.4.2. Verbindungen des Golds

Gold(I)-Verbindungen (d^{10})

Dst 1. $2 \text{AuOH} \rightarrow \text{Au}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

2. $\text{AuCl}_3 \rightarrow \text{AuCl} + \text{Cl}_2$

3. $\text{Au}^{3+} + 3 \text{J}^- \rightarrow \text{AuJ} + \text{J}_2$

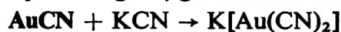
phE
chE

Formel	ρ in g cm^{-3}	Zp. in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
Au_2O			Existenz zweifelhaft
AuCl	7,8	290 ¹⁾	hellgelb + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au} + \text{AuCl}_3$
AuBr	7,9	212 ²⁾	gelbbraun
AuJ	8,25		zitronengelb + $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{sieden}} \text{Au} + \text{J}_2$
AuCN	7,122		gelb, in H_2O schwer löslich

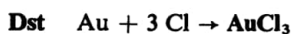
Tabelle 13.4.
Eigenschaften der
Gold(I)-Verbindungen

¹⁾ bei $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$
²⁾ bei $p_{\text{Br}_2} = 1 \text{ atm}$

1. Cyanidlaugerei, galvanische Vergoldung:

Gold(III)-Verbindungen (d^8)

Au(III)-Komplexe haben die Koordinationszahlen 4, 5 und 6.

**phE** Tabelle 13.5. Physikalische Eigenschaften der Gold(III)-Verbindungen

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Zp.$ in $^\circ\text{C}$	Bemerkungen
Au_2O_3				braunschwarzes Pulver
AuCl_3	4,67	288 ¹⁾	254	dunkelrot, kristallin, hygroskopisch
AuBr_3		160 ²⁾		dunkelbraun

1) bei $p_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ atm}$ 2) unter Bildung von $\text{AuBr} + \text{Br}_2$ CASSIUSCHER Goldpurpur ($\text{SnO}_3 \cdot \text{aq}$ wirkt hierbei als Schutzkolloid) [WNG 577]3. Goldorganische Verbindungen R_2AuX ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^-$ u. a.) sind die ersten präparativ zugänglichen Übergangselement- σ -Kohlenstoff-Verbindungen.**14. Elemente der II. Nebengruppe des PSE****14.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften**

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 14.1 (/\ ACh 184 u. 185) dargestellt.

Tabelle 14.2. Isotope der Elemente der II. Nebengruppe des PSE und ihre Häufigkeit

Element	Isotop	Häufigkeit in %	Element	Isotop	Häufigkeit in %
Zn	64	48,89	Hg	196	0,146
	66	27,81		198	10,02
	68	18,56		199	16,84
	70	0,62		200	23,13
Cd	106	1,215		201	13,22
	108	0,875		202	29,80
	110	12,39		204	6,85
	111	12,75			
	112	24,07			
	113	12,26			
	114	28,86			
	116	7,58			

Tabelle 14.1. Elemente der II. Nebengruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		A_{r1962}	EK und Gt		V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}
30	Zink	Zn	65,37	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	$1S_0$	9,168	7,13
48	Cadmium	Cd	112,40	[Kr] $4d^{10} 5s^2$	$1S_0$	13,01	8,642
80	Quecksilber	Hg	200,61	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	$1S_0$	14,81	13,5459

- phE**
1. Die Ähnlichkeit zur II. Hauptgruppe ist größer als die der I. Haupt- zur I. Nebengruppe.
 2. Die K_p -Werte liegen allgemein niedrig.
 3. Die ρ - und V_A -Werte steigen mit A_r an.

- chE**
1. Sie erweisen sich als relativ edler als Ca, Sr und Ba.
 2. Sie sind Komplexbildner.
 3. In den Verbindungen ähneln Zn und Cd dem Mg.
 4. Die Quecksilberhalogenide sind kovalent (Pseudosalze).

14.2. Zink und seine Verbindungen

14.2.1. Zink – Zn

- Gs** Messing war bereits bei HOMER bekannt. Zink trat in reiner Form seit Ende des Mittelalters auf, während die Zinkherstellung erst Ende des 18. Jh. begonnen hat.

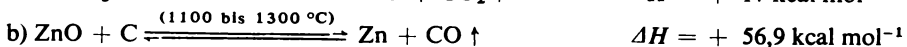
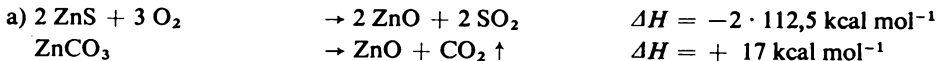
- Vk** Zn kommt nur gebunden vor.

Wichtige Zinkerze

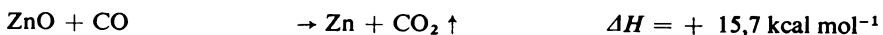
Zinkblende	ZnS	Wurtzit und Sphalerit
Zinkspat	ZnCO ₃	edler Galmei, Smithsonit
Rotzinkerz	ZnO	
Kieselzinkerz	Zn ₂ SiO ₄ · H ₂ O	Kieselgalmei, Willemit

Hauptfundorte: UdSSR, USA, Australien, Belgien, Frankreich, England, im Westen der VR Polen, BRD, DDR (Zinkhütte Freiberg).

- Dst** 1. Trockenes Verfahren:



Die Reaktion erfolgt in tönernen Retorten oder Muffeln.



2. Nasses Verfahren:

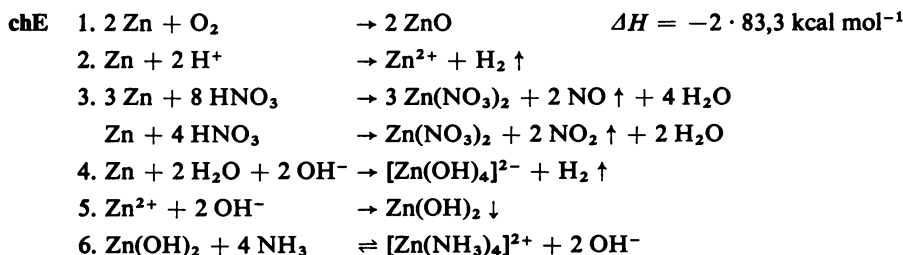


b) Elektrolyse von ZnSO₄.

F. in °C	Kp. in °C	EN	r _A in Å	OxZ	Farbe	Normalpotential Me/Me ²⁺ in V
419,5	907	1,6	1,32	+2	bläulichweiß	-0,76
321	765	1,7	1,48	+2	weiß	-0,40
-38,86	356,73	1,9	1,50	+1 +2	silberweiß	+0,85

phE / Tab. 14.1.

Nicht sehr hart, spröde, bei 100 bis 150 °C dehn- und walzbar; bei 205 °C ist Zn so spröde, daß es zu Pulver zerrieben werden kann; elektrische Leitfähigkeit 25% der des Ag; Zn kristallisiert im hexagonalen Gitter.



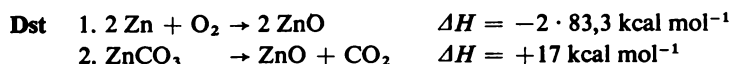
Vw Vielseitig: Bleche, Rohre, Draht, Zinkgrau (Zinkstaub, Rostschutz), Reduktionsmittel, Legierungsbestandteil (Messing, Rotguß, Neusilber), Metallurgie (Ag, Au).

An *Qualitativ:* als $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; mikrochemisch als ZnCrO_4 , Zinkoxinat und als $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Quantitativ: als ZnO und als ZnNH_4PO_4 gravimetrisch; jodometrisch, elektrolytisch, komplexometrisch.

14.2.2. Verbindungen des Zinks

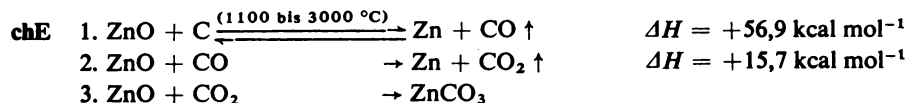
Zinkoxid – ZnO



phE $\rho = 5,66 \text{ g cm}^{-3}$

$F. = 1975 \text{ °C}$

Weiß, seidenglänzende Nadeln oder Prismen, Halbleiter; ZnO nimmt in der Hitze gelbe Farbe an, die beim Abkühlen wieder verschwindet; UV-Absorption.



An der Luft erfolgt CO₂-Aufnahme.

Zinkhydroxid – Zn(OH)_2 

phE $\rho = 3,082 \text{ g cm}^{-3}$
 Lsl in H_2O bei $29^\circ\text{C} = 1,9 \cdot 10^{-4}\%$
 Weiß, amorph und kristallin.

- chE**
- $\text{Zn(OH)}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Zn(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn(OH)}_3]^-$
 - $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_4]^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 - Es tritt sukzessive Komplexbildung auf.

Zinksulfid – ZnS

- Dst**
- $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{ZnS} \downarrow + 2 \text{H}^+$
 Die Fällung wird durch H^+ -Ionen beeinflusst [WNG 585, Am 619].
 - $\text{Zn} + \text{S} \rightarrow \text{ZnS}$
 - $\text{BaS} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ (Lithopone)

phE $\rho = 4,079 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1830^\circ\text{C}$ bei 10,2 atm; $Kp. = 1665^\circ\text{C}$
 Lsl in H_2O bei $18^\circ\text{C} = 6,8 \cdot 10^{-5}\%$
 Durchsichtig, kristallin, Halbleiter.

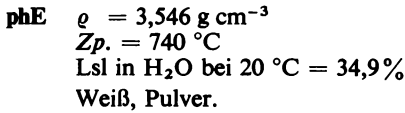
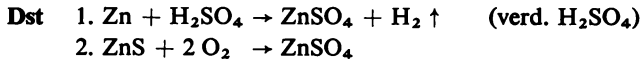
Die Smoorsche Blende – ZnS mit etwa 0,01% Schwermetallbeigabe (Cu oder Mn) – besitzt die Fähigkeit des Nachleuchtens (Leuchtmasse, Luminophore).

Zinkhalogenide – ZnF_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 und ZnJ_2 

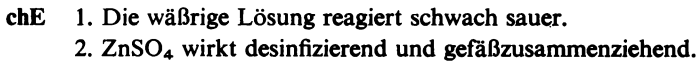
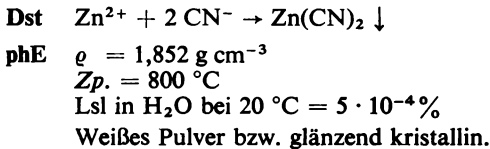
phE Tabelle 14.3. Physikalische Eigenschaften der Zinkhalogenide

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Lsl in H_2O in % bei 20°C	Farbe	Bemerkungen
ZnF_2	4,95	872	1500	ll	farblos	kristallin, durchsichtig
ZnCl_2	2,91	318	721	78,7	farblos	kristallin
ZnBr_2	4,219	394	655	81,3	farblos	glänzend, Nadeln
ZnJ_2	4,736	446	624	81,5	farblos	kristallin

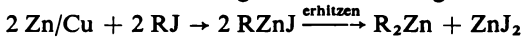
- chE**
- Sie lösen sich in H_2O unter Wärmeentwicklung.
 - ZnCl_2 ist ein wasserabspaltendes Mittel.
 - Die wäßrige Lösung der Halogenide reagiert schwach sauer (Hydrolyse).
 - Eine stark saure Reaktion tritt bei konz. Lösungen auf: $\text{H[ZnCl}_2\text{OH]}$ bzw. $\text{H}_2[\text{ZnCl}_2(\text{OH})_2]$, Hydroxosäuren.

Zinksulfat – ZnSO_4 

Hydrate: $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert $< 39 \text{ }^\circ\text{C}$ aus wäßrigen Lösungen aus.

Zinkcyanid – $\text{Zn}(\text{CN})_2$ Zinkorganische Verbindungen – R_2Zn , RZnX (X = Halogen)

Sie sind die ersten dargestellten metallorganischen Verbindungen (1849 FRANKLAND), z. B.:



14.3. Cadmium und seine Verbindungen

14.3.1. Cadmium – Cd

Gs Cadmium wurde 1817 von STROMEYER bei der Untersuchung von Zinkcarbonat entdeckt. Es ist fast gleichzeitig von HERMANN in einem Zinkoxid aufgefunden worden.

Vk Cd tritt häufig als Begleiter des Zn auf, gelegentlich auch rein.

Cadmiumblende	CdS	in der Zinkblende
Otavit	CdCO_3	im Galmei
Greenockit	CdS	rein

Dst Ausgangsprodukt: Nebenprodukt bei der trockenen wie nassen Zn-Gewinnung.

1. Destillation (Trennung vom Zn),
2. fraktionierte Lösung mit H_2SO_4 ,
3. Elektrolyse (Elektrolytcadmium, mehr als 99,9% Cd).

phE / Tab. 14.1.

Weißglänzend, weich, duktil, knapp unterhalb *F*. – spröde (läßt sich hier pulverisieren).

chE 1. In nichtoxydierenden Säuren löst es sich schwer.



Es verbrennt mit rotbrauner Flamme.

3. In verd. HNO_3 ist Cd gut löslich.

Vw Überzugsmetall, leicht schmelzende Legierungen (WOODSches Metall, LIPOWITZsches Metall), Schnellot, Bestandteil von Amalgamen, Lagermetall (als Legierung), Uhrenmetall (als Legierung mit Fe und Pt, die sich nur äußerst gering ausdehnt), WESTONSche Normal-elemente.

An *Qualitativ*: Lötrohrprobe, als CdS; mikrochemisch als $\text{Cs}[\text{CdCl}_6]$, $\text{Rb}[\text{CdCl}_6]$ und als $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Quantitativ: als $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CdS, CdO, CdSO_4 , Cadmiumoxinat u. a. gravimetrisch; elektrolytisch, kolorimetrisch, komplexometrisch.

14.3.2. Verbindungen des Cadmiums

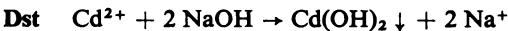
Cadmiumoxid – CdO



phE Pulver: $\rho = 6,95 \text{ g cm}^{-3}$
 Kubisch kristallin: $\rho = 8,15 \text{ g cm}^{-3}$
Sbp. = $700 \text{ }^\circ\text{C}$
 Halbleiter, giftig, braun.

chE CdO ist leicht reduzierbar.

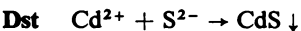
Cadmiumhydroxid – $\text{Cd}(\text{OH})_2$



phE $\rho = 4,81 \text{ g cm}^{-3}$
 Lsl in H_2O bei $25 \text{ }^\circ\text{C} = 2,6 \cdot 10^{-2} \%$
 Glänzend, Blättchen.

chE 1. $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2 \text{ OH}^-$
 $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 6 \text{ NH}_3 \rightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2 \text{ OH}^-$
 Bei Verwendung von konz. NH_3 -Lösungen ist die „charakteristische Koordinationszahl“ ganz allgemein 4, die „maximale Koordinationszahl“ jedoch 6 [HW 489].
 2. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ist in überschüssiger Alkalilauge unlöslich.

Cadmiumsulfid – CdS



phE $\rho = 4,82 \text{ g cm}^{-3}$
Sbp. = $1380 \text{ }^\circ\text{C}$
 Lsl in H_2O bei $18 \text{ }^\circ\text{C} = 1,3 \cdot 10^{-2} \%$

Gelb bis braungelb, kristallin; zitronengelb bis orangerot, Pulver.

chE In halbkonzentrierten Säuren ist CdS löslich, in Alkali- und Ammoniumsulfid unlöslich.

Cadmiumchlorid – CdCl_2

Dst $\text{Cd} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CdCl}_2$
Cd wird im Cl_2 -Strom erhitzt.

phE $\rho = 4,049 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 564 \text{ }^\circ\text{C}, Kp. = 960 \text{ }^\circ\text{C}$
Lsl in H_2O bei $20 \text{ }^\circ\text{C} = 52,5\%$
Farblos, glänzend, kristallin, bildet Hydrate, giftig.

Cadmiumorganische Verbindungen – R_2Cd

Cadmium(I)-Verbindungen – Cd_2^{2+} (in Cd– CdCl_2 -Schmelzen)

14.4. Quecksilber und seine Verbindungen

14.4.1. Quecksilber – Hg

Gs Im Altertum war Quecksilber bereits bekannt und im Mittelalter Versuchsobjekt der Alchimisten. In geschichtlichen Dokumenten wurde es später als Au, Ag, Cu, Pb und Fe erwähnt. Die Gewinnung von Zinnober ist bereits bei THEOPHRAST um 300 v. u. Z. angeführt worden. Die Einführung von Quecksilberpräparaten in die Medizin erfolgte im wesentlichen durch die *latrochemiker*.

Vk *Gediegen*: selten, in Tröpfchen (Einschlüsse in Gesteinen).

Gebunden: **hauptsächlichstes Vorkommen** als

Zinnober HgS , daneben auch
Levingstonit $\text{Hg}[\text{Sb}_4\text{S}_7]$.

Ohne technische Bedeutung sind:

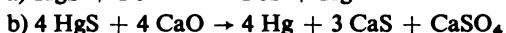
Tiemannit HgSe
Coloradoit HgTe
Quecksilberhornerz Hg_2Cl_2 (Kalomel)
Coccinit Hg_2J_2

Bedeutende Lagerstätten: Mittelspanien (Almadén), SFR Jugoslawien (Idria) und Toskana (Monte Amiata); *geringere Vorkommen*: USA (Kalifornien), Mexiko, UdSSR (Donez) und BRD (Rheinpfalz).

Dst Abröstung des Zinnobers:

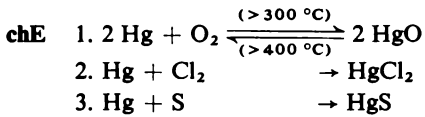


(daneben noch Anwendung älterer Verfahren)



phE / Tab. 14.1.

Einziges, bei Raumtemperatur flüssiges Metall; silberweiß, großer thermischer Ausdehnungskoeffizient, elektrische Leitfähigkeit nur 1,7% der des Ag. Die Dämpfe sind außerordentlich giftig (Anreicherungsgefahr im menschlichen Körper, langsame Ausscheidung), die Verbindungen ebenfalls.



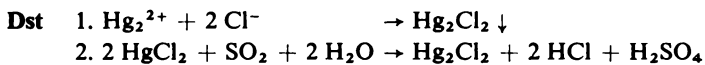
4. Die Legierungen sind die Amalgame (exotherme Bildung).

Vw Instrumente (Thermometer, Gasdruckmesser – Barometer, Manometer, Vakuummeter —, elektrische Schalter, Druckregler, Ventile), Hochvakuum pumpen, Quecksilberdampfgleichrichter, Quecksilberdampflampen (Quarzlampen, UV-Strahlung), Amalgamierungsmittel, Mercurierungsreaktionen.

An *Qualitativ:* als Hg_2Cl_2 , Hg_2CrO_4 und als Hg (mit SnCl_2); mikrochemisch als HgJ_2 , Hg_2CrO_4 , HgCl_2 und als Pyridin-Quecksilber(II)-chromat.
Quantitativ: als HgS , Hg_2Cl_2 und als $(\text{HgPy}_2)\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($\text{Py} \hat{=} \text{Pyridin}$) gravimetrisch; jodometrisch, cerimetrisch.

14.4.2. Verbindungen des Quecksilbers

Quecksilber(I)-chlorid – Hg_2Cl_2 (Kalomel)



phE $\rho = 7,15 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 543^\circ \text{C}$ (unter Druck)
Lsl in H_2O bei $20^\circ \text{C} = 2,3 \cdot 10^{-4} \%$
Weiß, mikrokristallin, wenig giftig.

chE 1. Kalomelreaktion („schön Schwarz“):
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl} \downarrow + \text{Hg} + \text{NH}_4\text{Cl}$
2. Es tritt Metall–Metall-Bindung auf, $[\text{Hg–Hg}]^{2+}$ -Ionen wurden sicher nachgewiesen.

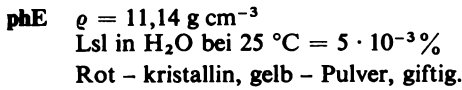
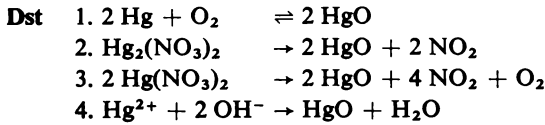
Quecksilber(I)-nitrat – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$



phE $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
 $\rho = 4,78 \text{ g cm}^{-3}$
 $Zp. = 70^\circ \text{C}$
Farblos, kristallin, lichtempfindlich, mit H_2O Hydrolyse.

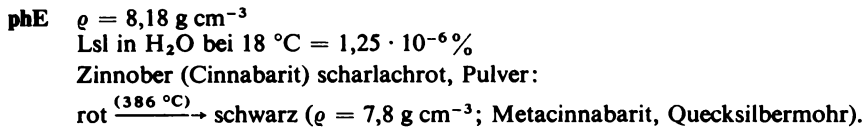
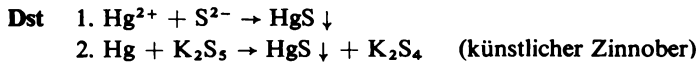
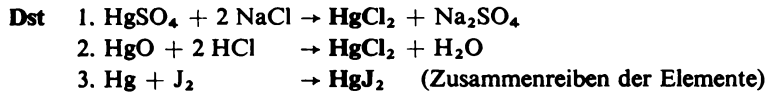
chE $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ (gelbes basisches Salz)

Quecksilber(II)-oxid – HgO



Vw Medizin (gelbe Salbe), mildes Desinfektionsmittel.

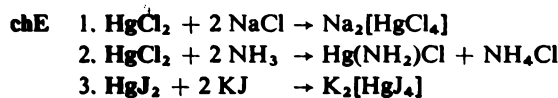
Quecksilber(II)-sulfid – HgS

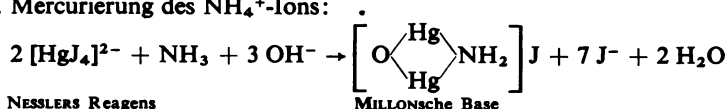
Quecksilber(II)-Halogenide – HgF₂, HgCl₂, HgBr₂ und HgJ₂

phE Tabelle 14.4. Physikalische Eigenschaften der Quecksilber(II)-Halogenide

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Lsl in H_2O in %	Farbe	Bemerkungen
HgF ₂	8,67	645			farblos	kristallin, durchsichtig
HgCl ₂	5,44	277	304	6 ¹⁾	weiß	kristallin, durchscheinend
HgBr ₂	5,73	238,1	319	0,62 ²⁾	farblos	kristallin, glänzend; flüssig: hellgelb
HgJ ₂	6,28	257	354	$6 \cdot 10^{-3}$ ²⁾	rot → gelb	kristallin, lichtempfindlich, Pseudosalzcharakter, in H_2O wenig dissoziiert

¹⁾ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ²⁾ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$



4. Mercurierung des NH_4^+ -Ions:Quecksilber(II)-sulfat – HgSO_4

- Dst** 1. $\text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
 (heiße konz. H_2SO_4)
 2. $\text{HgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

phE $\rho = 6,47 \text{ g cm}^{-3}$
 Weiß, kristallin.

- chE** $3 \text{HgSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgSO}_4 \cdot 2 \text{HgO} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$
 Mit viel H_2O oder siedendem H_2O tritt Hydrolyse auf.

Quecksilber(II)-nitrat – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

- Dst** 1. $3 \text{Hg} + 8 \text{HNO}_3 \rightarrow 3 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} \uparrow + 4 \text{H}_2\text{O}$
 (konz. HNO_3)
 2. $\text{HgO} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

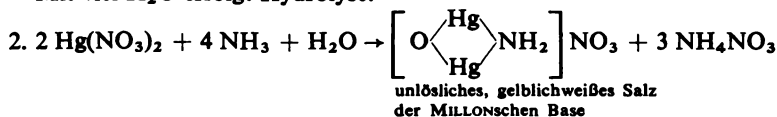
phE $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

$\rho = 4,3 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 79 \text{ }^\circ\text{C}$

Farblos, kristallin, lichtempfindlich.

Daneben gibt es noch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

- chE** 1. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgO} + 2 \text{HNO}_3$
 Mit viel H_2O erfolgt Hydrolyse.

Quecksilberorganische Verbindungen RHgX , R_2Hg ($\text{X} = \text{Halogen}$)

Dst HgCl wird mit GRIGNARD-Verbindungen umgesetzt.

phE Die Hg-C -Bindung ist stabil (in H_2O beständig).

Vw Als Ausgangsstoff für organische Synthesen.

15. Elemente der III. Nebengruppe des PSE (außer Lanthaniden und Actiniden)

15.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 15.1 (↗ ACh 194 u. 195) dargestellt.

Element	Isotop	Häufigkeit in %	$t_{1/2}$
Sc	45	100	
Y	89	100	
La	138	0,089	
	139	99,911	
Ac	221		<1 s
	222		5,5 s
	223		2,2 min
	224		2,9 h
	225		10 d
	226		26 h
	227		21,6 a
	228		6,13 h
	229		66 min
	230		<1 min

Tabelle 15.2. Isotope der Elemente der III. Nebengruppe und ihre Häufigkeit

- chE**
1. Sc, Y und La sind dem Al ähnlich.
 2. Der basische Charakter der Hydroxide – $M(OH)_3$ – nimmt vom Sc zum La hin zu.
 3. $M(OH)_3$ ist in NH_3 unlöslich.
 4. $2 M(OH)_3 \xrightarrow{\text{glühen}} M_2O_3 + 3 H_2O$
 5. $M_2O_3 + 3 H_2O \rightarrow 2 M(OH)_3$
 6. M_2O_3 sind insgesamt weiße lockere Pulver.
 7. $M_2O_3 + 3 C + 3 Cl_2 \rightarrow 2 MCl_3 + 3 CO \uparrow$
 8. MCl_3 sind insgesamt weiße Massen, sie kristallisieren als Hydrate.
 9. Die Elemente treten durchweg dreiwertig positiv auf.
- M = Sc, Y und La.

15.2. Scandium und seine Verbindungen

- Gs** Scandium wurde 1879 durch NILSON aus schwedischem Gadolinit und Euxenit gewonnen. Es entsprach dem von MENDELEJEV 1871 vorausgesagten Element Eka-Bor [T 574, HW 497, R2 51 bis 52].
- Vk** In den typischen Mineralien der *seltenen Erden* findet es sich nur in geringen Mengen. Bisher ist nur ein Scandiummineral bekannt:
Thortveitit $Sc_2[Si_2O_7]$ Norwegen und Madagaskar
- Dst**
1. $ScCl_3 + 3 Na \rightarrow 3 NaCl + Sc$
 2. Die Gewinnung erfolgt durch Schmelzflußelektrolyse.

Z	Name	$A_{r,1962}$	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	
21	Scandium Sc	44,956	[Ar] 3d 4s ²	² D _{3/2}	15,04	2,99
39	Yttrium Y	88,905	[Kr] 4d 5s ²	² D _{3/2}	19,88	4,472
57	Lanthan La	138,91	[Xe] 5d 6s ²	² D _{3/2}	22,88	6,162
89	Actinium Ac	227	[Rn] 6d 7s ²	² D _{3/2}		10,1

phE / Tab. 15.1.

Silberweiß, hexagonal kristallin, geringe Härte; es kann in der Kälte zu Folien gewalzt werden; sehr korrosionsbeständig an der Luft, >1335 °C regulär (kubisch-raumzentriert) kristallin.

Hydroxid – Sc(OH)₃

phE $\rho = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$
Lsl in H₂O bei 20 °C = $1,2 \cdot 10^{-7} \%$

chE Sc(OH)₃ ist eine schwache Base.

Nitrat und Carbonat zersetzen sich beim Glühen leicht unter Bildung des Oxids.

Vw Cermischmetall, Grundlage für Leuchtstoffe (Luminophore).

An *Qualitativ*: (auch mikrochemisch) als [Co(NH₃)₆]ScF₆ und als Kalium-Scandium-Sulfat.
Quantitativ: als Sc₂O₃ gravimetrisch.

15.3. Yttrium und seine Verbindungen

Gs 1794 entdeckte GADOLIN eine Erde, die Yttererde. Hieraus wurde 1828 von WÖHLER durch Reduktion des Chlorids mit Natrium das Yttrium gewonnen.

Vk Vorwiegend als Bestandteil folgender Minerale:
Gadolinit Y₂Fe^{III}Be₂[SiO₄]₂O₂ alte Bezeichnung Ytterbit
Ytterspat YPO₄ Xenotim
Thalenit Y₂[Si₂O₇]
Samarskit Y₄[(Ta, Nb)₂O₇]₃

Dst 1. YCl₃ + 3 Na → 3 NaCl + Y (WÖHLER)
2. Die Gewinnung erfolgt durch Schmelzflußelektrolyse.

phE / Tab. 15.1.
Eisengrau, 2 Modifikationen, kristallin hexagonal, etwas härter als Mg, >1490 °C regulär (kubisch-raumzentriert) kristallin.

chE 1. 4 Y + 3 O₂ → 2 Y₂O₃
Y verbrennt bei 470 °C an der Luft mit rötlich-weißer Flamme.
2. 2 Y + 3 Cl₂ → 2 YCl₃
Y entzündet sich bei 200 °C im Cl₂-Strom.

<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>EN</i>	<i>OxZ</i>	<i>r_A</i> in Å
1538	2730	1,3	+3	1,60
≈1500	3630	1,3	+3	1,81
920	4515	1,1	+3	1,87
1830		1,1	+3	1,88

Tabelle 15.1. Elemente der III. Nebengruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

3. Das Hydroxid – $Y(OH)_3$ – ist stärker basisch als $Sc(OH)_3$.

4. Die übrigen Verbindungen entsprechen denen des Sc.

Vw Als Legierungsmetall (rein oder als Cermischmetall) verbessert es die Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen und die Festigkeit (mit Al legiert erreicht es fast die Festigkeit des Stahls).

An *Qualitativ*: (auch mikrochemisch) als Yttriumoxalat und als Yttriumsuccinat.

15.4. Lanthan und seine Verbindungen

Gs Lanthan wurde 1839 von MOSANDER durch Reduktion des Chlorids mit Kalium isoliert und 1875 in größeren Mengen von HILLEBRAND und NORTON durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids gewonnen.

Vk Es ist meist mit den leichteren Lanthaniden vergesellschaftet, besonders dem Cer [Monazit = $CePO_4$, Cerit = $Ce_4(SiO_4)_3$] und auch im Bastnäsit, $(Ce, La)CO_3 \cdot F$, mit 26% La_2O_3 vorhanden.

Dst 1. $LaCl_3 + 3 K \rightarrow 3 KCl + La$ (MOSANDER)
2. Die Gewinnung erfolgt durch Schmelzflußelektrolyse.

phE / Tab. 15.1.

Hellgrau; es läuft an der Luft durch Oxydation sofort an.

Drei Modifikationen

< 310 °C hexagonal kristallin
310 bis 868 °C regulär (kubisch-flächenzentriert) kristallin
> 868 °C regulär (kubisch-raumzentriert) kristallin

chE 1. $La(OH)_3$ ist eine ziemlich starke Base.

2. $La_2O_3 + 3 H_2O \rightarrow 2 La(OH)_3$

Die Reaktion kann mit dem Löschen des gebrannten Kalks verglichen werden.

3. $2 La(OH)_3 + 3 CO_2 \rightarrow La_2(CO_3)_3 + 3 H_2O$

Es erfolgt begierige Aufnahme von CO_2 aus der Luft.

4. $La_2(CO_3)_2$ ist hitzebeständiger als die Carbonate des Sc und Y.

5. Die übrigen Verbindungen entsprechen denen des Sc und Y.

Vw Cermischmetall, in geringem Umfange zur Reduktion.

- An** *Qualitativ*: basisches Lanthanacetat ergibt mit J_2 eine blaugefärbte Einschlußverbindung; mikrochemisch als $Cs_2NaLa(NO_2)_6$ sowie als Lanthanoxalat und -succinat.
Quantitativ: als La_2O_3 und als $La_2O_2CO_3$ gravimetrisch.

15.5. Actinium und seine Verbindungen

- Gs** Actinium wurde 1899 von DEBIERNE in Rückständen der Pechblende aufgefunden.
- Vk** Ganz gering tritt es in Uranerzen (0,3% des Ra-Gehaltes) auf mit etwa 0,5 mg Ac/t Uranpecherz [ABC 1 28].
- Dst** 1. Die Abtrennung vom La ist schwierig.
 2. Künstlich durch Neutronenbeschuß des Ra:
- $${}_{88}^{226}\text{Ra} \xrightarrow{+n} {}_{88}^{227}\text{Ra} \xrightarrow{-\beta^-} {}_{89}^{227}\text{Ac}$$
- phE** ↗ Tab. 15.1.
 Radioaktiv.
- chE** 1. Ac weist die typischen Eigenschaften der Nebengruppe (auch der Lanthaniden) auf.
 2. Das Hydroxid – $Ac(OH)_3$ – ist stärker basisch als $La(OH)_3$.
 3. Oxalat, Carbonat und Phosphat sind unlöslich.
 4. Sulfat, Chlorid und Nitrat sind löslich.
 5. Durch Glühen von $Ac(OH)_3$ und der Salze flüchtiger Säuren entsteht Ac_2O_3 .

16. Elemente der Lanthanidengruppe

16.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Tabelle 16.1. Elemente der Lanthanidengruppe – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		A_{r1962}	EK und Gt	V_A in $cm^3/g\text{-Atom}$	ρ in $g\text{ cm}^{-3}$	
58	Cer	Ce	140,12	[Xe] $4f^2 6s^2$	3H_5	20,70	6,768
59	Praseodym	Pr	140,907	[Xe] $4f^5 6s^2$	${}^4I_{9/2}$	20,82	6,769
60	Neodym	Nd	144,24	[Xe] $4f^4 6s^2$	5I_4	20,59	7,007
61	Promethium	Pm	(145)	[Xe] $4f^5 6s^2$	${}^6H_{5/2}$		
62	Samarium	Sm	150,35	[Xe] $4f^6 6s^2$	7F_0	19,95	7,53
63	Europium	Eu	151,96	[Xe] $4f^7 6s^2$	${}^8S_{7/2}$	28,97	5,24
64	Gadolinium	Gd	157,25	[Xe] $4f^7 5d 6s^2$	9D_2	19,94	7,886
65	Terbium	Tb	158,92	[Xe] $4f^9 6s^2$	${}^8H_{17/2}$	19,26	8,253
66	Dysprosium	Dy	162,50	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	5I_8	18,99	8,559
67	Holmium	Ho	164,930	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	${}^4I_{15/2}$	18,75	8,799
68	Erbium	Er	167,26	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	3H_6	18,46	9,062
69	Thulium	Tm	168,93	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	${}^2F_{7/2}$	18,13	9,318
70	Ytterbium	Yb	173,04	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	1S_0	24,87	6,959
71	Lutetium	Lu	174,97	[Xe] $4f^{14} 5d 6s^2$	${}^2D_{3/2}$	17,77	9,849

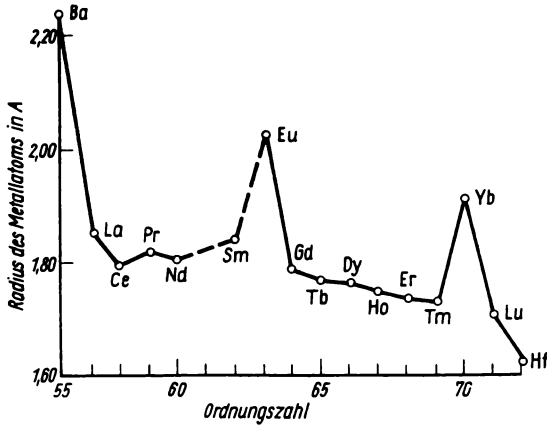


Bild 16.1. Atomradien der Elemente der Lanthanidengruppe [nach T 573]

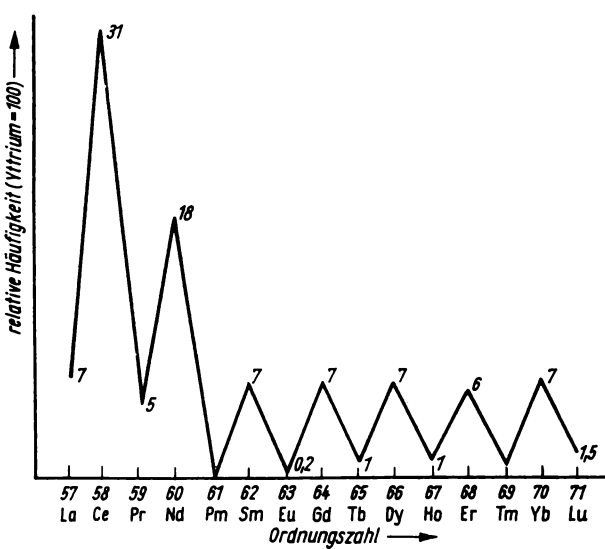


Bild 16.2. Relative Häufigkeit der Elemente der Lanthanidengruppe

<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>OxZ</i>	<i>r_A</i> in Å	<i>r_JM³⁺</i> in nm	Farbe der M ³⁺ -Ionen	<i>EN</i>
797	3470	+3 +4	1,82	0,118	farblos	1,1
935	3017	+3 +4 +5	1,82	0,116	grün	1,1
1020	3210	+3	1,82	0,115	rotviolett	1,2
1035	3200	+3	1,81	0,114	rosa	-
1072	1670	+2 +3	≈ 1,8	0,113	gelb	1,2
826	≈ 1430	+2 +3	2,4	0,113	fast farblos	-
1312	2800	+3	1,79	0,111	farblos	1,1
1356	2800	+3 +4	1,77	0,109	fast farblos	1,2
1407	≈ 2330	+3	1,77	0,107	gelbgrün	-
bis 1500						
1461	2490	+3	1,75	0,105	braungelb	1,2
1497	2420	+3	1,75	0,104	rosa	1,2
1545	≈ 1720	+3	1,74	0,104	schwach grün	1,2
824	1520	+2 +3	1,93	0,100	farblos	1,1
1652	3000	+3	1,74	0,099	farblos	1,2

Bestandteil	Zusammensetzung in %	
	Monazit	Bastnäsit
La ₂ O ₃	22	26
Ce ₂ O ₃	47	50
Pr ₂ O ₃	5	5
Nd ₂ O ₃	19	16
Sm ₂ O ₃	3	2
Eu ₂ O ₃	0,03	0,08
Gd ₂ O ₃	1,4	0,2
Tb ₂ O ₃ bis Lu ₂ O ₃	0,5	Spuren
Y ₂ O ₃	3	0,2

Tabelle 16.2. Durchschnittliche Zusammensetzung von Monazit und Bastnäsit

- phE**
1. Silberglänzende Metalle,
 2. weich,
 3. die Oxide leuchten beim Glühen rein weiß auf, besonders CeO₂.

chE

	Ce ⁴⁺						
Ceriterden = La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺
						Eu ²⁺	
Yttererden = Gd ³⁺	Tb ⁴⁺						
	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
						Yb ²⁺	

Tabelle 16.3. Periodizität der Oxydationsstufen der Cerit- und Yttererden [nach WNG 601]

1. Der Radius der M³⁺-Ionen nimmt mit steigender Atommasse kontinuierlich ab, **Lanthanidenkontraktion**.
2. Dadurch nehmen mit steigender Atommasse
 - die Basizität der Hydroxide – M(OH)₃ – ab,
 - die Tendenz der Komplexbildung zu,
 - die Hydrolyse der Salze zu,
 - deren thermische Zersetzbarkeit zu.
3. Die Hydroxide der Ceriterdengruppe sind in ihrer Basizität denen der Erdalkalimetalle ähnlich, die Hydroxide der Yttererdengruppe denen des Aluminiums [HW 503].
4. $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + e$
 farblos gelb

Cer(IV)-sulfat-Lösungen werden als Oxydationsmittel in der oxydimetrischen Maßanalyse verwendet, Cerimetrie.

16.2. Darstellung, Trennung und Verwendung der Elemente der Lanthanidengruppe

Gs [ABC 2 1280, R 2 583 bis 586, WNG 602, T 573 u. 574].

- Dst**
1. $\text{MCl}_3 + 3 \text{K} \rightarrow 3 \text{KCl} + \text{M}$
 2. Die Gewinnung erfolgt durch Schmelzflußelektrolyse.

Darstellung / Sc, Y und La. Die Schwierigkeiten liegen hier in der Gewinnung des reinen Ausgangsmaterials.

Trennung

1. a) Fraktionierte Kristallisation oder fraktionierte Fällung (Löslichkeitsunterschiede) nach AUER VON WELSBACH,
- b) Fraktionierung mit Kationenaustauschern (Basizitätsunterschiede),
- c) Fraktionierung mit Komplexbildnern (Komplexbildungsunterschiede),
2. a) Abtrennung (in einzelnen Fällen) durch Wertigkeitsänderung,
- b) Trennung durch chromatographische Verfahren.

Vw Cermischmetall: 50% Ce, 40% La, 7% Fe und 3% andere seltene Erdmetalle; Cermischmetall und 30% Fe – Cereisen (für Feuersteine); CeO₂ für Gasglühstrümpfe, Ceritfluoride für Kinobogenlampen, Beimengungen für Sonnenschutzgläser (Pr- und Nd-Oxid). Der Hauptverbraucher ist die Metallurgie: als Legierungszusätze – Erhöhung der Korrosionsfestigkeit verschiedenster Stähle, Erhöhung der Warmfestigkeit bei Al- und Mg-Legierungen; Kerntechnik – hohes Neutronenabsorptionsvermögen von Gd, Sm, Eu und Dy; Schmuckindustrie (Zusätze von bestimmten Salzen in kleinen Mengen).

17. Elemente der Actinidengruppe**17.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften**

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 17.1 (↗ ACh 200 u. 201) dargestellt.

chE Tabelle 17.2. Elemente der Actinidengruppe – Oxydationszahlen (OxZ)

Element	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
OxSt	+3	+3	+3	+3	+3	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾	+3 ¹⁾
	+4 ¹⁾	+4	+4	+4	+4 ¹⁾	+4	+4	+4						
		+5 ¹⁾	+5	+5 ¹⁾	+5	+5								
			+6 ¹⁾	+6	+6	+6								

¹⁾ stabilste Stufe

17.2. Thorium und seine Verbindungen

Gs 1828 wurde Thorium von BERZELIUS entdeckt. Die Gewinnung des reinen Metalls gelang jedoch unvollständig.

Vk Es kommt gemeinsam mit den Elementen der Lanthanidengruppe vor. Das **wichtigste Thoriummineral** ist Monazit – CePO₄.

Reine, sehr seltene Minerale:

Thorit ThSiO₄
 Thorianit (Th, U)O₂

Dst 1. Der Aufschluß des Monazitsandes geschieht mit H₂SO₄ oder NaOH.

2. Die Reingewinnung erfolgt durch thermische Zersetzung von ThJ₄.

3. ThO₂ + 2 Ca → 2 CaO + Th

Die Reaktion läuft in Ar (Schutzgas) bei 1400 °C unter vermindertem Druck ab.

4. ThF₄ + 2 Ca → 2 CaF₂ + Th (Flußmittel: ZnCl₂)

Z	Name		$A_{r,1962}$	EK und Gt	V_A in cm ³ /g-Atom	ρ in g cm ⁻³	
90	Thorium	Th	232,038	[Rn] 6d ² 7s ²	³ F ₂	19,83	11,7
91	Protactinium	Pa	(231)	[Rn] 5f ² 6d 7s ²	⁴ F _{3/2}		
92	Uran	U	238,03	[Rn] 5f ³ 6d 7s ²	⁵ D ₀	12,44	19,1
93	Neptunium	Np	(237)	[Rn] 5f ⁴ 6d 7s ²			20,5
94	Plutonium	Pu	(242)	[Rn] 5f ⁶ 6d 7s ²			19,7
95	Americium	Am	(243)	[Rn] 5f ⁶ 6d 7s ²			11,7
96	Curium	Cm	(243)	[Rn] 5f ⁷ 6d 7s ²			≈ 7
97	Berkelium	Bk	(249)	[Rn] 5f ⁸ 6d 7s ²			
98	Californium	Cf	(249)	[Rn] 5f ⁹ 6d 7s ²			
99	Einsteinium	Es	(254)	[Rn] 5f ¹⁰ 6d 7s ²			
100	Fermium	Fm	(255)	[Rn] 5f ¹¹ 6d 7s ²			
101	Mendelevium	Md	(256)	[Rn] 5f ¹² 6d 7s ²			
102	Nobelium	No	(254)	[Rn] 5f ¹³ 6d 7s ²			
103	Lawrencium	Lw	(257)	[Rn] 5f ¹⁴ 6d 7s ²			

phE / Tab. 17.1.

In Pulverform grau, kompakt platinähnlich, weich, duktil, radioaktiv.

A_r	$t_{1/2}$	Tabelle 17.3. Isotope des Thoriums
223	≈ 0,1 s	
224	≈ 1 s	
225	8,0 min	
226	30,9 min	
227 (Radioactinium)	18,17 d	
228 (Radiothorium)	1,910 a	
229	7340 a	
230 (Ionium)	8,0 · 10 ⁴ a	
231 (Uran Y)	25,64 h	
232	1,42 · 10 ¹⁰ a	
233	22,4 min	
234 (Uran X ₁)	24,10 d	
235	< 5 min	

- chE**
1. Von verdünnten Säuren und Ätzalkalien wird Th nicht angegriffen.
 2. In konz. HNO₃ und Königswasser ist es löslich.
 3. Bei 500 °C reagiert es mit Halogenen, S und P.
 4. Mit H₂ erfolgt die Reaktion bei Rotglut unter Aufleuchten.
 5. Im O₂-Strom verbrennt es zu ThO₂.

Vw Legierungsmetall (z. B. Heizdrähte), Gettermetall, zur Erzeugung von Atomenergie nur im Gemisch mit Pu oder ²³⁵U. ThO₂ ist Bestandteil von Mischkatalysatoren und Kontrastsubstanzen (Röntgen).

An *Qualitativ:* (auch mikrochemisch) als Th(C₂O₄)₂ · 6 H₂O.
Quantitativ: als ThO₂ gravimetrisch; titrimetrisch.

<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>r_J</i> M ³⁺ in Å	<i>r_J</i> M ⁴⁺ in Å	<i>EN</i>
1695	4200		0,99	1,3
			0,96	1,5
1130	3930	1,03	0,93	1,7
640		1,01	0,92	1,3
640		1,00	0,90	1,3
		0,99	0,89	1,3
		0,98	0,88	1,3
				1,3
				1,3
				1,3
				1,3
				1,3
				1,3

Tabelle 17.1. Elemente der Actinidengruppe –
Übersicht und Gruppeneigenschaften
[nach WNG 605, CW 1007, T 638, P 2 48 u. 49]

17.3. Protactinium und seine Verbindungen

- Gs** 1917 wurde Protactinium von HAHN und MEITNER aufgefunden und unabhängig davon 1918 durch SODDY und CRANSTON entdeckt.
- Vk** Es tritt als radioaktives Zerfallsprodukt des Urans spurenweise in Uranmineralen (0,2 g/t auf.
- Dst** 1. Zersetzung des Oxids mit Kanalstrahlen,
2. thermische Zersetzung des Chlorids oder Jodids im Hochvakuum an einem elektrisch beheizten Wolframdraht.
- phE** / Tab. 17.1.

<i>A_r</i>	<i>t_{1/2}</i>
225	2 s
226	1,8 min
227	38,3 min
228	22 h
229	1,5 d
230	17,7 d
231	3,43 · 10 ⁴ a
232	1,31 d
233	27 d
234 (Uran Z)	6,66 h
235	23,7 min
237	10,5 min

Tabelle 17.4. Isotope des Protactiniums

- chE** 1. $2 \text{ Pa} + 3 \text{ H}_2 \xrightarrow{(250 \text{ bis } 300 \text{ °C})} 2 \text{ PaH}_3$
2. **Oxide:** PaO, PaO₂ und Pa₂O₅.
3. **Halogenide:** PaF₄, PaF₅; PaCl₄, PaCl₅, PaOCl₃; PaBr₃ und PaJ₃.

17.4. Uran und seine Verbindungen

Gs 1789 wurde Uran von KLAPROTH im Uranpecherz (als UO_2) entdeckt und 1841 als Metall von PELIGOT dargestellt. BECQUEREL stellte 1896 die Strahlung des Urans fest. HAHN, STRASSMANN und LISE MEITNER konnten 1939 die Kernspaltung durchführen.

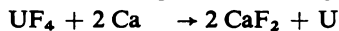
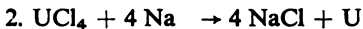
Vk Hochprozentige Erze sind selten.

Wichtigste Minerale

Pechblende	$\text{U}_3\text{O}_8 \cong \text{UO}_2 \cdot 2 \text{UO}_3$	Uranpecherz, Uranpechblende
Uraninit	U_3O_8	(kristallin)
Kleiveit	$(\text{Pb}, \text{Y}, \text{Th}, \text{Ce}, \text{Fe}, \text{Er})_3\text{UO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
Carnotit	$2 \text{KUO}_2(\text{VO}_4) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Uranvanadat
Tobernit	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	
Zeunerit	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	
Autunit	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Uranit

Vorkommen: Katanga (Republik Kongo), Kanada und ČSSR.

Dst 1. Zur Schmelzflußelektrolyse werden Doppelhalogenide (Na_2UCl_6 , KUF_5) eingesetzt.



3. Glühen von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ zum Uranoxid, das noch reduziert werden muß.

phE / Tab. 17.1.

Grau, glänzend, weich, radioaktiv.

A_r	$t_{1/2}$ in a	Anteil in %
238 (Uran I)	$4,51 \cdot 10^9$	99,276
235 (Actinouran)	$6,84 \cdot 10^8$	0,718
234 (Uran II)	$2,52 \cdot 10^5$	0,0056

Tabelle 17.5. Natürliche Isotope des Urans

Künstliche Isotope: Massezahlen 227 bis 240.

Endprodukte des radioaktiven Zerfalls: ^{206}Pb (Uranblei: Uran-Radium-Zerfallsreihe) und ^{207}Pb (Actiniumblei).

chE 1. $3 \text{U} + 4 \text{O}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ Mischoxid

Die Verbrennung erfolgt an der Luft.

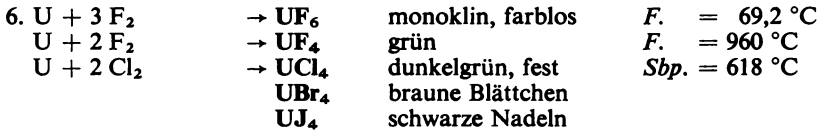
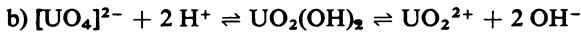
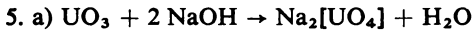
2. Oxide

U_3O_8 Triuranoktoxid grün bis schwarz
[Uran(IV, VI)-oxid]

UO_2 Uran(IV)-oxid braun
 UO_3 Uran(VI)-oxid orange

3. $3 \text{U} + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{N}_4$ (braun)

4. $2 \text{U} + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{UH}_3$



7. $\text{NaMg}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaZn}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sind schwerlösliche Verbindungen, die zum Na-Nachweis dienen.

8. UC_2 – Urancarbid ist ein salzartiges Carbid.

9. In Verbindungen tritt U als UO_2^+ , UO_2^{2+} und U^{4+} auf.

Vw Energieerzeugung in Atomkraftwerken, Atomwaffenproduktion, Darstellung von Radium und Transuranen, Herstellung von Radioindikatoren.

An *Qualitativ:* als $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, UO_2S und als $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; mikrochemisch als Uranyl-cupferronat, Pyridin-uranylthiocyanat, Uranylanthranilat und als Thallium(I)-uranylcarbonat.

Quantitativ: als U_3O_8 und als Uranyloxinat gravimetrisch; oxydimetrisch, cerimetrisch.

17.5. Transurane und ihre Verbindungen

Gs Die Entdeckung der Transurane ↗ Tab. 17.6.

Tabelle 17.6. Transurane – Entdeckungsjahr und Entdecker

Transuran	Jahr	Entdecker
Neptunium	1940	E. M. McMILLAN, P. H. ABELSON
Plutonium	1940	G. T. SEABORG, E. M. McMILLAN, A. C. WAHL, J. W. KENNEDY
Americium	1944	G. T. SEABORG, R. A. JAMES, L. O. MORGAN, A. GHIORSO
Curium	1944	G. T. SEABORG, R. A. JAMES, L. O. MORGAN, A. GHIORSO
Berkelium	1949	A. GHIORSO, S. G. THOMPSON, G. T. SEABORG
Californium	1950	S. G. THOMPSON, K. STREET jr., A. GHIORSO, G. T. SEABORG
Einsteinium	1952	amerikanische Arbeitsgruppe
Fermium	1952	amerikanische Arbeitsgruppe
Mendelevium	1955	A. GHIORSO
Nobelium	1957	Arbeitsgruppe im NOBEL-Institut, Stockholm
Lawrencium	1961	A. GHIORSO, T. SIKKELAND, A. E. LARSH, R. M. LATIMER

Dst Tabelle 17.7. Bildungs- und Zerfallsreaktionen der Transurane [nach WNG 607]

Isotop	Bildungsreaktion	Zerfallsreaktion		
		typ	Zerfallsprodukt	Halbwertszeit
${}_{93}^{238}\text{Np}$	${}_{92}^{238}\text{U} (\text{d}, 2\text{n}) {}_{93}^{238}\text{Np}$	β	${}_{94}^{238}\text{Pu}$	2,1 d
${}_{93}^{239}\text{Np}$	${}_{92}^{238}\text{U} (\text{n}, \gamma) {}_{92}^{239}\text{U} (\beta) {}_{93}^{239}\text{Np}$	β	${}_{94}^{239}\text{Pu}$	2,3 d
${}_{93}^{237}\text{Np}$	${}_{92}^{238}\text{U} (\text{n}, 2\text{n}) {}_{92}^{237}\text{U} (\beta) {}_{93}^{237}\text{Np}$	α	${}_{91}^{233}\text{Pa}$	$2,25 \cdot 10^6 \text{ a}$
${}_{94}^{239}\text{Pu}$	${}_{93}^{239}\text{Np} (\beta) {}_{94}^{239}\text{Pu} (\text{s. o.})$	α	${}_{92}^{235}\text{U}$	$2,41 \cdot 10^4 \text{ a}$

Tabelle 17.7. (Fortsetzung)

Isotop	Bildungsreaktion	typ	Zerfalls- produkt	Halbwertszeit
$^{241}_{95}\text{Am}$	$^{239}_{94}\text{Pu} (n, \gamma) ^{240}_{94}\text{Pu} (n, \gamma) ^{241}_{94}\text{Pu}$ $^{241}_{94}\text{Pu} (\beta) ^{241}_{95}\text{Am}$	α	$^{237}_{93}\text{Np}$	510 a
$^{242}_{96}\text{Cm}$	$^{239}_{94}\text{Pu} (\alpha, n) ^{242}_{96}\text{Cm}$	α	$^{238}_{94}\text{Pu}$	150 d
$^{243}_{97}\text{Bk}$	$^{241}_{95}\text{Am} (\alpha, 2n) ^{243}_{97}\text{Bk}$	α	$^{239}_{95}\text{Am}$	4,5 h
$^{245}_{98}\text{Cf}$	$^{243}_{96}\text{Cm} (\alpha, n) ^{245}_{98}\text{Cf}$	α	$^{241}_{96}\text{Cm}$	45 min
$^{244}_{98}\text{Cf}$	$^{238}_{92}\text{U} (^{12}_{6}\text{C}, 6n) ^{244}_{98}\text{Cf}$	–	–	–
$^{247}_{99}\text{Es}$	$^{238}_{92}\text{U} (^{14}_{7}\text{N}, 5n) ^{247}_{99}\text{Es}$	α	$^{243}_{97}\text{Bk}$	7,3 min
$^{250}_{100}\text{Fm}$	$^{238}_{92}\text{U} (^{16}_{8}\text{O}, 4n) ^{250}_{100}\text{Fm}$	–	–	–
$^{254}_{100}\text{Fm}$	$^{239}_{94}\text{Pu} (n, \gamma) ^{254}_{100}\text{Fm}$	–	–	–
$^{256}_{101}\text{Md}$	$^{253}_{99}\text{Es} (\alpha, n) ^{256}_{101}\text{Md}$	α	$^{252}_{99}\text{Es}$	1 h
$^{256}_{101}\text{Md}$		K	$^{256}_{100}\text{Fm}$	30 min
$^{253}_{102}\text{No}$	$^{244}_{96}\text{Cm} (^{13}_{6}\text{C}, 4n) ^{253}_{102}\text{No}$	α	$^{249}_{100}\text{Fm}$	10 min
$^{256}_{102}\text{No}$	$^{238}_{92}\text{U} (^{22}_{10}\text{Ne}, 4n) ^{256}_{102}\text{No}$	α	$^{252}_{100}\text{Fm}$	8 s
$^{257}_{103}\text{Lw}$	$^{250}_{98}\text{Cf} (^{11}_{5}\text{B}, 4n) ^{257}_{103}\text{Lw}$	–	–	–

phE / Tab. 17.1.

Radioaktiv, bekannte Isotope der Transurane / [HW 628 bis 629].

chE Die Transurane zeigen typische Actinideneigenschaften.

18. Elemente der IV. Nebengruppe des PSE

18.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 18.1 dargestellt.

- chE
1. Sie ähneln in ihren Eigenschaften den Elementen der III. Nebengruppe des PSE.
 2. Die Vierwertigkeit ist vorherrschend.
 3. Beim Ti treten in den niedrigen Wertigkeitsstufen farbige elementare Ionen auf.

Tabelle 18.1. Elemente der IV. Nebengruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		$A_{r,1962}$	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	
22	Titan	Ti	47,90	[Ar] $3d^2 4s^2$	3F_2	10,63	4,505
40	Zirkonium	Zr	91,22	[Kr] $4d^2 5s^2$	3F_2	14,03	6,50
72	Hafnium	Hf	178,49	[Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$	3F_2	13,36	13,36

4. Beim Hf ist die „Lanthanidenkontraktion“ erkennbar (↗ Tab. 18.1).
5. Der basische Charakter der Oxide bzw. Hydroxide nimmt mit steigender Atommasse entsprechend dem Ansteigen der Ionenradien zu.
6. Sie vermögen beträchtliche Mengen H₂ aufzunehmen, die jedoch abhängig sind vom Druck und von der Temperatur.

18.2. Titan und seine Verbindungen

18.2.1. Titan – Ti

- Gs** 1789 wurde Titan von GREGOR als Dioxid aufgefunden. 1795 fand KLAPROTH, daß der Rutil das Oxid eines neuen Metalls sei, welchem er den Namen Titan gab. 1825 gelang es BERZELIUS, elementares Titan durch Reduktion von Kaliumtitanat mit Natrium darzustellen.
- Vk** Titan kommt häufig (↗ Tab. 2.1), jedoch fein verteilt, besonders in eisenhaltigen Erzen vor.

Wichtige Minerale

Titaneisen	FeTiO ₃	Ilmenit
Titandioxid	TiO ₂	Rutil, Anatas und Brookit
Titanit	CaTi[SiO ₄]O	Sphen
Perowskit	CaTiO ₃	


- Dst**
1. $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$
 - $\text{TiCl}_4 + 4 \text{Na} \rightarrow \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$
 - $\text{TiCl}_4 + 4 \text{NaH} \rightarrow \text{Ti} + 4 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2 \uparrow$
 2. $\text{TiJ}_4 \xrightarrow{(1200^\circ\text{C})} \text{Ti} + 2 \text{J}_2 \uparrow$
 3. $\text{TiO}_2 + 2 \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{CaO} + 2 \text{H}_2 \uparrow$
 4. $\text{TiO}_2 + \text{Fe} + \text{C (oder Al)} \rightarrow \text{Ferrotitan (10 bis 25\% Ti)}$

phE ↗ Tab. 18.1.

Hellgrau, ziemlich hart und spröde, sehr rein, auch kalt duktil und schmiedbar, große Festigkeit, gute elektrische Leitfähigkeit, kleiner thermischer Ausdehnungskoeffizient.

Isotope: 46 (7,99%), 47 (7,32%), 48 (73,99%), 49 (5,46%) und 50 (5,25%).

- chE**
1. Ti legiert sich bei hohen Temperaturen zu:
Fe₃Ti, Fe₂Ti, FeTi, FeTi₂, Zn₃Ti und ZnTi.
Auch mit Be, Sn, Mn, Co, Ni, Cu, Au und Hg bilden sich Legierungen.
 2. In Säuren ist Ti schwerer löslich als Fe.

F. in °C	Kp. in °C	EN	OxZ	r _A in Å	r ₁ M ⁴⁺ in Å	Basischer Charakter der Hydroxide M(OH) ₄
1668	3280	1,5	-1 0 +2 +3 +4	1,46	0,64	
1855	≈ 4380	1,4	+2 +3 +4	1,59	0,87	
2220	5200	1,3	+3 +4	1,582	0,84	

sauer
vorwiegend basisch
vorwiegend basisch

3. + HNO₃ (konz. und heiß) → *b*-Titansäure

4. Ti ist sehr korrosionsbeständig (65%ige HNO₃ bis 190 °C, Chlorwasser bis 80 °C und Königswasser bis 30 °C).

Vw Legierungsmetall (hohe Festigkeit, geringe Masse, hohe Korrosionsbeständigkeit); dient zur Entfernung von Gasresten (N₂ und O₂), z. B. in der Glühlampenindustrie (Gettermetall).

An *Qualitativ*: Orangefärbung bei Zugabe von H₂O₂ zu löslichen Titanverbindungen; mikrochemisch als Rb₂[TiF₆] · 2 H₂O, Pyridin-titanthiocyanat und als Chinolin-titanthiocyanat. *Quantitativ*: als TiO₂ und als Titanoxinat gravimetrisch; kolorimetrisch.

18.2.2. Verbindungen des Titans

Oxide des Titans – TiO, TiO₂ und Ti₂O₃

Dst 1. Ti + O₂ → TiO Δ*H* = –225,5 kcal mol⁻¹
 2. TiO₂ + Ti → 2 TiO
 3. 2 TiO₂ + H₂ → Ti₂O₃ + H₂O

phE Tabelle 18.2. Physikalische Eigenschaften der Oxide des Titans

Formel	ρ in g cm ⁻³	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	Farbe	Bemerkungen
TiO	4,88	1750	2700	hellbronze bis braun	grob kristallin
TiO ₂	4,24	1855	2900	weiß (in der Hitze gelb)	Rutil: kristallin, Halbleiter Anatas Brookit
	3,90 4,14				
Ti ₂ O ₃	4,56	2130	3000	dunkelviolet bis schwarz	grob kristallin

chE 1. TiO₂ ist gegen Säuren und Basen ziemlich beständig.

2. TiO₂ + 4 NaOH → Na₄TiO₄ + 2 H₂O

Die Bildung kristalliner Titanate erfolgt durch Schmelzen von TiO₂ mit Alkalihydroxiden.

3. a) Na₄TiO₄ + 4 H₂O → 4 NaOH + H₄TiO₄

b) H₄TiO₄ → H₂TiO₃ + H₂O → TiO₂ + 2 H₂O

4. TiO₂ + H₂SO₄ → H₂O + TiOSO₄ Titanoxidsulfat

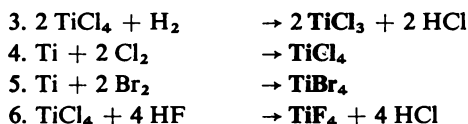
5. TiOSO₄ + H₂O₂ + H₂SO₄ → H₂[TiO₂(SO₄)₂] + H₂O
 ↗ ACh 18.2.1. orangegelbe Peroxoverbindung
 Disulfatoperoxo-titansäure

6. Ba(OH)₂ + TiO₂ → H₂O + BaTiO₃ Bariumtitanat

Titanhalogenide – TiF₃, TiF₄; TiCl₂, TiCl₃, TiCl₄; TiBr₂, TiBr₃, TiBr₄; TiJ₂ und TiJ₄

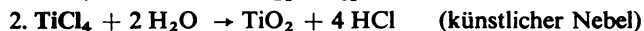
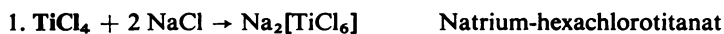
Dst 1. TiO₂ + 2 C + 2 Cl₂ → TiCl₄ + 2 CO ↑

2. 2 TiCl₄ + 2 LiBH₄ → 2 TiCl₃ + 2 LiCl + 2 BH₃ + H₂ ↑



phE Tabelle 18.3. Eigenschaften der Titanhalogenide
chE

Formel	ρ in g cm^{-3}	<i>F.</i> in $^{\circ}\text{C}$	<i>Kp.</i> in $^{\circ}\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
TiF_3	2,98			violett	in H_2O unl.
TiF_4	2,798			weiß	hygroskopisch
TiCl_2	3,13			schwarz	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2$
TiCl_3		730	960	violett	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HCl}$
TiCl_4	1,726	-24,3	136,5	farblos	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hydrolyse}$
TiBr_2	4,31			schwarz	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$
TiBr_3				blauschwarz	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{violette Lösung}$
TiBr_4	3,25	38,2	233,4	bernsteingelb	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HBr}$
TiI_2	4,99		1170	schwarz	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{heftige Zersetzung}$
TiI_4	4,3	150	377,2	dunkelrötlich bis braun	+ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hydrolyse}$



Die Koordinationszahlen in Ti(IV)-Komplexen sind 4, 5, 6, 7, 8.

18.3. Zirkonium und seine Verbindungen

18.3.1. Zirkonium – Zr

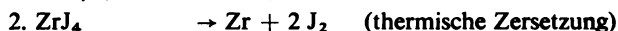
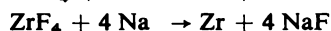
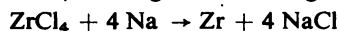
Gs 1787 wurde das Oxid von KLAPROTH aus Zirkon isoliert. BERZELIUS gelang 1824 durch Reduktion von Kaliumfluorozirkonat mit Kalium die Darstellung des Elements.

Vk Hauptsächlich als Silicat

Zirkon ZrSiO_4 Alvit, Hyazinth,

aber auch als

Zirkonerde ZrO_2 Baddeleyit.



phE / Tab. 18.1.

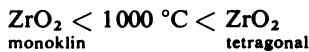
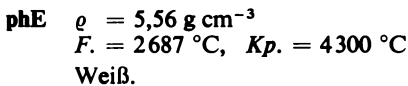
Stahlgrau, hochglänzend, verhältnismäßig weich, biegsam, hämmerbar.

Isotope: 90 (51,46%), 94 (17,40%), 92 (17,11%), 91 (11,23%) und 96 (2,80%).

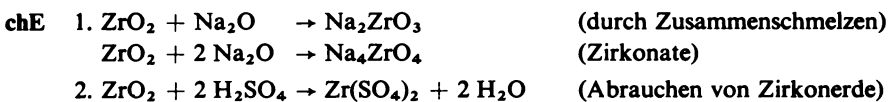
- chE** 1. $\text{Zr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 \quad \Delta H = -258,2 \text{ kcal mol}^{-1}$
 2. $\text{Zr} + 2 \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{(dunkle Rotglut)}} \text{ZrCl}_4$
 3. $2 \text{Zr} + \text{N}_2 \xrightarrow{\text{(etwa } 1000 \text{ }^\circ\text{C)}} 2 \text{ZrN}$
 4. Von H_2O , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 und Alkalilaugen wird Zr auch in der Wärme nicht oder nur wenig angegriffen.
 5. Zr löst sich leicht in Königswasser, Flußsäure und geschmolzenem Alkalihydroxid.
- Vw** Korrosionsbeständiger Werkstoff (für Apparate, Spinddüsen usw.), Glühdrähte von Elektronenröhren (Elektronenemissionsvermögen und Widerstandsfähigkeit gegen Überbelastung), zur Beseitigung von Gasspuren, Desoxydationsmittel beim Metallguß, Pyrotechnik (Leuchtkugeln, Leuchtspurmunition, Blitzlicht), Legierungsmetall (hohe Festigkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit).
- An** *Qualitativ:* (auch mikrochemisch) als $\text{Rb}_3[\text{ZrF}_7]$ und als $\text{K}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.
Quantitativ: als ZrO_2 gravimetrisch.

18.3.2. Verbindungen des Zirkoniums

Zirkonium(IV)-oxid – ZrO_2 (Zirkoniumdioxid, Zirkonerde)

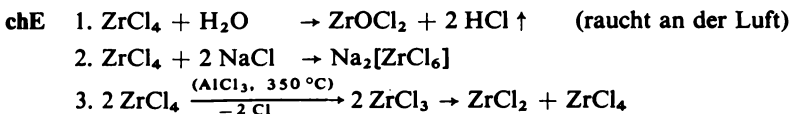
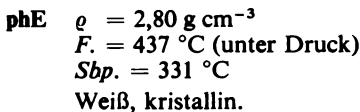


Bei starkem Erhitzen tritt eine Ausstrahlung von blendend weißem Licht auf.



Vw Schmelztiegel (hohe thermische und chemische Widerstandsfähigkeit), Glühstifte (NERNST-Lampe), Pharmazie.

Zirkonium(IV)-chlorid – ZrCl_4



Die Koordinationszahlen in Zr(IV)-Komplexen sind 4, 6, 7, 8.

18.4. Hafnium und seine Verbindungen

18.4.1. Hafnium – Hf

Gs Hafnium wurde erst 1922 von G. v. HEVESEY und D. COSTER durch Röntgenspektroskopie entdeckt.

Vk In ganz geringen Konzentrationen ist Hf sehr verbreitet. Es kommt nicht in Form selbständiger Minerale vor, sondern nur als Begleiter des Zr (bis 5,5%).

Dst 1. $\text{HfCl}_4 + 4 \text{Na} \rightarrow \text{Hf} + 4 \text{NaCl}$
2. $\text{HfO}_2 + 2 \text{Ca} \rightarrow \text{Hf} + 2 \text{CaO}$

phE / Tab. 18.1.

Hochglänzend, ziemlich weich, sehr dehnbar.

Isotope: 180 (35,2%), 178 (27,1%), 177 (18,56%), 179 (13,75%), 176 (5,21%) und 174 (0,16%).

chE 1. $\text{Hf} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 \quad \Delta H = -271,5 \text{ kcal mol}^{-1}$
2. $\text{Hf} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HfCl}_4$ (unter Feuererscheinung)
3. $\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$ (bei hoher Temperatur)
4. $2 \text{Hf} + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{HfN}$ (bei hoher Temperatur)

Vw Kerntechnik (hoher Neutroneneinfangquerschnitt).

18.4.2. Verbindungen des Hafniums

Hafnium(IV)-oxid – HfO_2

Dst $\text{Hf} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HfO}_2 \quad \Delta H = -271,5 \text{ kcal mol}^{-1}$

phE $\rho = 9,68 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 2790 \text{ }^\circ\text{C}$
Weiß, Pulver.

chE HfO_2 ist etwas basischer als ZrO_2 .

Hafnium(IV)-chlorid – HfCl_4

Dst $\text{Hf} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HfCl}_4$ (unter Feuererscheinung)

phE $F. = 432 \text{ }^\circ\text{C}$ (unter Druck)
 $Sbp. = 317 \text{ }^\circ\text{C}$
Rein: weiß.

chE $\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HfOCl}_2 + 2 \text{HCl} \uparrow$

Hafnium(IV)-carbid – HfC

Dst $\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$

phE $\rho = 12,20 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = (3890 \pm 150) \text{ }^\circ\text{C}$
Grau, metallisch glänzend.

19. Elemente der V. Nebengruppe des PSE

19.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 19.1 dargestellt.

- chE**
1. Der saure Charakter nimmt bei allen Elementen mit steigender Oxydationszahl zu.
 2. In der Oxydationsstufe +5 sind keine basischen Eigenschaften mehr erkennbar.
 3. Die Pentoxide sind saure Erden oder Erdsäuren.
 4. Die Elemente der V. Nebengruppe gehören zur Gruppe der Erdsäurebildner.
 5. Nb und Ta sind durch die „Lanthanidenkontraktion“ sehr ähnlich in ihren Eigenschaften
 6. Die Oxydationsstufe +5 ist am beständigsten und wird durch Abgabe von Elektronen der beiden äußeren Schalen erreicht.
 7. Daneben sind auch niedrigere Oxydationsstufen möglich. Sie werden beim V leichter als bei den schwereren Homologen erreicht.
 8. Metall–Metall-Bindungen liegen in niederen Niob- und Tantalhalogeniden (**Inselstrukturen**, „**cluster**“-Verbindungen) vor.

19.2. Vanadin und seine Verbindungen

19.2.1. Vanadin – V

Gs Vanadin ist 1830 von SEFSTRÖM in einem schwedischen Eisenerz entdeckt worden. Die Chemie des Vanadins wurde 1867 von ROSCOE erforscht.

Vk Häufig, jedoch selten in größeren Anreicherungen.

Vanadinerze

Patronit	VS_4	Peru und Argentinien
Vanadinit	$Pb_5(VO_4)_3Cl$	
Roscoelit	$K(V, Al)_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$	(Vanadinglimmer)
Descloizit	$PbZn[VO_4]OH$	
Carnotit	$K(UO_2)VO_4$	(wird auf Uran und Radium aufgearbeitet)

- Dst**
1. $V_2O_5 + 5 Ca \xrightarrow{(950^\circ C)} 2 V + 5 CaO$
 2. Die elektrothermische Gewinnung führt zu Ferrovandin (etwa 50% V).

phE / Tab. 19.1.

Stahlgrau, sehr hart, reinst duktil.

Isotope: 51 (99,75%) und 50 (0,25%).

Z	Name	$A_{r,1962}$	EK und Gt	V_A in $cm^3/g\text{-Atom}$	ρ in $g\text{-cm}^{-3}$	
23	Vanadin V	50,942	[Ar] $3d^3 4s^2$	$^4F_{3/2}$	8,324	6,12
41	Niob Nb	92,906	[Kr] $4d^4 5s$	$^6D_{1/2}$	10,87	8,55
73	Tantal Ta	180,948	[Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$	$^4F_{3/2}$	10,90	16,6

- chE** 1. V ist an der Luft beständig.
 2. Von Laugen und vielen Säuren wird es nicht angegriffen.
 3. In HNO_3 und Königswasser ist es löslich.
 4. $2 \text{V} + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{VN}$
 5. $2 \text{V} + \text{Si} \rightarrow \text{V}_2\text{Si}$ (durch Zusammenschmelzen)
 $\text{V} + 2 \text{Si} \rightarrow \text{VSi}_2$ (durch Zusammenschmelzen)
 6. $\text{V} + \text{C} \rightarrow \text{VC}$ (auch V_2C)

Vw Eisen- und Stahlindustrie (Ferrovanadin), gelegentlich Filter für Röntgenstrahlen.

An *Qualitativ:* (auch mikrochemisch) als NH_4VO_3 , $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ und als Chinolin-vanadinthiocyanat.

Quantitativ: als V_2O_5 und als Ag_3VO_4 gravimetrisch; cerimetrisch.

19.2.2. Verbindungen des Vanadins

Oxide des Vanadins – VO , V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5

- Dst** 1. $\text{V}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2 \xrightarrow{(1700^\circ\text{C})} 2 \text{VO} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 2. $\text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{C} \xrightarrow{\text{erhitzen}} \text{V}_2\text{O}_3 + 2 \text{CO}$
 3. $\text{V}_2\text{O}_5 + (\text{COOH})_2 \rightarrow 2 \text{VO}_2 + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 4. $2 \text{V} + \frac{5}{3} \text{O}_2 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 \quad \Delta H = -373 \text{ kcal mol}^{-1}$

phE Tabelle 19.2. Physikalische Eigenschaften der Oxide des Vanadins

Formel	Name	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	Farbe
VO	Vanadin(II)-oxid (Vanadinmonoxid)	5,76		3100	schwarz
V_2O_3	Vanadin(III)-oxid	4,87	1967		schwarz
VO_2 (V_2O_4)	Vanadin(IV)-oxid	4,65	1542	2700	dunkelblau
V_2O_5	Vanadin(V)-oxid (Vanadinpentoxid)	3,357	670	1800	rotgelb

chE $\text{V}_2\text{O}_5 + 6 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{VO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Vanadatbildung)

Vw V_2O_5 – Katalysator (großtechnische Oxydationsverfahren), Herstellung von Ferrovanadin.

$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	EN	OxZ	r_A in Å	$r_J \text{M}^{+5}$ in Å
1890	3380	1,6	-1 0 +1 +2 +3 +4 +5	1,36	0,4
2468	≈ 4900	1,6	-1 +1 +2 +3 +4 +5	1,47	0,69
2996	5400	1,5	-1 +1 +2 +3 +4 +5	1,47	0,68

Tabelle 19.1.
Elemente der
V. Nebengruppe
des *PSE* – Übersicht
und Gruppen-
eigenschaften

Vanadate – Me^IVO_4 , $\text{Me}^I\text{V}_2\text{O}_7$ usw.

- Dst**
- $2 \text{VO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
Divanadationend bei pH 12 bis 10,6; farblos.
 - $2 \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + 4 \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13}]^{4-} + \text{H}_2\text{O}$
Tetравanadationen bei pH 9 bis 8; farblos.
 - $2 [\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{13}]^{4-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{V}_8\text{O}_{25}^{6-} + \text{H}_2\text{O}$
 pH 7 und 6,8; braunrote Färbung.
 - Bei weiterer Steigerung der H^+ -Ionenkonzentration bis pH 2,2 bildet sich $[\text{H}_3\text{V}_5\text{O}_{16}]^{4-}$ (Pentavanadat-Ion, orangefarben).
- Die Koordinationszahlen bei V-Komplexen sind 4, 5, 6, 8.

19.3. Niob und seine Verbindungen

Gs 1801 wurde Niob in Form seines Oxids von HATCHETT entdeckt und später mit dem 1802 entdeckten Tantal verwechselt. Es ist 1844 von ROSE durch Isolierung des reinen Chlorids nachgewiesen und 1905 von W. VON BOLTON als reines Metall dargestellt worden.

Vk Nb kommt an zahlreichen Stellen vor, jedoch immer in geringen Mengen.

Nioberze

Niobit	$\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$	Columbit
Pyrochlor	$\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$	mit wesentlichem Gehalt an Alkalifluorid

- Dst**
- Abtrennung vom begleitenden Ta durch fraktionierte Kristallisation der Kaliumdoppelfluoride $\text{K}_2[\text{NbF}_2(\text{OH})_2]$ und $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$,
 - Schmelzflußelektrolyse oder
Reduktion der Oxide mit Al bzw. C oder
Reduktion der Kaliumdoppelfluoride mit Na.

phE / Tab. 19.1.

Hellgrau, glänzend, geschmeidig; gut zu ziehen, zu pressen und zu schmieden. Geringe Verunreinigungen machen es hart und spröde.

- chE**
- Nb ist sehr beständig durch eine haltbare Oxidschicht.
 - Es zeigt sich unbeständig gegenüber F_2 und HF.
 - Es ist mäßig beständig gegenüber H_2O_2 , H_3PO_4 und $(\text{COOH})_2$.
 - Bei höheren Temperaturen reagiert es mit allen Nichtmetallen außer den Edelgasen:

$$2 \text{Nb} + \frac{5}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 \quad \Delta H = -463,2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$2 \text{Nb} + 5 \text{Cl}_2 \xrightarrow{(300^\circ\text{C})} 2 \text{NbCl}_5$$
 Mit KNO_3 ergibt die Reaktion unter Feuererscheinung Nb_2O_5 .
 Mit H_2 bilden sich legierungsartige Hydride.

Vw Legierungsbestandteil für Stähle (Flußstahl, Sonderstähle) und Nichteisenmetalle (Nichteisenmetall-Legierungen mit Cr, Ni und Co); die Legierungen sind widerstandsfähig gegen hohe Temperaturen (Werkstoff für Gasturbinen, Düsenflugzeuge, Raketen und Kernreaktoren); Gettemetall (Hochvakuumtechnik).

An *Qualitativ:* (auch mikrochemisch) als Natriumniobat.
Quantitativ: als Nb₂O₅ gravimetrisch.

19.4. Tantal und seine Verbindungen

Gs Tantal wurde 1802 von EKEBERG entdeckt und erst 1903 durch W. VON BOLTON elementar dargestellt.

Vk Ta ist weit verbreitet, kommt jedoch selten in größeren Mengen vor. Es tritt stets gemeinsam mit Nb auf.

Erz:

Tantalit Fe(TaO₃)₂ Eisentantalat

Die Bezeichnung des Gemisches mit dem entsprechenden Nb-Erz als Niobit oder Tantalit richtet sich jeweils nach dem vorherrschenden Metall.

Dst 1. Abtrennung vom begleitenden Nb durch fraktionierte Kristallisation der Kaliumdoppelfluoride K₂[NbF₅(OH)₂] und K₂[TaF₇],
 2. Schmelzflußelektrolyse oder
 Reduktion der Oxide mit Al bzw. C oder
 Reduktion der Kaliumdoppelfluoride mit Na.

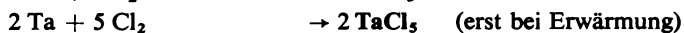
phE / Tab. 19.1.

Grau, glänzend, sehr hart, äußerst dehnbar.

Isotope: 181 (99,9877%) und 180 (0,0123%).

Das Isotop 180 ist radioaktiv ($t_{1/2} = 2,0 \cdot 10^{13}$ Jahre).

chE 1. Ta ist sehr beständig.
 2. Von Laugen wird es nicht, von geschmolzenen Ätzalkalien wenig angegriffen.
 3. Gegenüber den meisten Säuren ist es beständig.
 4. Gut löslich erweist sich Ta in einem Gemisch von HNO₃ und HF.
 5. Bei höherer Temperatur erfolgt die Reaktion mit nichtmetallischen Elementen, auch die Zersetzung von H₂O:



H₂ und N₂ werden absorbiert.

Vw Als Platinersatz für chemische Geräte (Spatel, Schalen), medizinische Instrumente (Klammern usw.); in Gleichrichtern und Kondensatoren, Legierungsbestandteil rostfreier Stähle und Sonderstähle.

An *Qualitativ:* (auch mikrochemisch) als K₂[TaF₇] und als Natriumtantalat.
Quantitativ: als Ta₂O₅ gravimetrisch.

20. Elemente der VI. Nebengruppe des PSE

20.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 20.1 dargestellt.

- chE**
1. Sie können in zahlreichen Oxydationsstufen auftreten.
 2. Die Oxide mit der Oxydationsstufe +6 haben saure Eigenschaften und gewisse Ähnlichkeit zu den Oxiden der VI. Hauptgruppe des PSE.
 3. Die Halogenide und Oxyhalogenide der Oxydationsstufe +6 weisen entsprechende Ähnlichkeiten zur VI. Hauptgruppe des PSE auf.
 4. In der Oxydationsstufe +6 bilden sich Säuren des Typs H_2XO_4 (analog H_2SO_4), die jedoch eine viel stärkere Neigung zur Bildung von Polysäuren haben.
 5. Die niederen Halogenide des Mo und W enthalten Metall-Metall-Bindungen (Inselstrukturen, „cluster“-Verbindungen), z. B. $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ -Gruppen im „ $MoCl_2$ “.

20.2. Chrom und seine Verbindungen

20.2.1. Chrom – Cr

Gs Chrom wurde 1797 von VAUQUELIN im Rotbleierz entdeckt und durch Reduktion mit Kohle als Metall dargestellt. GOLDSCHMIDT entwickelte 1894, bei Versuchen metallisches Chrom darzustellen, seine aluminothermischen Verfahren.

Vk Cr kommt in der Natur nur gebunden vor:
 Chromeisenstein $Cr_2O_3 \cdot FeO$ Chromit (Hauptvorkommen)
 Rotbleierz $PbCrO_4$ Krokoit
Fundorte: UdSSR (Ural), Südafrika, Türkei.

Dst

1. $Cr_2O_3 \cdot FeO + 4 C \rightarrow Fe + 2 Cr + 4 CO \uparrow$
2. a) $Na_2Cr_2O_7 + 2 C \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO \uparrow$
 b) $Cr_2O_3 + 2 Al \rightarrow 2 Cr + Al_2O_3$ (aluminothermisches Verfahren)

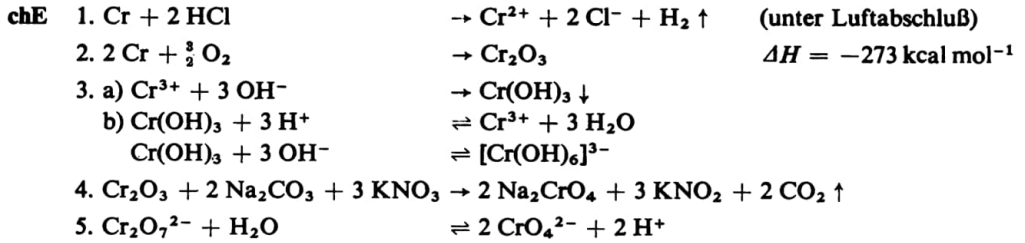
phE / Tab. 20.1.

Silberweiß, leicht bläulicher Glanz, zäh, dehnbar und schmiedbar; kristallisiert regulär, kubisch-raumzentriert; Härte 4 bis 5 (nach MOHS).

Isotope: 52 (83,76%), 53 (9,55%), 50 (4,31%) und 54 (2,38%).

Tabelle 20.1. Elemente der VI. Nebengruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name		A_{r1962}	EK und Gt	V_A in cm^3/g -Atom	ρ in $g\ cm^{-3}$
24	Chrom	Cr	51,996	[Ar] $3d^5 4s$	7S_3	7,2
42	Molybdän	Mo	95,94	[Kr] $4d^5 5s$	7S_3	9,387
74	Wolfram	W	183,85	[Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$	5D_0	19,27



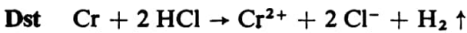
Vw Vorlegierung (Ferrochrom) zur Herstellung von Chromstählen, Legierungsmetall mit Cu und Ni, Verchromungen.

An *Qualitativ:* Oxydationsschmelze (gelb); (auch mikrochemisch) als BaCrO_4 , PbCrO_4 , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Kupferpyridindichromat u. a.

Quantitativ: als Cr_2O_3 , BaCrO_4 , PbCrO_4 und als Ag_2CrO_4 gravimetrisch; jodometrisch.

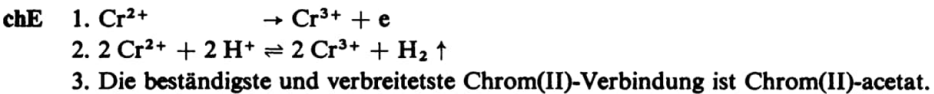
20.2.2. Verbindungen des Chroms

Chrom(II)-chlorid – CrCl_2

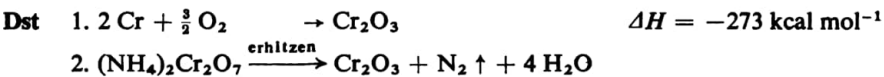


Die Reaktion erfolgt unter Luftabschluß (himmelblaue Lösung).


phE $\rho = 2,75 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 815 \text{ }^\circ\text{C}$, $Kp. = 1302 \text{ }^\circ\text{C}$
 Weiß, kristallin, Nadeln.



Chrom(III)-oxid – Cr_2O_3



phE $\rho = 5,21 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 2440 \text{ }^\circ\text{C}$, $Kp. = \text{etwa } 3000 \text{ }^\circ\text{C}$
 Grün, Pulver, kristallin oder amorph.

$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Kp.$ in $^\circ\text{C}$	EN	OxZ	r_A in Å	Saurer Charakter von MO_3
1903	2642	1,6	-2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	1,25	
2620	4800	1,8	-2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	1,35	
3390	5500	1,7	-2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	1,41	

- chE** 1. Cr_2O_3 ist in Säuren schwer löslich.
 2. $5 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{BrO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4 \text{H}^+ + 3 \text{Br}_2$
 3. $2 \text{CrX}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{X}^-$ (X = Salzbestandteil)

Chrom(III)-hydroxid – $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O})$



phE Lsl in H_2O bei $20^\circ\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ g/l}$
 Grün bis blaugrün.

- chE** 1. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 2. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$
 3. $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$

Chrom(III)-chlorid – CrCl_3

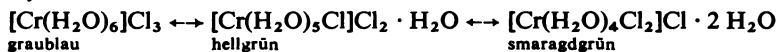
- Dst** 1. $2 \text{Cr} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{CrCl}_3$
 Cl_2 wird über erhitztes Chrom geleitet.
 2. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{Cl}_2 + 3 \text{C} \rightarrow 2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{CO} \uparrow$

phE $\rho = 2,76 \text{ g cm}^{-3}$
 $\text{Sbp.} = 945^\circ\text{C}$

Rosaviolett, samtartig glänzend, Nadeln, Pulver.

Hexahydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

Hydratisomerie:



- chE** 1. CrCl_3 ist in reiner Form in H_2O nicht löslich, aber Spuren von CrCl_2 ermöglichen die Lösung.
 2. $2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cr}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl}$
 3. $\text{CrCl}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CrN} + 3 \text{HCl}$
 4. $\text{CrCl}_3 + \text{PH}_3 \rightarrow \text{CrP} + 3 \text{HCl}$
 5. $\text{CrCl}_3 \rightarrow \text{CrCl}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$
 6. $4 \text{CrCl}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{Cl}_2 \uparrow$

Chrom(III)-sulfat – $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$



phE $\rho = 3,012 \text{ g cm}^{-3}$
 Violett, Pulver.

- chE** 1. In H_2O ist es nur löslich bei Anwesenheit von Cr^{2+} -Ionen.
 2. Es enthält komplex gebundenes H_2O wie das CrCl_3 .

Vw Gerberei (Chromleder), Färberei (Zeugdruck).

Kaliumchrom(III)-sulfat – $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Kaliumchromalaun)

Dst Aus Lösungen von K_2SO_4 und $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ wird das Doppelsalz gewonnen.

phE $\rho = 1,813 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 89 \text{ }^\circ\text{C}$
 Lsl in H_2O bei $25 \text{ }^\circ\text{C} = 11,1\%$
 Blauviolett, kristallin; dünn rubinrot durchsichtig.

Vw $\nearrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Chrom(VI)-oxid – CrO_3

Dst $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

phE $\rho = 2,80 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 187 \text{ }^\circ\text{C}$
 Lsl in H_2O bei $20 \text{ }^\circ\text{C} = 62,8\%$
 Dunkelrot, kristallin, hygroskopisch.

chE

1.	$\text{CrO}_3 + 2 \text{HCl}$	$\rightarrow \text{CrO}_2\text{Cl}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	(Chromylchlorid)
2.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow 2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2 \uparrow + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	
3. a)	$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{CrO}_3(\text{OH})^-$	
	b) $\text{CrO}_3(\text{OH})^- + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$	
	$2 \text{CrO}_3(\text{OH})^-$	$\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
4. a)	$\text{CrO}_3(\text{OH})^- + \text{HSO}_4^-$	$\rightarrow \text{CrO}_3(\text{OSO}_3)^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
	$\text{CrO}_3(\text{OH})^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$\rightarrow \text{CrO}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	
	b) $2 \text{CrO}_3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$	
5.	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}$	$\rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,33 \text{ V}$
6.	$\text{CrO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}$	$\rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$	$E^0 = -0,13 \text{ V}$
7.	$\text{HCrO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$	$\rightarrow \text{CrO}(\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	(blau)

Tabelle 20.2. Physikalische Eigenschaften der Oxide des Chroms und der Cr^{2+} - und Cr^{3+} -Halogenide

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	$Sbp.$ in $^\circ\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
CrO				schwarz	Blättchen, an der Luft stabil
Cr_2O_3	5,21	2440		grün	kristallin, amorph
CrO_2	4,8			schwarz	kristallin, hart
CrO_3	2,80	187		dunkelrot	kristallin, hygroskopisch
CrF_2	4,11	1102		grün	kristallin
CrCl_2	2,75	815		weiß	nadelig kristallin
CrBr_2	5,60	842		weiß	kristallin, glänzend
CrJ_2	5,196	795		dunkelbraun	Blättchen, kristallin
CrF_3	3,8	≈ 1100		gelbgrün	nadelig kristallin

Tabelle 20.2. (Fortsetzung)

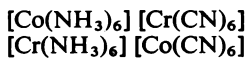
Formel	ρ in g cm	F. in °C	Sbp. in °C	Farbe	Bemerkungen
CrCl ₃	2,76	1150 ¹⁾	945	rosaviolett (fliederfarben)	nadelig feinkristallin, samartig glänzend
CrBr ₃	4,25		958	schwarz	kristallin, durchscheinend grün
CrJ ₃		> 600		schwarz	kristallin, glänzend

¹⁾ im geschlossenen Quarzröhrchen

Komplexverbindungen des Chroms [nach T 622 bis 624] und Kobalts

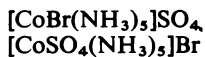
St Einfache Strukturisomerie

1. Koordinations-Isomerie



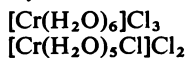
Hexamminkobalt(III)-hexacyanochromat(III)
Hexamminchrom(III)-hexacyanocobaltat(III)

2. Ionisations-Isomerie



Bromopentamminkobalt(III)-sulfat
Sulfatopentamminkobalt(III)-bromid

3. Hydrat-Isomerie



Hexaaquochrom(III)-chlorid
Chloropentaaquochrom(III)-chlorid

4. Nitro-Nitrito-Isomerie



Nitropentamminkobalt(III)-chlorid
Nitritopentamminkobalt(III)-chlorid

Stereoisomerie

1. Geometrische Isomerie (cis-trans-Isomerie)

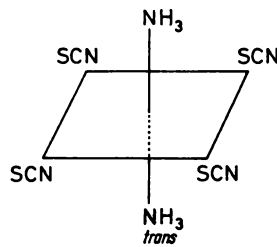
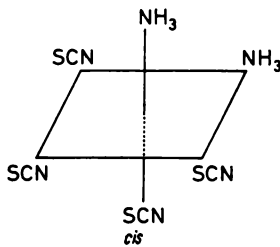


Bild 20.1. Tetrathiocyanato-
diamminchromat(III)

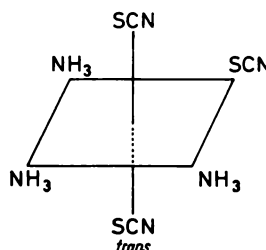
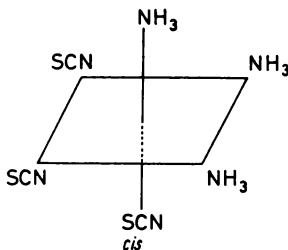
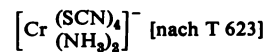
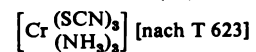


Bild 20.2. Trithiocyanato-
triamminchrom(III)



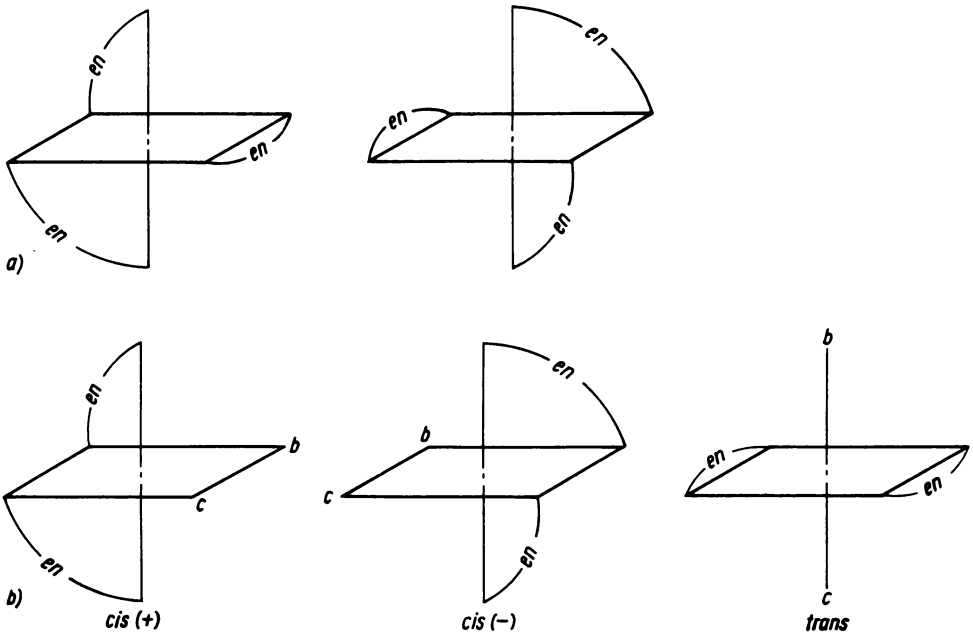
2. Optische Isomerie (\neq OCh)

Bild 20.3. Optische Isomerie bei Vorliegen der Koordinationszahl 6 [nach T 624]

a) 3 doppelbindige Liganden b) 2 doppelbindige Liganden

Cr(CO)₆-Chromhexacarbonyl: gegen H₂O beständig, farblose Kristalle.**Cr(C₆H₆)₂ - Dibenzolchrom:** Sandwich-Struktur, dunkelbraune Kristalle

(reduzierende FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion)

20.3. Molybdän und seine Verbindungen

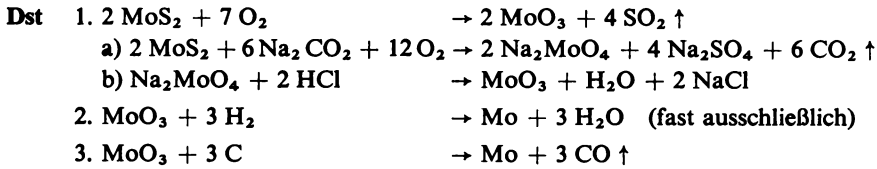
Gs 1778 zerlegte SCHEELÉ Molybdänit mittels Salpetersäure zu Molybdänsäure. Das freie Metall wurde 1782 von HJELM gewonnen.

Vk Mo kommt häufig vor, jedoch meist in geringen Mengen.

Wichtigste Minerale

Molybdänglanz	MoS ₂	Molybdänit (90% des Vorkommens)
Gelbbleierz	PbMoO ₄	Wulfenit, Molybdänbleispat
Powellit	CaMoO ₄	
Paterait	CoMoO ₄	
Belonosit	MgMoO ₄	
Molybdit	MoO ₃	Molybdänocker

Ferner treten Spuren im menschlichen und tierischen Organismus sowie in Pflanzen (Eiweißsynthese) auf.



phE / Tab. 20.1.

Kompakt – silberweiß, Pulverform – mattgrau, große Festigkeit; hämmer-, dehn- und polierbar; Härte = 5,5 (nach MOHS), leicht legierbar.

Isotope: 98 (23,75%), 96 (16,50%), 92 (15,86%), 95 (15,70%), 100 (9,62%), 97 (9,45%) und 94 (9,12%).

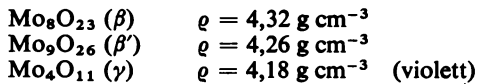
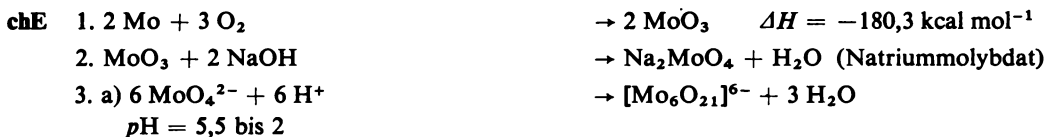
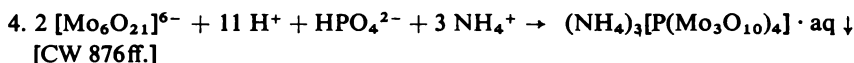
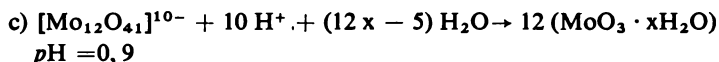


Tabelle 20.3. Physikalische Eigenschaften einiger wichtiger Molybdänverbindungen

Formel	OxZ	ρ in g cm^{-3}	F. in $^\circ\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
MoO_2	+4	4,516		dunkelblau-violett	kristallin
Mo_2O_5	+5			schwarz-violett	Pulver
MoO_3	+6	4,50	795	weiß-grünlich	kristallin, beim Erhitzen gelb
MoCl_2	+2	3,714		gelb-grün	Mo_3Cl_6 , matt (Mo-Mo-Bindungen)
MoBr_2	+2	4,88		gelbrot	amorph (Mo-Mo-Bindungen)
MoJ_2	+2	4,3		braun	Pulver (Mo-Mo-Bindungen)
MoCl_3	+3	3,579		dunkelkupferrot	in H_2O ul
MoBr_3	+3			schwarz-grün	Kristallnadeln
MoCl_4	+4			braun	mikrokristallin
MoCl_5	+5	2,928	194	schwarz	Nadeln, sehr hygroskopisch, in fester Form: dimere Spezies
MoF_6	+6	2,543	17,5	weiß	weichkristallin
Mo_2S_3	+3	5,806	1100	stahlgrau	lange Nadeln
MoS_2	+4	5,06		graublau	$S_{bp} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, Blättchen („Sandwich“-Struktur)
MoS_3	+6			schwarz	graphitähnlich, Blättchen
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	0			farblos	kristallin, wasserdampflich
$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	0				





Vw Legierungsmetall für Edelmstähle (Molybdänstähle hart, fest u. zäh); reines Mo: Herstellung von Blechen und Drähten (Elektroofenwicklungen, Halterungen von Anoden in Röntgen- und Rundfunkröhren); Oxide und Sulfide als Katalysatoren bei verschiedenen Synthesen der organischen Chemie.

An *Qualitativ:* Molybdänblaureaktion; mikrochemisch als BaMoO₄, Thallium(I)-molybdat und als Hexamethylentetramin-molybdat.

Quantitativ: als MoO₃, PbMoO₄ und als Molybdänoxinat gravimetrisch.

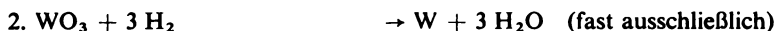
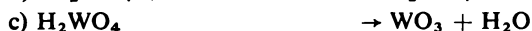
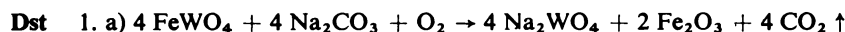
20.4. Wolfram und seine Verbindungen

Gs Das Oxid wurde 1781 von SCHEELE im Scheelit nachgewiesen. FAUSTO und JOSEPH D'EL-HUJAR reduzierten 1783 das Wolfram(VI)-oxid zum Metall:

Vk Es findet sich nie gediegen, sondern fast ausschließlich in Form von **Wolframaten**:

Wolframit	(Mn, Fe)WO ₄	
Scheelit	CaWO ₄	Tungstein, Scheelspat
Stolzit	PbWO ₄	Scheelbleierz
Tungstit	WO ₃	Wolframocker
Reinit	FeWO ₄	reines Eisenwolframit
Hübnerit	MnWO ₄	reines Manganwolframit

Hauptfundstätten: China, VR Korea, USA, Bolivien, Argentinien.



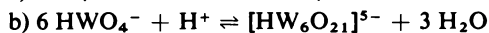
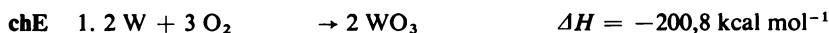
phE / Tab. 20.1.

Kompakt – weiß glänzend, Pulverform – mattgrau; Härte = 7 (nach MOHS), spröde.

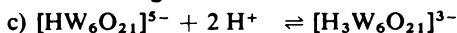
Isotope: 184 (30,68%), 186 (28,49%), 182 (26,35%), 183 (14,32%) und 180 (0,16%).

Tabelle 20.4. Eigenschaften einiger wichtiger Wolframverbindungen

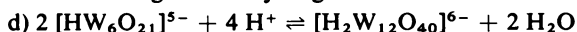
Formel	OxZ	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Farbe	Bemerkungen
WO ₂	+4	12,11		braun	Pulver
WO ₃	+6	7,16	1473	zitronengelb	kristallin, Halbleiter
WCl ₂	+2	5,436		grau	nicht kristallin (W-W-Bindungen)
WBr ₂	+2			schwarz	samtartig (W-W-Bindungen)
WCl ₄	+4	4,624		graubraun	kristallin, hygroskopisch
WCl ₅	+5	3,875	230	schwarz-grün	glänzend, Nadeln + H ₂ O → Zersetzung
WCl ₆	+6	3,52	284	dunkelviolet	kristallin; an der Luft → Zersetzung
WS ₂	+4	7,5		grau-blau	kristallin, Halbleiter
WS ₃	+6			schwarz	Pulver
W(CO) ₆	0			farblos	kristallin, beständig gegenüber H ₂ O und verd. Säuren



Die Bildung von Hexawolframat-Ionen erfolgt bei pH = 8 bis 6.



Die Bildung von Trihydrogenhexawolframat-Ionen erfolgt bei pH = 4 bis 1,5.



In konz. Lösungen bilden sich durch weitere Kondensation Metawolframat-Ionen [WNG 635, CW 876 ff.].



Es bilden sich Heteropolysäuren, wobei die Wolframsäure als Metallsäure eingesetzt ist.

Heteropolysäure. Säure, die durch Wasserabspaltung aus mehreren Molekülen zweier einfacher Säuren (Metallsäure und Nichtmetall- oder Stammsäure) [WNG 635] entstanden ist.

Vw Legierungsmetall zur Herstellung von Edeltählen (außerordentliche Härte, jedoch elastisch), Glühfadenmaterial (Glühlampen, Elektronenröhren), hochbeanspruchte elektrische Kontakte, Hart- und Schneidmetalle; weitere Wolframlegierungen mit Mo, Nb oder Ta bei Temperaturhöchstbeanspruchung.

An *Qualitativ:* Phosphorsalzperle, Wolframblau; mikrochemisch als BaWO₄, Ti₂WO₄ und als Brenzcatechin-Anilinswolframat.

Quantitativ: als WO₃ und als Wolframoxinat gravimetrisch.

21. Elemente der VII. Nebengruppe des PSE

21.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Übersicht und Gruppeneigenschaften sind in Tab. 21.1 (↗ ACh 224 u. 225) dargestellt.

- chE**
1. Sie zeigen bis auf die maximale Oxydationsstufe +7 keine Ähnlichkeiten mit den Elementen der VII. Hauptgruppe des PSE.
 2. Die 7 Elektronen der beiden äußersten Schalen können abgegeben werden. Daneben treten noch viele andere positive Oxydationsstufen auf [WNG 640].
 3. Von der Oxydationsstufe +7 leiten sich starke Säuren ab.
 4. Es ergeben sich Ähnlichkeiten vom Mn zum Cr und Fe (analytische Reaktionen des Mn und des Fe).
 5. Die Häufigkeit ist außerordentlich unterschiedlich: Mn tritt häufig auf (↗ Tab. 2.1), entsprechend der 14. Stelle, während Re an 81. Stelle steht und Te als instabiles Element nicht nach wägbaren Mengen eingeordnet werden kann.
 6. Die niederen Halogenide des Re enthalten Metall-Metall-Bindungen, „cluster“-Verbindungen.

21.2. Mangan und seine Verbindungen

21.2.1. Mangan – Mn

Gs Mangandioxid (Braunstein) war bereits im Altertum bekannt. 1774 führte SCHEELE den Nachweis, daß Braunstein kein Eisenerz ist. Ebenfalls 1774 gelang es GAHN, das Metall zu isolieren.

Vk Es ist fast überall vorhanden, jedoch meist in geringen Konzentrationen. Eisenerze sind oft stark manganhaltig.

Wichtigste Manganerze

Braunstein	MnO ₂	Pyrolusit
Hausmannit	Mn ₃ O ₄	
Braunit	3 Mn ₂ O ₃ · MnSiO ₃	Hartmanganerz
Bixbyit	(Mn, Fe ^{II}) ₂ O ₃	
Manganit	γ-MnO(OH)	Braunmanganerz
Manganspat	MnCO ₃	Rhodochrosit, Himbeerspat
Manganosit	MnO	
Manganblende	MnS	Alabandin
Mangankies	MnS ₂	Hauerit

Hauptfundstätten: UdSSR (Grusien, Ukraine, Ural), Indien, Süd- und Westafrika, Brasilien.

Dst

1. $3 \text{Mn}_3\text{O}_4 + 8 \text{Al} \rightarrow 9 \text{Mn} + 4 \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -602 \text{ kcal mol}^{-1}$ (aluminothermisch)
2. Die Elektrolyse wird mit Mangan(II)-Salz-Lösungen (reinstes Mn) durchgeführt.

phE ↗ Tab. 21.1.

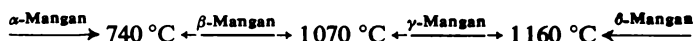
Silberweiß; sehr hart und spröde, Härte = 6 (nach Mohs), Reinelement (55 bis 100%).

Tabelle 21.1. Elemente der VII. Nebengruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

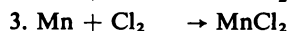
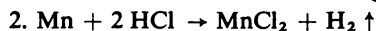
Z	Name		$A_{r,1962}$	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	
25	Mangan	Mn	54,9380	[Ar] $3d^5 4s^2$	$6S_{5/2}$	7,39	7,43
43	Technetium	Tc	99 ¹⁾	[Kr] $4d^5 5s^2$	$6S_{5/2}$		11,49 ²⁾
75	Rhenium	Re	186,2	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$	$6S_{5/2}$	8,850	21,04

¹⁾ stabilstes Isotop ²⁾ Isotop 99

4 Modifikationen:



Beim Erhitzen an der Luft erfolgt Verbrennung.



5. Mn verbindet sich mit S, C, Si und B direkt.

6. Mn verbindet sich nicht mit H_2 .

Vw Legierungsmetall der Stahlindustrie: Ferromangan (Desoxydationsmittel), Manganstähle (6 bis 15% Mn), Manganin (82 bis 84% Cu, 12 bis 15% Mn und 2 bis 4% Ni), Manganbronzes.

An *Qualitativ:* Oxydationsschmelze – Mn(VI)-Verbindung (grün), als MnS (fleischfarben), als MnO_4^- -Ionen (violett); mikrochemisch als $\text{Mn}(\text{CNS})_2 \cdot 2 (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, $\text{MnS}_2\text{O}_6 \cdot 2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und als MnCrO_4 .

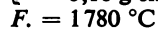
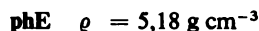
Quantitativ: als MnS, Mn_3O_4 , $\text{Mn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und als MnSO_4 gravimetrisch; oxydimetrisch, jodometrisch, elektrolytisch als MnO_2 , kolorimetrisch.

21.2.2. Verbindungen des Mangans

Mangan(II)-oxid – MnO



Die Mn-Verbindungen werden im H_2 -Strom geglüht.



Grün (blaugrün, pistaziengrün, graugrün, smaragdgrün), kristallin.



2. Feinverteilt ist MnO leicht oxydierbar.

Mangan(II)-hydroxid – $\text{Mn}(\text{OH})_2$



<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>EN</i>	<i>OxZ</i>	<i>r_A</i> in Å
1244	2095	1,5	-3 -2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7	1,31
2140		1,9	+3 +4 +6 +7	1,36
3180	5600	1,9	-1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7	1,37

phE $\rho = 3,258 \text{ g cm}^{-3}$
Weiß (Pyrochroit).

chE 1. $\text{Mn(OH)}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$
2. $2 \text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
An der Luft tritt Braunfärbung auf.
 $2 \text{Mn(OH)}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnO(OH)}_2$

Mangan(II)-chlorid – MnCl_2

Dst 1. $\text{MnO} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Mn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
3. $\text{Mn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2$

phE $\rho = 2,977 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 650 \text{ °C}$, $Kp. = 1231 \text{ °C}$
Hellrosa, kristallin.

Hydrate: $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (meist Tetrahydrat).

chE 1. Im H_2 -Strom findet keine Reduktion statt.
2. In wäßriger Lösung liegt Mn(II) vor. Diese d^5 -Konfiguration ist auf das $\text{Mn(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ -Ion zurückzuführen.
3. Erhitzen im O_2 -Strom ergibt Bildung von Mn_2O_3 .

Mangan(II)-sulfat – MnSO_4

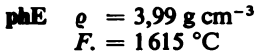
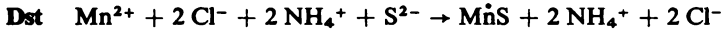
Dst 1. $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$
2. $4 \text{MnO}_2 + 4 \text{FeSO}_4 \rightarrow 4 \text{MnSO}_4 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow$

phE $\rho = 3,181 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 700 \text{ °C}$
 $Zp. = 850 \text{ °C}$
Lsl in H_2O bei $20 \text{ °C} = 38,7\%$
Weiß.

Hydrate: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

chE 1. Beständige Verbindung,
2. Bildung von Doppelsalzen – $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

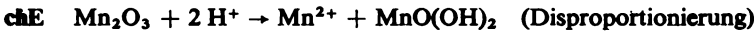
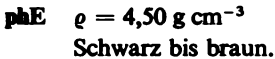
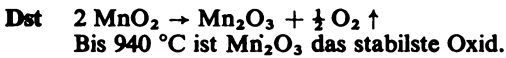
Mangan(II)-sulfid – MnS



Hellrosa (fleischfarben) bei Fällung, beim Kochen grün (stabilere Modifikation).

chE Die Oxydation an der Luft führt zur Braunfärbung.

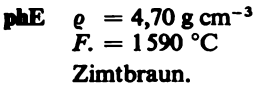
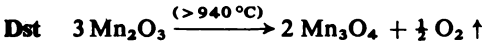
Mangan(III)-oxid – Mn_2O_3



Weitere Mn^{3+} -Verbindungen

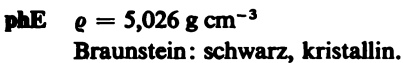
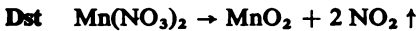
Beständig sind $[\text{MnF}_3]^{2-}$ -Komplexe und $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ – Alaun.

Mangan(II, III)-oxid – Mn_3O_4

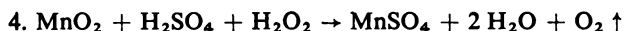


- chE**
- Mn_3O_4 ist eine beständige Verbindung.
 - Mit H_2SO_4 , HCl und H_3PO_4 entstehen Mn(III)-Salze (rotviolett, unbeständig, leicht hydrolysierbar).

Mangan(IV)-oxid – MnO_2



- chE**
- $4 \text{MnO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$
 - $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{MnCl}_2 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow$
 - $\text{MnO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaMnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Manganate(IV), Manganite)



Die reduzierende Wirkung von H_2O_2 tritt in schwefelsaurer Lösung auf.

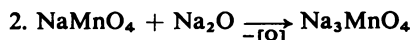
5. Eine katalytische Wirkung zeigt sich bei der thermischen Zersetzung von KClO_3 .

6. Reaktionsfähiger als MnO_2 ist das Mangan(IV)-oxidhydrat $\text{MnO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$; $\text{MnO}(\text{OH})_2$ oder $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vereinfacht dargestellt).

Mangan(V)-Verbindungen



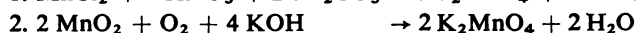
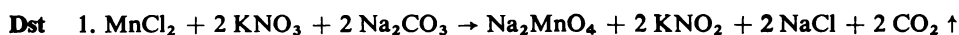
Es werden MnO_2 , Na_2O und NaNO_2 zusammengeschmolzen.



phE $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: hellblau, kristallin, Prismen.

chE In konz. KOH ist $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ leicht löslich.

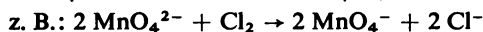
Manganate(VI)



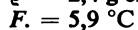
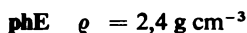
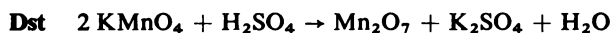
Die freie Säure H_2MnO_4 ist nicht darstellbar.

phE K_2MnO_4 : dunkelgrün, metallisch glänzend;

BaMnO_4 : Mangangrün oder Kasseler Grün (Malerfarbe).



Mangan(VII)-oxid – Mn_2O_7



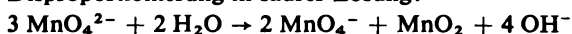
Dunkelrot, ölige Flüssigkeit, kühl und trocken haltbar, bei Erwärmung heftiger Zerfall (Verpuffung), verdünnte Lösungen haltbar, in H_2O unter Wärmeentwicklung löslich.

chE Mn_2O_7 wirkt stark oxydierend. Organische Substanzen entzünden sich, wenn sie mit Mn_2O_7 in Berührung kommen.

Manganate(VII)



3. Disproportionierung in saurer Lösung:



phE **KMnO₄**

$$\rho = 2,703 \text{ g cm}^{-3}$$

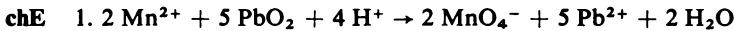
$$Zp. = 200 \text{ }^\circ\text{C}$$

Lsl in H₂O bei 20 °C = 6%

Dunkelblauviolett, kristallin (rhombisches System).

HMnO₄

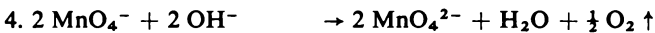
Wasserfrei nicht zu erhalten; beständig bis zur 20%igen Lösung, intensiv rotviolett, starkes Oxydationsmittel.



Die Reduktion erfolgt in saurer Lösung.



Die Reduktion läuft in schwach saurer oder neutraler Lösung ab.

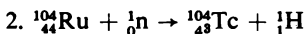
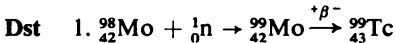


In alkalischer Lösung; z.T. tritt weiterer Zerfall zum MnO₂ auf.

21.3. Technetium und seine Verbindungen

Gs Technetium wurde 1937 erstmalig von PERRIER und SEGRÈ durch Deuteronenbeschuß von Molybdän künstlich dargestellt. Früher ist es als Masurium und vor seiner Entdeckung als Eka-Mangan bezeichnet worden.

Vk Tc ist ein nur künstlich darstellbares Element.



3. Tc wird durch Urankernspaltung gewonnen.

phE ↗ Tab. 21.1.

Radioaktiv, silbergrau.

Isotop	$t_{1/2}$	Tabelle 21.2. Isotope des Technetiums und Halbwertszeiten
92	4,3 min	
93	2,75 h	
94	52,5 min	
95	20,0 h	
96	4,33 d	
97	$2,6 \cdot 10^6 \text{ a}$	
98	$1,5 \cdot 10^6 \text{ a}$	
99	$2,12 \cdot 10^5 \text{ a}$	
100	15,8 s	
101	14,3 min	
102	4,5 min	
103	1,2 min	
104	18 min	
105	10 min	
107	1,5 min	

Isotope: 93, 95, 96, 97, 99 und 102 – je 2 Kernisomere.

- chE** 1. Tc ist wesentlich edler als Mn.
 2. $4 \text{Tc} + 7 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Tc}_2\text{O}_7$
 Die Reaktion erfolgt durch Verbrennung im O_2 -Strom.
 3. $\text{Tc}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HTcO}_4$ Pertechnetiumsäure (tiefrot)
 4. $\text{HTcO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaTcO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Natriumpertechnetat)
 5. $2 \text{NaTcO}_4 + 8 \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Tc}_2\text{S}_7 + 8 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$
- Vw** Wird z. Z. technisch nicht verwendet.

21.4. Rhenium und seine Verbindungen

- Gs** Rhenium wurde erst 1925 von NODDACK und TACKE röntgenspektroskopisch nachgewiesen. Seine Existenz ist schon lange vorher vermutet worden, jedoch blieben die Versuche, dieses Element darzustellen oder nachzuweisen, infolge der Seltenheit bzw. der geringen Konzentration, ohne Erfolg.
- Vk** Re liegt nur in disperser Verteilung vor. Etwas angereichert kommt es in Molybdän- sowie Tantalerzen und im gediegenen Platin vor, außerdem im Abfallprodukt der Kupferschieferverarbeitung (Hüttenrückstände) im Mansfelder Gebiet.
- Dst** $2 \text{KReO}_4 + 7 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{KOH} + 2 \text{Re} + 6 \text{H}_2\text{O}$
 Die Reduktion von Kaliumperrrhenat wird mit Wasserstoff durchgeführt und anschließend das Auswaschen zur Entfernung der KOH mit verdünnten Säuren.

- phE** / Tab. 21.1.
 Weiß, platinähnlich, kompakt – sehr hart, beständig bei hohen Temperaturen.
Isotope: 187 (62,93%) und 185 (37,07%).
 ^{187}Re – schwach radioaktiv: $t_{1/2} = 4 \cdot 10^{12}$ Jahre.

Tabelle 21.3. Eigenschaften einiger wichtiger Rheniumverbindungen

Formel	OxZ	ρ in g cm^{-3}	F. in $^\circ\text{C}$	Kp. in $^\circ\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
KRe	–1				farblos	
ReO₂	+4	11,4			schwarzgrau	+ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HReO}_4$
ReO₃	+6	6,9	160		rot/blau	kristallin
Re₂O₇	+7	6,103	300,3	360,3	gelb	kristallin, hygroskopisch
ReCl₃	+3				schwarzrot	kristallin, glänzend, Re–Re-Bindungen
ReBr₃	+3				grünschwartz	kristallin, Re–Re-Bindungen, Re ₃ X ₉ -Einheiten, „cluster“-Strukturen
ReF₆	+6	3,616	18,8	47,6	blaußgelb	kristallin
HReO₄	+7		150		gelb	erstarrt zu klarem Glas
ReS₂	+4	7,506			schwarz	Halbleiter
Re₂S₇	+7	4,866			schwarz	Pulver

- chE 1. a) $4 \text{ Re} + 7 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Re}_2\text{O}_7$
 b) $4 \text{ ReO}_2 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Re}_2\text{O}_7$
 c) $4 \text{ ReO}_3 + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Re}_2\text{O}_7$

Die Reaktionen a) bis c) laufen ab beim Glühen an der Luft.

2. $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ HReO}_4$ Perrheniumsäure
 3. $\text{HReO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaReO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (Natriumperrhenat)
 4. $\text{NaReO}_4 + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{ReO}_4$

Grüne Rhenate bilden sich durch Schmelzen der Perrhenate mit Alkalien [Natriumrhenat(VI)].

5. $2 \text{ NaReO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{S} \rightarrow \text{Re}_2\text{S}_7 \downarrow + 8 \text{ H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$
 6. a) $3 \text{ Re}_2\text{O}_7 + \text{Re} \rightarrow 7 \text{ ReO}_3$
 b) $3 \text{ ReO}_3 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7 + \text{ReO}_2$
 c) $2 \text{ NaOH} + \text{ReO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ReO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [Natriumrhenat(IV)]

7. Re zeigt größere Neigung zu Komplexverbindungen als Mn:

Hexachlororhenate(IV) $\text{M}_2[\text{ReCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$
 Tetrachlororhenate(III) $\text{M}[\text{ReCl}_4]$, $\text{K}[\text{ReCl}_4]$
 Oxorhenate(IV) $\text{M}_4[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]$

Vw Glühdrahte, Spiegelüberzüge (große Beständigkeit und hohes Reflexionsvermögen), Bestandteil von Thermoelementen, Legierungsmetall (hart und widerstandsfähig).

An *Qualitativ*: als Re_2S_7 ; mikrochemisch als CsReO_4 , $\text{Rb}_2[\text{ReCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{ReCl}_6]$, KReO_4 , RbReO_4 u. a.

Quantitativ: als Nitronhydrogenperrhenat gravimetrisch.

22. Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE

22.1. Übersicht und Gruppeneigenschaften

Tabelle 22.1. Elemente der VIII. Nebengruppe des PSE – Übersicht und Gruppeneigenschaften

Z	Name	Fe	$A_{r,1983}$	EK und Gt	V_A in $\text{cm}^3/\text{g-Atom}$	ρ in g cm^{-3}	
26	Eisen	Fe	55,847	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	5D_4	7,096	7,87
27	Kobalt	Co	58,9332	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	${}^4F_{9/2}$	6,62	8,9
28	Nickel	Ni	58,71	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	3F_4	6,589	8,91
44	Ruthenium	Ru	101,07	$[\text{Kr}] 4d^7 5s$	5F_5	8,22	12,3
45	Rhodium	Rh	102,905	$[\text{Kr}] 4d^8 5s$	${}^4F_{9/2}$	8,23	12,5
46	Palladium	Pd	106,4	$[\text{Kr}] 4d^{10}$	1S_0	8,79	12,1
76	Osmium	Os	190,2	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^6 6s^2$	5D_4	8,46	22,48
77	Iridium	Ir	192,2	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$	${}^4F_{9/2}$	8,58	22,4
78	Platin	Pt	195,06	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s$	3D_3	9,07	21,5

- phE** 1. Besonderheit im Periodensystem: In jeder Periode stehen drei Elemente nebeneinander (Atombau).
 2. Durch fast gleiche Atomradien sind die jeweils zusammengehörenden drei Elemente einer Periode besonders ähnlich:

Eisengruppe	Eisen, Kobalt, Nickel
Leichte Platinmetalle	Ruthenium, Rhodium, Palladium
Schwere Platinmetalle	Osmium, Iridium, Platin

3. Die ρ -Werte steigen deutlich von Periode zu Periode an, während sie in den einzelnen Zeilen nahezu gleichbleiben durch die annähernd gleichen Atomradien bei geringen Unterschieden in der Atommasse.
 4. Alle Elemente sind Metalle mit hohen F - und Kp -Werten.
 5. Die Oxydationszahl der einzelnen Elemente nimmt von Periode zu Periode zu. Sie erreicht beim Ru und Os mit +8 ihr Maximum.
 6. Die **Atomvolumina** sind insgesamt **klein** (Minimum der Atomvolumenkurve).
 7. Die Metalle nehmen H_2 auf und aktivieren ihn (Katalysatoren bei Hydrierungsprozessen).
 8. Die Verbindungen und Ionen sind gefärbt [WNG 651 bis 653].

22.2. Eisen und seine Verbindungen

22.2.1. Eisen – Fe

- Gs** Seit ältester Zeit ist das Eisen bekannt. Es wurde im Rennfeuerbetrieb gewonnen. Im 14. Jh. ist durch Einsatz von Gebläsen Gußeisen erzeugt und durch Frischen in schmelzbares Eisen umgewandelt worden. In der zweiten Hälfte des 19. Jh. wurden Frischverfahren (Windfrischen) und Regenerativfeuerung wesentlich verbessert: **BESSEMER-Prozeß 1855**, **SIEMENS-MARTIN-Verfahren 1865** und **THOMAS-GILCHRIST-Verfahren 1878**.
- Vk** Fe kommt häufig vor (↗ Tab. 2.1); gewaltige Mengen in tiefer gelegenen Schichten der Erde (Erdkern – Ni/Fe – mit einem Radius von mehr als 3000 km).

Wichtige Eisenerze

Magnetisenstein	Fe_3O_4	Magnetit
Roteisenstein	Fe_2O_3	Hämatit, Röt, Eisenglimmer, Eisenglanz
Brauneisenstein	$Fe_2O_3 \cdot n H_2O$	Limonit
	$FeO(OH)$	

F in °C	Kp in °C	EN	OxZ	r_A in Å
1536	3070	1,8	-2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	1,28
1493	2880	1,8	-1 0 +1 +2 +3 +4	1,25
1455	2800	1,8	-1 0 +1 +2 +3 +4	1,24
2500	4110	2,2	-2 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	1,33
1960	3960	2,2	-1 0 +1 +2 +3 +4 +6	1,34
1550	3560	2,2	0 +2 +3 +4	1,37
2700	4400	2,2	0 +2 +3 +4 +5 +6 +8	1,35
2442	4350	2,2	0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	1,35
1769	4300	2,2	0 +1 +2 +3 +4 +5 +6	1,38

Spateisenstein	FeCO ₃	Siderit
Eisenkies	FeS ₂	Pyrit, Schwefelkies, Pyrrhotin, Magnetkies
Magnetischer Pyrit	FeS	
Arsenkies	FeAsS	Arsenopyrit
Ilmenit	FeTiO ₃	Eisentitanat

Hauptfundstätten: UdSSR (Ural, Kertsch, Kursk, Ostsibirien, Kriwoi Rog), Norwegen, Nordschweden (Kirunavara, Gällavara), Nordafrika (Atlas), USA (Oberer See), Nordspanien, ČSSR, Frankreich, Österreich (Kärnten, Steiermark), VR Polen (Lysa Gora).

- Dst**
1. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O}$
 2. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2 \uparrow$
 3. $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO} \uparrow$
 4. Fe wird gewonnen durch thermische Zersetzung von Eisencarbonyl (Carbonyleisen).
 5. Technische Darstellung ↗ TCh.

phE ↗ Tab. 22.1.
Silberweiß, weich, duktil.

Drei Modifikationen:

Ferrit



Isotope: 56 (91,6%), 54 (5,81%), 57 (2,21 %) und 58 (0,34%).

- chE**
1. $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$
 2. $3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 \uparrow$
 3. $2 \text{Fe} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3$
 4. a) $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$
 b) $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{CO}_3$
 c) $2 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3$
 (Beispiel für den Vorgang des Rostens)
 5. $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$
 6. $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$

Vw Hauptsächlich als Eisen-Kohlenstoff-Legierung (Roheisen, Gußeisen, Stahl, ↗ TCh, [ABC1 327 bis 328]), in Kernreaktoren Verwendung von Eisen-59 (Radioeisen) als Radioindikator.

An *Qualitativ:* als Fe(NCS)₃ bzw. weitere vom Fe(NCS)²⁺ abgeleitete Verbindungen.
Quantitativ: als Fe₂O₃ und als Ferrioxinat gravimetrisch; oxydimetrisch, chromatometrisch, jodometrisch, elektrolytisch.

22.2.2. Verbindungen des Eisens

Oxide des Eisens – FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄

- Dst**
1. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO} \uparrow$
Die Reaktion läuft durch Erhitzen unter Luftabschluß ab.
 2. $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Glühen)
 3. $3 \text{Fe} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
Die Reaktion erfolgt durch Verbrennen von Eisenpulver.

phE Tabelle 22.2. Physikalische Eigenschaften der Eisenoxide

Formel	OxZ	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Farbe	Bemerkungen
FeO	+2	5,745		schwarz	Wüstit, Pulver
Fe ₂ O ₃	+3	5,25		gelbrot-rotbraun	Halbleiter (α -Modifikation), kristallin
Fe ₃ O ₄	+2/+3	5,18	1594	schwarz-blauschwarz	Pulver

- chE**
1. $4 \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($< 560^\circ \text{C}$)
 2. $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$
>1200 °C ist das Gleichgewicht nach links verschoben.
 3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{(> 300^\circ \text{C})} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 4. Fe₃O₄ ist das beständigste Oxid.
 5. $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$
 6. $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{CO} \rightarrow 3 \text{Fe} + 4 \text{CO}_2 \uparrow$

Hydroxide des Eisens – Fe(OH)₂ und Fe(OH)₃ bzw. Fe₂O₃ · n H₂O

- Dst**
1. $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$
 2. $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$

phE Tabelle 22.3. Physikalische Eigenschaften der Eisenhydroxide

Formel	OxZ	ρ in g cm ⁻³	Farbe	Niederschlag	Bemerkungen
Fe(OH) ₂	+2	3,40	weiß	feinflockig	an der Luft rasch oxydierend
Fe(OH) ₃	+3	3,12	rotbraun	gelartig	Lsl in H ₂ O bei 18 °C = $4,8 \cdot 10^{-9}\%$

- chE**
1. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$
Na₂[Fe(OH)₄] ist in konz. NaOH löslich.
 2. $2 \text{Fe}^{3+} + (n + 3) \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}^+$

Halogenide des Eisens – FeF₂, FeCl₂, FeBr₂, FeJ₂; FeF₃, FeCl₃ und FeBr₃

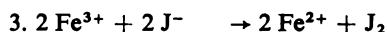
- Dst**
1. $\text{Fe} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
 2. $2 \text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{FeCl}_3$

phE Tabelle 22.4. Physikalische Eigenschaften der Eisenhalogenide

Formel	OxZ	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Kp. in °C	Farbe	Bemerkungen
FeF ₂	+2	4,09	1100	1800	farblos	kristallin, durchsichtig
FeCl ₂	+2	2,98	677	1012	farblos	kristallin, an der Luft grünlich-gelb
FeBr ₂	+2	4,636	689	967	gelb	kristallin, an der Luft zerfließend
FeJ ₂	+2	5,39	601	935	braun	kristallin, hygroskopisch
FeF ₃	+3	3,52	1030		grün	kristallin, lichtbrechend
FeCl ₃	+3	2,804	303,9	319	irisierend	Platten, metallisch glänzend
FeBr ₃	+3				braun	Tafeln, metallisch glänzend



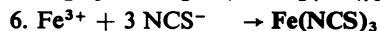
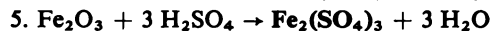
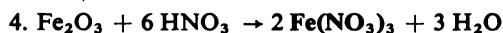
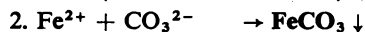
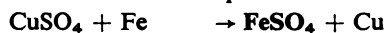
Es bilden sich gut kristallisierende Doppelsalze.



Die hellgelbe Chloroisen(III)-säure kann mit Äther aus wäßriger Lösung extrahiert werden.

Weitere Eisensalze – FeSO₄, FeCO₃, FeS; Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃ und Fe(SCN)₃

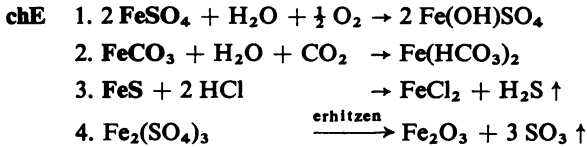
Dst 1. Zementation des Kupfers:



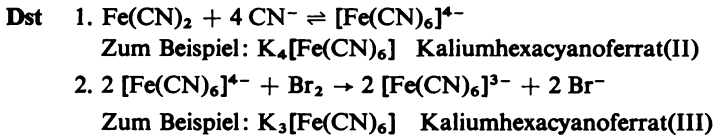
Es erfolgt sukzessive Komplexbildung, Farbräger Fe(NCS)²⁺.

phE Tabelle 22.5. Eigenschaften wichtiger Eisensalze

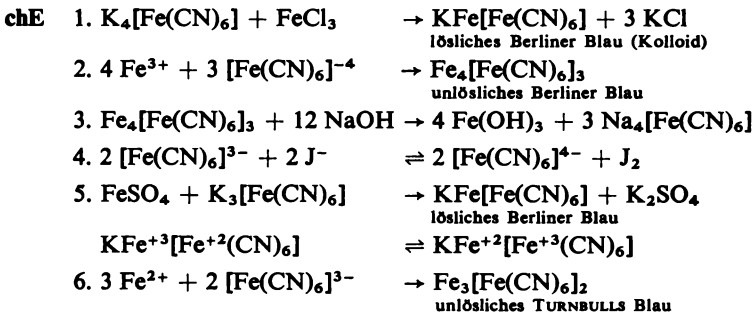
Formel	OxZ	ρ in g cm ⁻³	Farbe	Bemerkungen
FeSO ₄	+2	2,841	weiß	hygroskopisch
FeCO ₃	+2	3,85	weiß	Spateisenstein
FeS	+2	4,82	grau-schwarz	metallisch glänzend
Fe(NO ₃) ₃	+3		rosaviolett	kristallin, Würfel
Fe ₂ (SO ₄) ₃	+3	3,097	rosa bis gelb (Farbe abhängig vom Reinheitsgrad)	
Fe(NCS) ₃	+3		rot	Autokomplexbildung: $2 \text{Fe}(\text{NCS})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$



Komplexe Eisenverbindungen

**phE** Tabelle 22.6. Physikalische Eigenschaften von Kaliumhexacyanoferrat(II) und Kaliumhexacyanoferrat(III)

Formel	OxZ	ρ in g cm^{-3}	Farbe	Bemerkungen
$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$	+2		weiß	Pulver, in der Hitze zersetzlich
$\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$	+3	1,894	rot	kristallin, in der Hitze zersetzlich



Ferrocen: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, Bis- π -cyclopentadienyleisen
Thermisch stabil, „Sandwich“-Struktur [CW 710ff.].

22.3. Kobalt und seine Verbindungen**22.3.1. Kobalt – Co**

Gs Kobalt wurde 1735 von BRANDT dargestellt. Kobalt (auch Kobald und Kobold) war eine Bezeichnung für Erze, deren Verhüttung keine Metalle ergab.

Vk Es kommt fast ausschließlich in Verbindungen vor, vergesellschaftet mit Ni.

Wichtigste Minerale

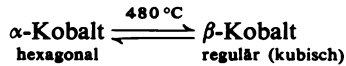
Smaltin	CoAs ₂	Speiskobalt
Kobaltin	CoAsS	Kobaltglanz, Glanzkobalt
Kobaltblüte	Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8 H ₂ O	Erythrin
Heterogenit	Co ₂ O ₃ · 1 oder 2 H ₂ O	Stainierit
Linneit	Co ₃ S ₄	Kobaltkies

Hauptfundstätten: Kongo (Katanga-Gebiet), Kanada (Ontario), UdSSR (Ural, Kaukasus), DDR (Erzgebirge), Schweden und Norwegen.



phE / Tab. 21.1.

Stahlgrau, sehr zäh und sehr hart, Härte = 5,5 (nach MOHS), ferromagnetisch, Reinelement.



- chE**
1. Co ist in oxydierenden Säuren leicht löslich.
 2. In nichtoxydierenden Säuren löst es sich langsam.
 3. Bei einfachen Verbindungen ist die Oxydationsstufe +2 am beständigsten, bei den komplexen Verbindungen hingegen die Oxydationsstufe +3 beständiger.

Vw Legierungsmetall, Katalysatorbestandteil (FISCHER-TROPSCH-Synthese), Isotop Kobalt-60 in Technik und Medizin, Kobaltbombe.

An *Qualitativ:* Phosphorsalzperle (blau); (auch mikrochemisch) als $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$, $\text{CoS}_2\text{O}_6 \cdot 2 (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ und als $\text{Co}(\text{NCS})_2 \cdot 2 (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Quantitativ: als Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und als Kobaltoxinat sowie mit α -Nitroso- β -naphthol gravimetrisch; elektrolytisch, komplexometrisch.

22.3.2. Verbindungen des Kobalts

Kobalt(II)-Verbindungen (d^7 -Konfiguration)

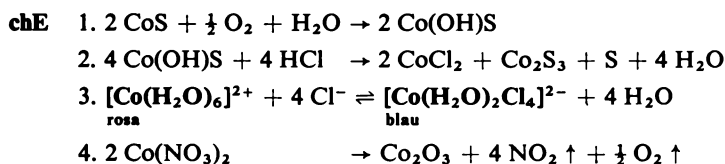
- Dst**
1. $\text{Co} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
 2. $\text{CoCl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow + 2 \text{NaCl}$
 3. $\text{Co}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{erhitzen}} \text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$
 4. $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CoS} + 2 \text{HCl}$
 5. $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

phE Tabelle 22.7. Eigenschaften einiger Kobalt(II)-Verbindungen

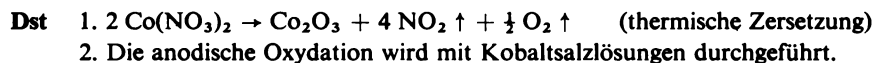
Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
CoO	5,68	1800	olivgrün	Pulver
Co(OH) ₂	3,597		rosa	kristallin

Tabelle 22.7. (Fortsetzung)

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^\circ\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
CoF_2	4,46	1200	rosa	kristallin
CoCl_2	3,367	740	blau	kristallin, Blättchen; sehr hygroskopisch
CoBr_2	4,849	687	grün	Pulver
CoJ_2	5,584	515	schwarz ockergelb	α -Form β -Form
CoCO_3	4,13		hellrot	Pulver, mikrokristallin
CoH_2	0,533		dunkelgrau	+ verd. Säure $\rightarrow \text{H}_2 \uparrow$
CoS	5,45	1100	schwarz	Niederschlag: polymorph

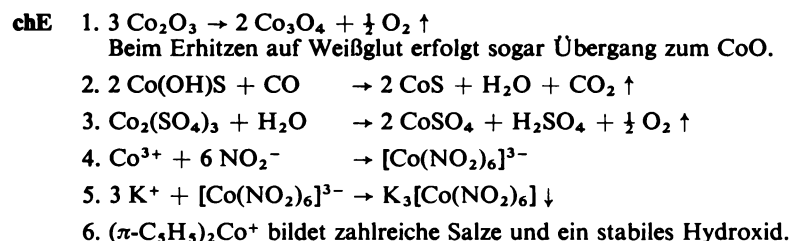


Kobalt(III)-Verbindungen (d^6 -Konfiguration)



phE Tabelle 22.8. Physikalische Eigenschaften einiger Kobalt(III)-Verbindungen

Formel	ρ in g cm^{-3}	Farbe	Bemerkungen
Co_2O_3	5,18	braunschwarz	Pulver, unl in H_2O
Co(OH)_3		braun	Lsl in H_2O bei $20^\circ\text{C} = 3,2 \cdot 10^{-4}\%$
CoF_3	3,89	hellbraun	Pulver; heftige Reaktion mit H_2O
Co_2S_3	4,897	grauschwarz	glänzend, kristallin



22.4. Nickel und seine Verbindungen

22.4.1. Nickel – Ni

Gs Nickel wurde 1751 von CRONSTEDT als neues Metall entdeckt. Bereits 2000 v. u. Z. waren in China Nickellegierungen bekannt. Als Kupfernickel wurden Erze bezeichnet, die nach dem Aussehen kupferhaltig schienen, aber bei der Verhüttung kein Kupfer ergaben.

Vk Die Mineralien sind meist an As, Sb und S gebunden.

Wichtigste Minerale

Nickelblende	NiS	Gelbnickelkies, Millerit, Haarkies
Rotnickelkies	NiAs	Nickelin
Weißnickelkies	NiAs ₂₋₃	Chloanthit
Arsenickelkies	NiAsS	Gersdorffit
Pentlandit	(Fe, Ni) ₉ S ₈	
Garnierit	(Ni, Mg) ₆ [(OH) ₈ (Si ₄ O ₁₀)]	

Hauptfundstätten: Kanada, UdSSR, Neukaledonien, USA, Norwegen und Griechenland.

Dst

- $1. \text{Ni}_3\text{S}_2 + 3\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{NiO} + 2 \text{SO}_2 \uparrow$
- $2. \text{NiO} + \text{C} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO} \uparrow$
- $3. \text{Ni} + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4$ (Raffination)

phE / Tab. 22.1.

Silberweiß, stark glänzend, zäh, Härte = 3,8 (nach MOHS), ferromagnetisch (bis 356 °C).

Isotope: 58 (67,8%), 60 (26,2%), 62 (3,66%), 61 (1,25%) und 64 (1,16%).

chE 1. In Verbindungen liegt Ni hauptsächlich zweiwertig (+2) vor.

2. Weitere Verbindungsmöglichkeiten:

Ni ⁰	K ₄ Ni(CN) ₄	Ni(CO) ₄		
Ni ^I	K ₄ [Ni ₂ (CN) ₆]			
Ni ^{III}	Ba ₂ Ni ₂ O ₅	NiOOH	K ₃ NiF ₆	
Ni ^{IV}	K ₂ NiF ₆	BaNiO ₃	NiO ₂	NaNiJO ₆

3. Verdünnte Säuren greifen Ni langsamer an als Eisen.

4. Durch konz. HNO₃ erfolgt Passivierung.

5. Ni löst sich leicht in verd. HNO₃.

Vw Legierungsbestandteil für Stahl (Erzeugung hochwertiger zäher und fester Stähle), zum Vernickeln; reines Ni zur Herstellung von Laboratoriumsgeräten (Tiegel, Tiegelzangen, Spatel), Reinstnickel in Rundfunkröhren (Oxidkathode).

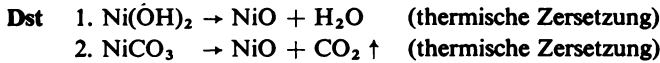
An *Qualitativ:* als NiS und (spezifisch) als Ni(C₄H₇O₂N₂)₂ (nach TSCHUGAJEW); mikrochemisch als Nickeldicyandiamidin, Nickelmolybdat, Nickeloxinat und als K₂PbNi(NO₂)₆.

Quantitativ: als Ni(C₄H₇O₂N₂)₂, NiO und als Nickeloxinat gravimetrisch; elektrolytisch, komplexometrisch.

22.4.2. Verbindungen des Nickels

Nickel(II)-Verbindungen (d⁸-Konfiguration)

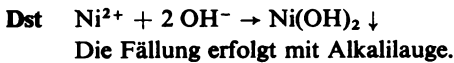
Nickel(II)-oxid – NiO



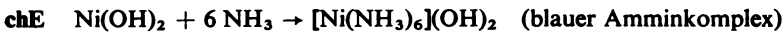
phE $\rho = 7,45 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1960 \text{ }^\circ\text{C}$
 Grün, kristallin, Halbleiter.



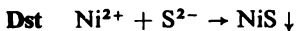
Nickel(II)-hydroxid – Ni(OH)₂



phE $\rho = 4,1 \text{ g cm}^{-3}$
 Hellgrüner voluminöser Niederschlag, grünes Kristallpulver.



Nickel(II)-sulfid – NiS



phE $\rho = 5,25 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 797 \text{ }^\circ\text{C}$

Millerit, künstlich dargestellt, entspricht dem γ -NiS und wandelt sich in β -NiS um. β -NiS ist unlöslich in kalten verd. Säuren.

Nickel(II)-chlorid – NiCl₂



phE $\rho = 3,55 \text{ g cm}^{-3}$
 $F. = 1030 \text{ }^\circ\text{C}$
 Lsl in H₂O bei 20 °C = 38%
 $Sbp. = >970 \text{ }^\circ\text{C}$
 Goldgelb, kristallin.

Vw Ausgangsprodukt zur Herstellung vieler Nickelverbindungen.

Nickel(II)-sulfat – NiSO₄



phE $\rho = 3,68 \text{ g cm}^{-3}$

Gelbgrün, kristallin.

$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ smaragdgrüne Kristalle (Nickelvitriol);

$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ blaugrün, kristallin.

Nickel(II)-cyanid – $\text{Ni}(\text{CN})_2$

Dst $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{CN}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{CN})_2 \downarrow$

phE Braungelbes Salz, frisch gefällt löslich in Alkalicyanidlösung.

chE $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2 \text{KCN} \rightarrow \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (goldgelb)

Durch HCl-Zusatz scheidet sich $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ab.

Ni(II)-Komplexe haben die Koordinationszahlen 4, 5 und 6.

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$

Leuchtend grün, kristallin, relativ luftbeständig, „Sandwich“-Struktur.

22.5. Platinmetalle und ihre Verbindungen

22.5.1. Platinmetalle – Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt

Gs

Element	Entdecker	Entdeckungsjahr
Ruthenium	CLAUS	1845
Rhodium	WOLLASTON	1803
Palladium	WOLLASTON	1803
Osmium	TENNANT	1804
Iridium	TENNANT	1804
Platin	WATSON	1750

Tabelle 22.9. Entdeckung der Platinmetalle

Vk Sie kommen fast immer miteinander vergesellschaftet vor.

Primäre Lagerstätten sind Eisen-, Chrom-, Nickel- und Kupfererze mit geringem Gehalt an Platinmetallen, *sekundäre Lagerstätten* Ablagerungen angereicherter Platinmetalle zu meist durch fließende Gewässer (Schwemmprozeß).

Wichtigste Minerale

Iridosmium	Ir–Os-Legierung	Osmiridium
Platiniridium	Pt–Ir-Legierung	
Auroosmirid	Au–Os–Ir-Legierung	
Sperryolith	PtAs_2	Platinarsenid
Braggit	(Pt, Pd, Ni)S	
Laurit	RuS_2	osmiumhaltig

Hauptfundstätten: UdSSR (Ural), Kanada (Sudbury), Mittelamerika (Kolumbien) und Südafrika.

- Dst**
1. Die Metalle werden durch Schlämmen angereichert.
 2. Durch das Auskochen mit Königswasser bleibt Os als unlöslicher Rückstand zurück.
 3. Aus der Lösung werden Fe, Cu, Ir, Rh und Pd ausgefällt.

4. In der Lösung verbleiben noch Pt und z. T. Pd. Durch Eindampfen zur Trockne und Glühen des Rückstandes werden sie gewonnen.
5. Die Reinigung des Pt erfolgt über $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.
6. Os wird mit Zn verschmolzen und die Legierung mit Salzsäure behandelt. Os und Ir bleiben als feines Pulver zurück.
7. Beim Erhitzen an der Luft verflüchtigt sich Os als OsO_4 . Die Darstellung gehört zu der schwierigsten Aufgaben der präparativen Chemie.

phE / Tab. 22.1.

Name	Farbe	Kristall	Härte (MOHS)	Bemerkungen	Tabelle 22.10 Physikalische Eigenschaften der Platinmetalle
Ruthenium	grau-silberweiß	hexagonal	6,5	sehr spröde	
Rhodium	weiß-grau	regulär	6		
Palladium	silbrig	kubisch		zäher als Pt	
Osmium	blaugrau		7,5	spröde	
Iridium	silberweiß		6,5	spröde	
Platin	grauweiß	kubisch	4 ... 5		

Tabelle 22.11. Isotope der Platinmetalle

Metall	Isotope (Anteil in %)
Ruthenium	102 (31,52), 104 (18,67), 101 (17,01), 99 (12,70), 100 (12,69), 96 (5,50), 98 (1,91)
Rhodium	Reinelement
Palladium	106 (27,33), 108 (26,71), 105 (22,23), 110 (11,81), 104 (10,97), 102 (0,96)
Osmium	192 (41), 190 (26), 189 (16,14), 188 (13,27), 187 (1,64), 186 (1,59), 184 (0,018)
Iridium	193 (61,5), 191 (38,5)
Platin	195 (33,8), 194 (32,9), 196 (25,2), 198 (7,19), 192 (0,78), 190 (0,0127)

- chE
1. Pd löst sich in konz. HNO_3 .
 2. Os und Pt lösen sich in Königswasser (auch Pd).
 3. Rh, Ir und Ru lösen sich nicht in diesen Reagenzien.
 4. Os und Ru bilden flüchtige Oxide (bei feinverteiltem Zustand und Erwärmung).
 5. Einwirkung einer Schmelze von KHSO_4 :
 - a) Os und Pd werden gelöst;
 - b) Rh geht in gelbes lösliches $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ über;
 - c) Ir bildet unlösliches Ir_2O_3 ;
 - d) Pt wird ebenfalls langsam gelöst.
 6. Einwirkung von O_2 :
 - a) Os und Ru haben die Neigung, Tetroxide zu bilden – OsO_4 und RuO_4 (über RuO_2);
 - b) Rh und Ir verbinden sich in der Hitze zu Rh_2O_3 und IrO_2 ;
 - c) Pd und Pt verbinden sich und zerfallen bei höherer Temperatur wieder vollständig PdO und PtO ;
 - d) Rh, Ir, Pd und Pt vermögen O_2 in ihren Schmelzen zu lösen, Pt kann z. B. das Hundertfache seines Volumens aufnehmen (beim Abkühlen – Spratzen, wie beim Ag).

7. Einwirkung von Halogenen:

- a) F_2 und Cl_2 reagieren mit allen Platinmetallen bei erhöhter Temperatur;
- b) mit Br_2 und J_2 – wenn überhaupt – nur sehr langsame Reaktion;
- c) bei den Halogeniden zeigt sich starke Komplexbildungstendenz (Koordinationszahl 6).

8. Einwirkung oxydierender Schmelzen – KOH oder K_2CO_3 mit KNO_3 oder $KClO_3$:

- a) Auf Pd wirken sie nicht ein;
- b) Ru \rightarrow K_2RuO_4 – Kaliumruthenat(VI);
- c) Os \rightarrow K_2OsO_4 – Kaliumosmat(VI) – beim Ansäuern Disproportionierung zu OsO_4 und OsO_2 ;
- d) Ir \rightarrow K_2IrO_4 – Kaliumiridat(VI);
- e) Rh \rightarrow RhO_2 ;
- f) Pt wird stark angegriffen (Komplexbildungstendenz), auch von Alkalicyanid- und Alkalisulfidschmelzen.

9. Wirkung als Hydrierungskatalysatoren in feinverteilter Form:

- a) Absorption erheblicher Mengen H_2 – Pd kann z. B. im kolloidalen Zustand das 300fache seines Volumens an H_2 aufnehmen;
- b) bei erhöhter Temperatur sind Pd und Pt wasserstoffdurchlässig;
- c) die Aktivität wächst mit der Oberfläche;
- d) durch Reduktion des Metalls und Niederschlagen auf Asbest entsteht Platinasbest, durch Zersetzung von $(NH_4)_2[PtCl_6]$ Platinschwamm, Platinschwarz oder Platinmohr.

Vw Pt: wichtigstes Platinmetall; Laboratoriumsgeräte (Tiegel, Spatel, Elektroden, Schalen), zahnärztliche Instrumente, Schmuckgegenstände, Katalysatoren, zum Tönen von Photographien.

Pd und Ir: Legierungsmetalle mit Ag oder Pt, Pt/Rh-Legierungen (für Katalysatoren).

Os und Ru: Katalysatoren (gelegentlich), Glühlampenmaterial (früher).

An *Qualitativ*: (auch mikrochemisch) als $[(C_6H_5)_4P]_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$, $Tl_2[PdCl_4]$, $K_2OsO_4 \cdot 2 H_2O$, $K_2[OsCl_6]$, $Rb_2[OsCl_6]$, $K_2[IrCl_6]$, $(NH_4)_2[IrCl_6]$, $Cs_2[RuCl_6]$ und als $Cs_3[RhCl_6]$.

Quantitativ: als Pt und als PtS_2 gravimetrisch; elektrolytisch. Ebenso werden Pd, Ru und Os bestimmt.

22.5.2. Verbindungen der Platinmetalle

Oxide der Platinmetalle

- Dst**
1. $Os + 2 O_2 \rightarrow OsO_4$
 2. a) $Ru + O_2 \rightarrow RuO_2$
b) $RuO_2 + O_2 \xrightarrow{(> 600\text{ }^\circ C)} RuO_4$
 3. $4 Rh + 3 O_2 \rightarrow 2 Rh_2O_3$
 4. $Ir + O_2 \rightarrow IrO_2$
 5. $2 Pt + O_2 \rightleftharpoons 2 PtO$
 6. PtO_2 ist nur über Verbindungen zugänglich.
 7. $2 Pd + O_2 \rightleftharpoons 2 PdO$

phE Tabelle 22.12. Physikalische Eigenschaften der Oxide der Platinmetalle

Formel	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Farbe	Bemerkungen
RuO ₂	6,97	955	schwarz-blau	glänzend, kristallin
RuO ₄	3,29	25	gelb, braun	Nadeln, Dämpfe giftig
Rh ₂ O		1127 ¹⁾	grau	Pulver, ul in Königswasser
RhO		1121 ¹⁾	dunkelgrau	Pulver, ul in Königswasser
Rh ₂ O ₃	8,20		dunkelgrau	kristallin, ul in Königswasser
PdO	8,70		schwarz	Pulver, ul in Königswasser
OsO ₂	11,37	650 ²⁾	braun	dicht, kristallin
OsO ₄	4,906	40,1	hellgelb	Nadeln
IrO ₂		> 1100	schwarz-blau	metallisch glänzend, kristallin
PtO	14,9	560 ¹⁾	schwarz	Pulver, ul in H ₂ O
PtO ₂	10,2	380 ¹⁾	blauschwarz	Pulver, ul in allen Mineralsäuren

¹⁾ Zp. ²⁾ F. unter Zersetzung

- chE**
- a) $\text{RuO}_4 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{RuO}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{RuO}_2\text{Cl}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{RuCl}_4 + \text{Cl}_2 \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{OsO}_4 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$
 Es bilden sich lockere Additionsverbindungen.
 - $\text{PdO} \xrightarrow{(875^\circ\text{C})} \text{Pd} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \uparrow$

Chloride der Platinmetalle

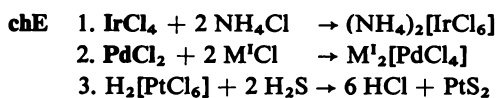
- Dst**
- $2 \text{Ru} + 3 \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{Rotglut}} 2 \text{RuCl}_3$
 - $\text{RuO}_4 + 8 \text{HCl} \rightarrow \text{RuCl}_4 + 2 \text{Cl}_2 \uparrow + 4 \text{H}_2\text{O}$ (wenig beständig)
 - $\text{Os} + 2 \text{Cl}_2 \xrightarrow{(650 \text{ bis } 700^\circ\text{C})} \text{OsCl}_4$
 - $2 \text{Os} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{OsCl}_3$ (bei stärkerer Erwärmung)
 - $2 \text{OsCl}_3 \xrightarrow{(500^\circ\text{C Vaku})} 2 \text{OsCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow$
 - $2 \text{Rh} + 3 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{RhCl}_3$
Bei 440 °C tritt wieder Zerfall in Metall und Chlor ein.
 - $\text{Pt} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{(> 250^\circ\text{C})} \text{PtCl}_2$
 - $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \xrightarrow{(\text{Cl}_2\text{-Strom, } 300^\circ\text{C})} \text{PtCl}_4$

phE Tabelle 22.13. Physikalische Eigenschaften der Chloride der Platinmetalle

Formel	ρ in g cm ⁻³	F. in °C	Farbe	Bemerkungen
RuCl ₃	3,11		schwarz	Blättchen, glänzend
RhCl ₃			braunrot, ziegelrot	Pulver, ul in Königswasser
PdCl ₂	4,0	678	rot	kristallin, hygroskopisch
OsCl ₄			schwarz	metallisch glänzend

Tabelle 22.13 (Fortsetzung)

Formel	ρ in g cm^{-3}	$F.$ in $^{\circ}\text{C}$	Farbe	Bemerkungen
IrCl	10,18		kupferrot	kristallin
IrCl_2			braun	kristallin
IrCl_3	5,30		dunkelgrün bis braun	bei 470°C flüchtig
PtCl_2	6,054		braungrün bis gelbgrün	Addition von 5 mol NH_3
PtCl_3	5,256		schwarzgrün	Pulver
PtCl_4	4,303		rot bis dunkelbraun	Pulver, hygroskopisch, Addition von 6 mol NH_3



$[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ – Nitridotrioxoosmat(VI)-Ion

Erstes Beispiel einer Übergangsmetallkomplexverbindung, die über Mehrfachbindung Stickstoff als Ligand enthält (analoge Ionen auch bei Mo und Re bekannt).

Organische Chemie



1.	Definition	247	7.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	283
2.	Alkane	248	8.	Alkohole und Phenole	294
2.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	248	8.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	294
2.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	249	8.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	296
3.	Cycloalkane	252	9.	Äther	306
3.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	252	9.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	306
3.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	254	9.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	307
4.	Alkene	259	10.	Organische Verbindungen mit Phosphor, Arsen und Magnesium	309
4.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	259	10.1.	Phosphororganische Verbindungen	309
4.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	260	10.1.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	309
5.	Alkine	268	10.1.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	310
5.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	268	10.2.	Arsenorganische Verbindungen	312
5.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	268	10.3.	Magnesiumorganische Verbindungen	313
6.	Arene	272	11.	Aldehyde und Ketone	315
6.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	272	11.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	315
6.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	274	11.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	317
7.	Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe	281	12.	Kohlenhydrate	334
7.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	281	12.1.	Monosaccharide.....	334

12.1.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	334	15.2.7.	Nitrile und Isonitrile	418
12.1.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	336	15.2.8.	Cyansäure- und Isocyansäure- ester	421
12.2.	Ascorbinsäure (Vitamin C) ...	344	15.2.9.	Thio- und Isothiocyansäure- ester	423
12.3.	Oligosaccharide	345	15.2.10.	Weitere Stickstoffverbindungen	425
12.3.1.	Disaccharide	345	16.	Aminosäuren, Peptide und Proteine	427
12.3.2.	Trisaccharide	347	16.1.	Aminosäuren	427
12.4.	Polysaccharide	347	16.1.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	427
13.	Carbonsäuren und Derivate ...	348	16.1.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	428
13.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	348	16.2.	Peptide	436
13.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	354	16.2.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	436
14.	Schwefelverbindungen	376	16.2.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	437
14.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	376	16.3.	Proteine, Enzyme, DNS	442
14.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	377	17.	Heterocyclische Kohlen- wasserstoffe	445
15.	Stickstoffverbindungen	387	17.1.	Übersicht und Nomenklatur ..	445
15.1.	Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen	387	17.2.	3-Ring-Verbindungen	446
15.2.	Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität	392	17.3.	4-Ring-Verbindungen	449
15.2.1.	Nitroverbindungen	392	17.4.	5-Ring-Verbindungen (π -Überschuß-Heterocyclen) ..	451
15.2.2.	Oxime, Hydroxylaminderivate und Nitrosoverbindungen	397	17.5.	6-Ring-Verbindungen (π -Mangel-Heterocyclen)	460
15.2.3.	Amine	401	17.6.	Einige Naturstoffe mit heterocyclischen Ringen	473
15.2.4.	Hydrazinderivate	409			
15.2.5.	Azo- und Diazoverbindungen .	410			
15.2.6.	Azide	416			

1. Definition

BERZELIUS prägte 1807 erstmalig den Begriff „*Organische Chemie*“ und verglich den pflanzlichen und tierischen Organismus mit einer chemischen Werkstatt. Nur die Natur sollte organische Verbindungen aufbauen können. WÖHLER widerlegte mit der Synthese der Oxalsäure (1824) und des Harnstoffs (1828) aus anorganischem Material diese These. Von GMELIN, KOLBE, KEKULÉ u. a. wurde die organische Chemie in der Mitte des 19. Jahrhunderts als die „*Lehre von der Chemie des Kohlenstoffs*“ definiert.

Isolierung und Reinigung organischer Verbindungen

Methoden: Kristallisation, Destillation, Sublimation, Extraktion, Gegenstromverteilung, Zonenschmelzen, chromatographische Verfahren (Säulen-, Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie), Elektrophorese und Ionenaustausch.

Charakterisierung organischer Verbindungen und Untersuchungsverfahren

Qualitative und quantitative Elementaranalyse, Molmasse, Dampfdichte, isotherme Destillation, Massenspektrometrie u. a. Weiterhin müssen von organischen Verbindungen ermittelt werden: *l*sl., Dampfdruck, Kristallform, ρ , *F*., *K*p., *D* und andere Parameter.

Spektroskopische Methoden

1. Mikrowellenspektren [St 239].
2. Infrarotspektren [St 255]

Tabelle 1.1. Absorptionsbanden der wichtigsten funktionellen Gruppen [nach Om 96]

Lage der Bande in cm^{-1}	Schwingungstyp	Gruppe
3700 ... 3300	N—H-Valenz	Amine, Amide
3700 ... 3300	O—H-Valenz	Alkohole, Phenole
3305	$\equiv\text{C—H}$ -Valenz	monosubstituierte Alkine
3100 ... 3000	$=\text{C—H}$ -Valenz	Alkene, Arene
3000 ... 2700	$-\text{C—H}$ -Valenz	Alkane
2600 ... 2550	$-\text{S—H}$ -Valenz	Mercaptane, Thiophenole
2300 ... 2100	$-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$	Alkine, Nitrile
1820 ... 1600	$-\text{C}=\text{O}$ -Valenz	Carbonylverbindungen
1680 ... 1500	$-\text{C}=\text{C}$ -Valenz	Arene, Alkene
1680 ... 1630	$-\text{C}=\text{N}$ -Valenz	Azomethine
1518	$-\text{NO}_2$ -Valenz	aromatische Nitroverbindungen
1470 ... 570	$=\text{C—H}$ -Deformation	Arene, Alkene
1360 ... 1030	$-\text{C—N}$ -Valenz	Amine, Amide
1290 ... 1050	$-\text{C—O}$ -Valenz	Ester, Lactone, Äther, Alkohole
1335 ... 1310	SO_2 -Valenz	Sulfoverbindungen
1200 ... 600	$-\text{C—C}$ -Valenz	Alkane, Arene, Alkene, Cycloalkane
780 ... 500	$-\text{C—Hal}$ -Valenz	Aryl- und Alkylhalogenide
705 ... 500	$-\text{C—S}$ -Valenz	Mercaptane, Thioäther

3. UV/Vis-Spektroskopie

Zur Charakterisierung von chromophoren Gruppen:

$\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{N}=\text{O}$ u. a.

NMR-Spektroskopie (\neq PCh)

Wichtig ist die Protonenresonanz. Dabei wird die Verschiebung der Signale der Protonen einer Verbindung gegenüber einer Bezugssubstanz, z. B. Tetramethylsilan (*TMS*), als Standard angegeben. *TMS* hat den δ -Wert = 0. Die meisten Verbindungen zeigen Werte zwischen 0 und 10.

Gruppe	δ -Wert in ppm bei 60 MHz	Gruppe	δ -Wert in ppm bei 60 MHz	Tabelle 1.2 δ -Werte einiger Gruppen
$(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$	0	H-C-	9,7	
$\text{CH}_3\text{-C}$ 	0,9	O \parallel		
$\text{-CH}_2\text{-}$	1,3	o-Nitrophenol	} O-H	10,0
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv$	1,7	m-Nitrophenol		8,0
$\text{H-C}\equiv$	2,4	p-Nitrophenol		8,8
$\text{CH}_2=\text{C}$ 	4,7			
	7,3			

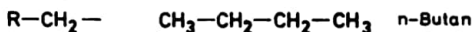
2. Alkane

2.1. Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen

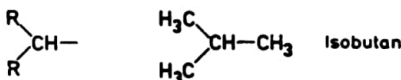
Bez Alkane, Paraffinkohlenwasserstoffe, Paraffine, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Homologe Reihe mit der allgemeinen Formel: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Etg Unverzweigte Alkane:

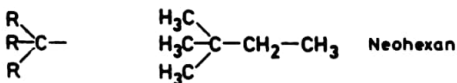
n-Alkane



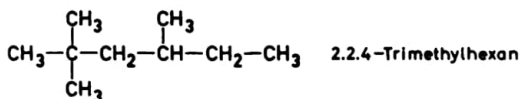
iso-Alkane



neo-Alkane



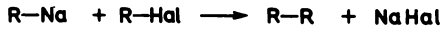
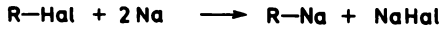
Die längste fortlaufende Kette der C-Atome ist die Basis für die Benennung des Alkans. Nach Durchnummerierung werden die Verzweigungen an den entsprechenden Atomen durch Zahlen angegeben:



Vk Erdgas, Erdöl, Erdwachs.

2.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst 1. WURTZ-Synthese:

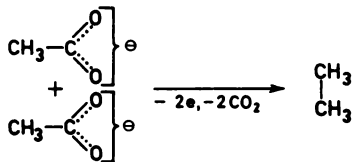


Sie dient zur Konstitutionsaufklärung von Alkanen.

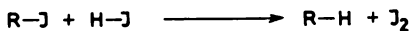
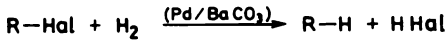
2. Reaktion mit metallorganischen Verbindungen (↗ OCh 9.):



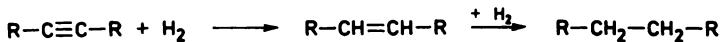
3. Elektrolyse von Salzen der Fettsäuren (Kolbe-Reaktion):



4. Reduktion von Alkylhalogeniden:



5. Hydrierung von Alkenen und Alkinen (↗ OCh 4.2. u. 5.2.)



phE Tabelle 2.1. Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Alkane

Alkan	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
Methan	CH ₄	-182,5	-161,4	0,415/-164 °C
Äthan	CH ₃ -CH ₃	-183,2	- 88,6	0,546/-88 °C
n-Propan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	-189,9	- 42,2	0,585/-44 °C
n-Butan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-138,3	- 0,5	0,600
Isobutan	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₃	-159,4	- 11,7	
n-Pentan	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	-129,7	+ 36,0	0,631/26 °C
Isopentan	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃	-159,9	+ 27,8	0,62/20 °C
Neopentan	(CH ₃) ₄ C	- 19,8	+ 9,4	0,591
n-Hexan	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	- 94,3	+ 68,7	0,659
Isohexan	(CH ₃) ₂ -CH-(CH ₂) ₂ -CH ₃	-153,7	+ 60,27	0,654
n-Decan	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	- 29,7	+174	0,730
n-Tetradecan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	+ 5,5	+252,5	0,762
n-Hexadecan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	+ 18,2	+270	0,773
n-Eikosan	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	+ 36,5	+205/15 mm	0,778/37 °C

IR-Spektren C—H-Streckschwingung: 3000 bis 2850 cm^{-1}
 CH₃- und CH₂-Gruppen: 1470 bis 1400 cm^{-1}

UV-Spektren breites Gebiet zwischen 125 und 140 nm
 (C—C- und C—H-Bindungen)

NMR-Spektren charakteristische Signale, aber schwer zu deuten:
 CH₃-Gruppen 0,9 ppm
 CH₂-Gruppen 1,25 ppm

MS-Spektrum „Peaks“, die sich um $MZ = 14$ (CH₂) voneinander unterscheiden.

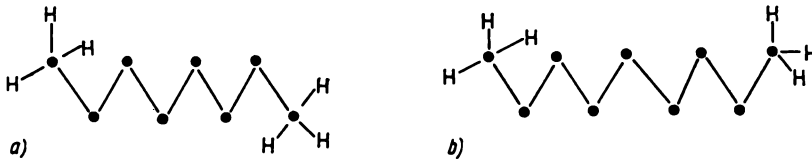


Bild 2.1. Anordnung der CH₃- und CH₂-Gruppen in Alkanen

a) n-Octan, gerade Anzahl C-Atome b) n-Nonan, ungerade Anzahl C-Atome

Im n-Octan stehen die endständigen CH₃-Gruppen in „*trans*“-Lage weit entfernt und beeinflussen sich wenig, im n-Nonan sind sie „*cis*-ständig“ (stärkere gegenseitige Beeinflussung). Deshalb hat n-Nonan den tieferen *K_p*-Wert.

Konformation der Alkane

Die freie Drehbarkeit der beiden sp^3 -hybridisierten C-Atome im Äthan wird durch die 6 H-Atome in geringem Maße behindert. Es gibt unzählige Konformere oder Rotamere, weil beide CH₃-Gruppen jeden Winkel zueinander einnehmen können.

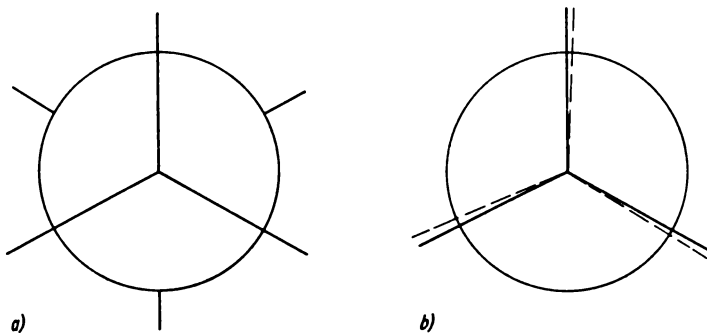


Bild 2.2. Konformere des Äthans (NEWMAN-Projektion)

a) „*staggered form*“ b) „*eclipsed form*“

Die „*staggered form*“ (H-Atome stehen auf Lücke) stellt die stabilere Form dar, da hier die geringste Beeinflussung der H-Atome vorhanden ist. Bei der Form Bild 2.2 b stehen die H-Atome der CH₃-Gruppen hintereinander. Der Energieberg beträgt beim Äthan 3 kcal mol^{-1} .

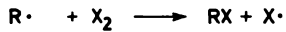
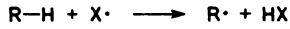
chE Radikalische Substitution

1. Startreaktion (Bildung des Radikals):

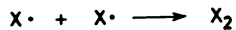
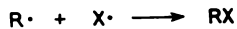
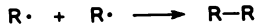


Diese Reaktion wird thermisch, photolytisch, radiolytisch oder durch Redoxprozesse eingeleitet.

2. Kettenreaktion:



3. Abbruchreaktionen:



Aus dem Energiediagramm (Bild 2.3) ist ersichtlich, daß ein sehr energiereicher Übergangszustand in Form der Verbindung $R\cdots H\cdots X$ entsteht, die sofort in die stabileren Produkte $R\cdot$ und HX zerfällt.

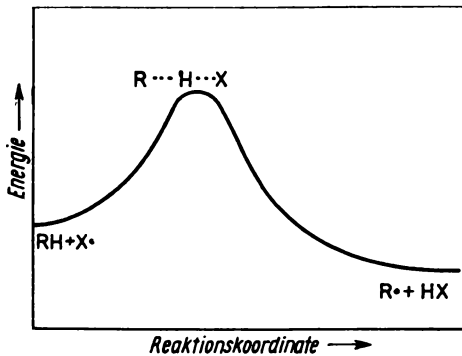
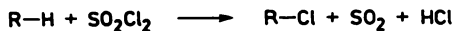


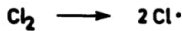
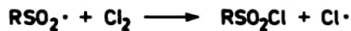
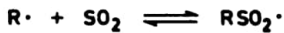
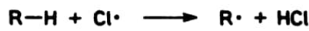
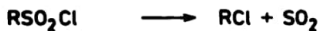
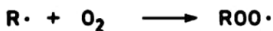
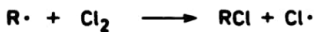
Bild 2.3. Energiediagramm einer radikalischen Substitution

Radikalische Halogenierung: UV-Licht (70 kcal mol^{-1}) reicht aus, um Chlor- (58 kcal mol^{-1}) oder Bromradikalbildung (46 kcal mol^{-1}) aus den Molekülen einzuleiten.

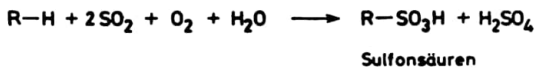
Bei der Methanchlorierung entstehen CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und CCl_4 . Fluor reagiert unter C—C-Bruch, Brom ist reaktionsträger, und Jod zeigt sich unter diesen Bedingungen als nicht reaktionsfähig.

Radikalische Chlorierung mit SO_2Cl_2 :

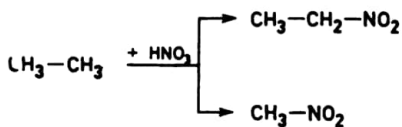
Start durch UV-Licht oder Peroxide, dann Ablauf einer Kettenreaktion.

Sulfochlorierung (REED)**1. Startreaktion:****2. Kettenreaktion:****3. Abbruchreaktion:****Nebenreaktionen:**

Phosgen (Cl—CO—Cl) oder Oxalychlorid (Cl—CO—CO—Cl) ergeben Carbonsäuren. Bei höheren Alkanen entstehen mehrere Monohalogenverbindungen. (Die Reaktivitäten von C—H-Bindungen primärer, sekundärer und tertiärer C-Atome bei 300 °C verhalten sich wie 1 : 3 : 3 : 4, 4.) Brom reagiert bevorzugt mit C—H-Bindungen von tertiären C-Atomen.

Sulfoxydation:**Nitrierung**

Die Dampfphasennitrierung mit HNO_3 (besser mit N_2O_4) bei 420 °C ergibt außer dem Nitroalkan eine oxydative Spaltung der C—C-Bindung:

**3. Cycloalkane****3.1. Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen**

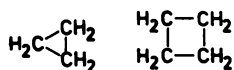
Bez Cycloalkane, Alicyclen, Cycloparaffine.

Verbindungen, in denen das C-Gerüst ringförmig verknüpft ist. Der Name wird (bei monocyclischen Verbindungen) durch Vorsetzen der Silbe „*cyclo*“ vor den Stammkohlenwasser-

stoff (Alkan) gebildet. Bei polycyclischen Substanzen werden die Silben „*bicyclo*“, „*tricyclo*“ usw. verwendet.

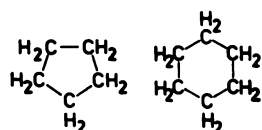
Etg Nach H. C. BROWN:

1. kleine Ringe – 3 und 4 CH₂-Gruppen



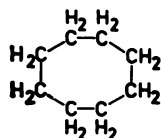
Cyclopropan Cyclobutan

2. gewöhnliche Ringe – 5 bis 7 CH₂-Gruppen



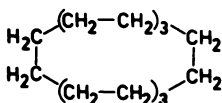
Cyclopentan Cyclohexan

3. mittlere Ringe – 8 bis 12 CH₂-Gruppen



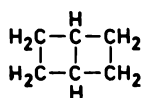
Cyclooctan

4. große Ringe – 13 und mehr CH₂-Gruppen

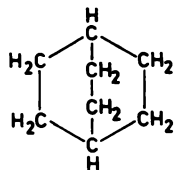


Cyclohexadecan

5. bicyclische Verbindungen – 2 Cyclen im Molekül

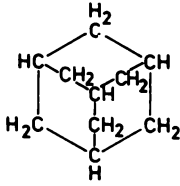


Bicyclo-[2.2.0]-hexan



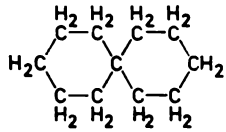
Bicyclo-[2.2.2]-octan

6. tricyclische Verbindungen – 3 Cyclen im Molekül



Adamantan

7. Spirane – Verknüpfung von Cyclen über ein C-Atom



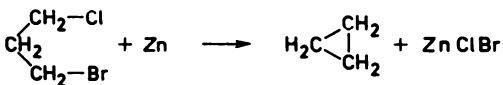
Spiro-[5.5]-undecan

Vk Cyclopropan im Erdgas; Cyclopentan, -hexan und -heptan im Erdöl.

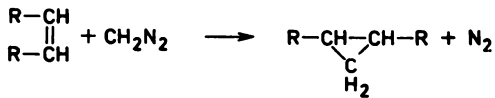
3.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst Cyclopropan

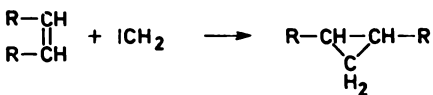
1. 1-Chlor-3-brom-propan und Zn:



2. Alkene und Diazomethan:

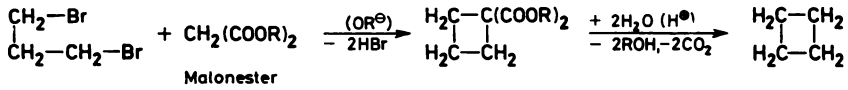


3. Alkene und Carbene:

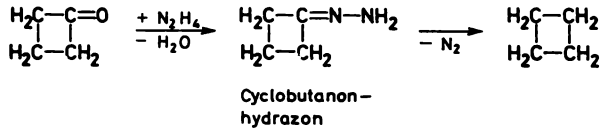


Cyclobutan

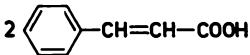
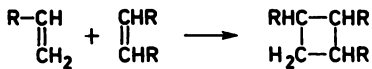
1. 1.3-Dibrompropan und Malonester:



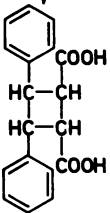
2. Reduktion von Cyclobutanon:



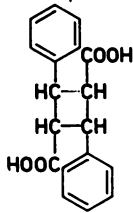
3. Dimerisierung oder Cycloaddition von Alkenen:



Zimtsäure $\xrightarrow{h\nu}$



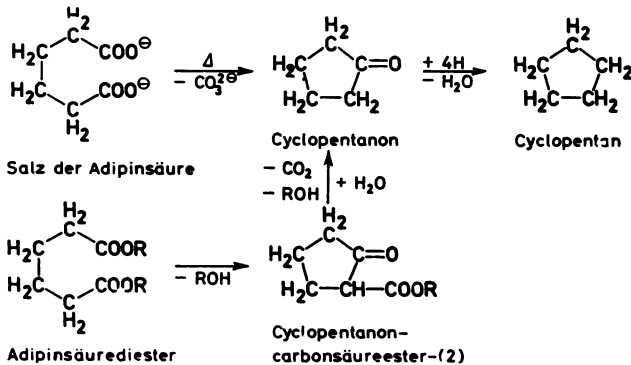
Truxinsäure



Truxillsäure

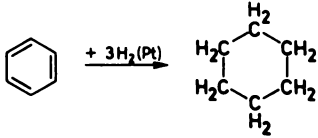
Cyclopentan

Reduktion von Cyclopentanon:

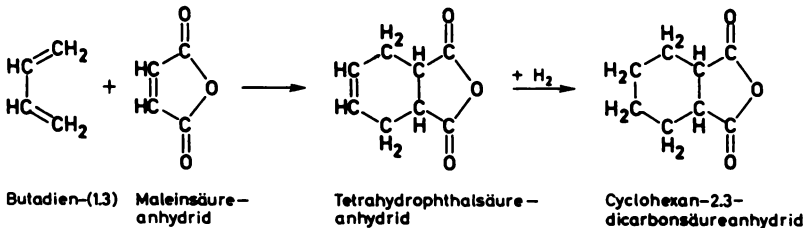


Cyclohexan

1. Hydrierung von Benzol:



2. Diels-Alder-Reaktion (↗ OCh 5.):



phE

Cycloalkan	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Cyclopropan	-127	- 33	0,720/-79 °C
Cyclobutan	- 90	+ 11	0,700
Cyclopentan	- 93,8	+ 49,3	0,745
Cyclohexan	+ 6,6	+ 80,8	0,778
Cycloheptan	- 12	+119	0,809
Bicyclo-[2.2.2]-octan	+175	-	-
Spiro-[4.5]-decan	-	+184	0,880

Tabelle 3.1
Physikalische
Eigenschaften
der wichtigsten
Cycloalkane

Spektren (IR, UV, NMR): den Alkanen fast gleich.

St Baeyersche Spannungstheorie (1885)

3- und 4-Ringsysteme haben Ringspannung (Cyclopropan: 27,6 kcal mol⁻¹; Cyclobutan: 26,4 kcal mol⁻¹; Cyclopentan: 6,5 kcal mol⁻¹ und Cyclohexan: Null). Die Ringspannung steigt bei mittleren Ringen etwas an, erreicht aber nicht wieder den Wert des Cyclopropan. Cyclopentan und -hexan sind spannungsfrei (nichtebener Bau). Mittlere Ringe unterscheiden sich in ihrer Reaktivität nicht von den 5- und 6-Ringverbindungen (SACHSE-MOHR-Theorie).

Konformation

Cyclopropan

Die Überlappung führt zu gebogenen Bindungen (*Bananen-Bindung*). Atomverbindungslinien und Achsen der größten Elektronendichte fallen nicht zusammen.

Reaktivität: ähnlich den Alkenen.

Cyclobutan

Ein eben gebautes Molekül würde zu einem ekliptischen Konformer führen (energetisch ungünstig). Das Molekül ist geknickt und erreicht die „*staggered form*“ auf Kosten der Nichtplanarität (Bild 3.1).

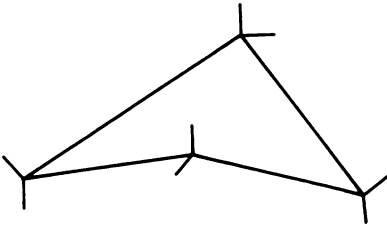


Bild 3.1. Cyclobutan

Reaktivität: ähnlich den Alkanen.

Cyclopentan

Bei ebener Anordnung wären alle H-Atome ekliptisch angeordnet. Jedes C-Atom kann außerhalb der durch die 4 anderen C-Atome gebildeten Ebene stehen (*Briefumschlagform*), oder von 2-C-Atomen befindet sich eines oberhalb und das andere unterhalb der Ebene, die durch 3-C-Atome gebildet wird (*Twistform*). Welche Konformation energetisch am günstigsten ist, hängt von den Substituenten ab.

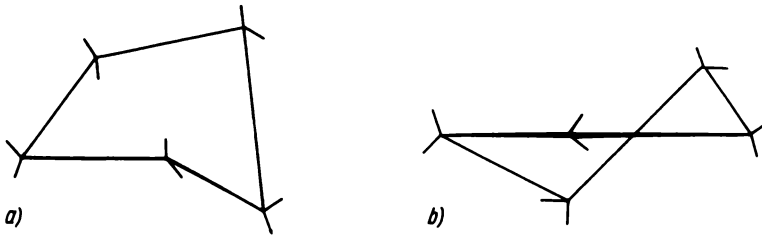


Bild 3.2. Cyclopentan

a) Briefumschlagform

b) Twistform

Cyclohexan

Die *Sesselform* ist begünstigt, weil alle H-Atome gestaffelt stehen (6 haben axiale, 6 äquatoriale Lage). Nach Überwindung der Energieschwelle von 10 kcal mol^{-1} entsteht nicht die *Wannenform*, sondern die um $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ günstigere *Twistform*.

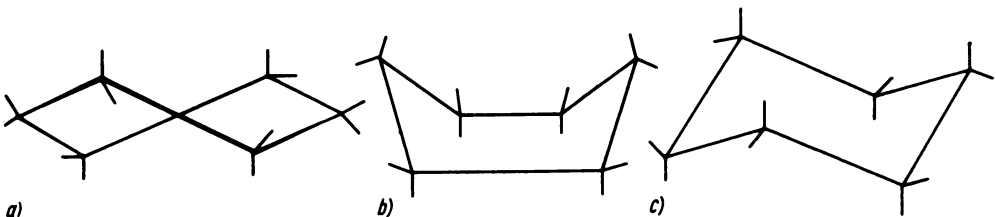


Bild 3.3. Cyclohexan

a) Twistform

b) Wannenform

c) Sesselform

Die *Sesselform* liegt bei Zimmertemperatur in 2 Konformeren vor, die durch Umklappen ineinander übergehen. Dabei gehen axiale Bindungen in äquatoriale und umgekehrt über.

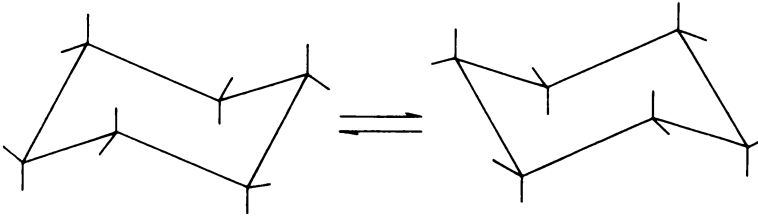


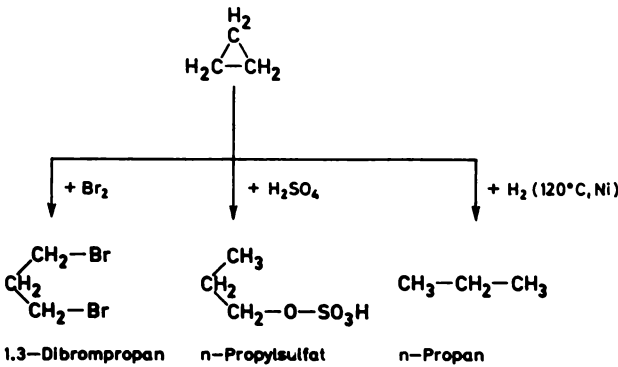
Bild 3.4. Cyclohexan, *a*- und *e*-Form

Beim Cyclohexan kann man die axialen und äquatorialen H-Atome nicht unterscheiden. Voluminöse Gruppen (tertiäre Butylgruppe) bevorzugen die äquatoriale Lage, um einer sterischen Beeinflussung durch die Protonen des Ringes zu entgehen (**Pitzer-Spannung**).

Bei 1,2-disubstituierten Verbindungen tritt *cis-trans*-Isomerie auf. Dabei stellt die *trans*-Lage im allgemeinen die stabilere dar.

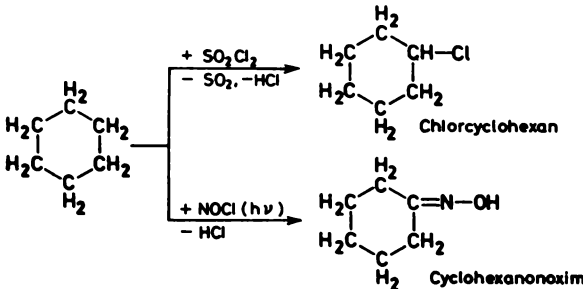
Die Konformationsanalyse der mittleren Ringe ist komplizierter (**Pitzer- und Stoll-Spannung** usw.).

chE Cyclopropan ähnelt in seinen Reaktionen dem Äthylen (s. OCh 3.2.). Charakteristisch sind Additionsreaktionen unter Öffnung des 3-Ringes:



Cyclobutan läßt sich nur bei 200 °C zu n-Butan hydrieren, während die anderen Reaktionen nicht eintreten. 5- und höhere Ringe lassen sich im allgemeinen nur unter drastischen Bedingungen öffnen (oxydative Verfahren).

Alle Cycloalkane geben die gleichen Reaktionen wie die Alkane (radikalische Substitution):



Mit SO_2Cl_2 entsteht nach einem radikalischen Mechanismus (s. OCh 2.2.) Chlorcyclohexan, mit Nitrosylchlorid das Oxim des Cyclohexanons.

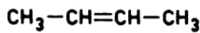
4. Alkene

4.1. Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen

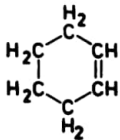
Bez Alkene, Olefine, ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Homologie Reihe mit der allgemeinen Formel: C_nH_{2n} .

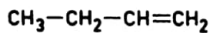
Der Name wird wie bei den Alkanen durch den Stammkohlenwasserstoff mit der längsten kontinuierlichen Kette gebildet, wobei die Endung „*en*“ die Bezeichnung abschließt.



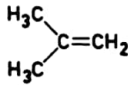
Buten-(2)



Cyclohexen



Buten-(1)



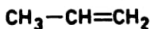
Isobuten

Etg Monoalkene: Sie enthalten nur 1 π -Bindung.

Polyalkene:

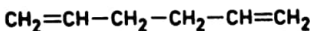
1. Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen,
2. Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen,
3. Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen.

Monoverbindung:



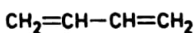
Propen

Dialken mit isolierten Doppelbindungen:



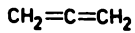
1,5-Hexadien oder Hexadien-(1.5)

Dialken mit konjugierten Doppelbindungen:



Butadien - (1.3)

Dialken mit kumulierten Doppelbindungen:



Allen

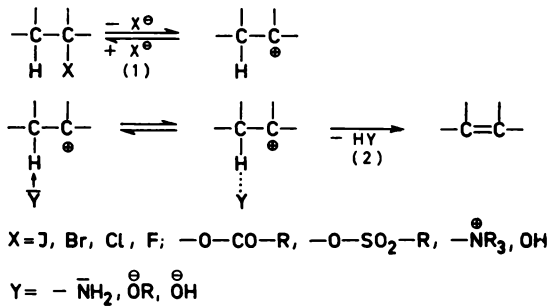
Wie bei den Alkanen gibt es ebenfalls noch verzweigte Alkene (*iso*- und *neo*-Verbindungen).

Vk Erdgas, Erdöl.

4.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

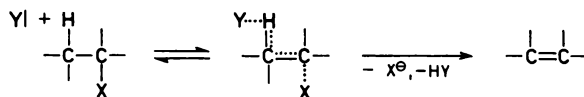
Dst Eliminierungsreaktionen (E-Reaktionen)

Monomolekulare Eliminierung (E 1-Reaktion):



Die E1-Reaktion stellt eine Konkurrenz zur S_N1-Reaktion (7 OCh 6.) dar, weil beide den gleichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (1) haben (bei X = OH vorher Protonisierung): **Bildung des Carbonium-Kations**. Im anschließenden Schritt (2) entfernt die Base im Kation unter Ausbildung der π-Bindung ein Proton, während sich bei der S_N1-Reaktion das Nucleophil mit seinem freien Elektronenpaar unter Ausbildung einer σ-Bindung in die Elektronenlücke schiebt. Die E1-Reaktion ist unabhängig vom Lösungsmittel und der Y-Konzentration.

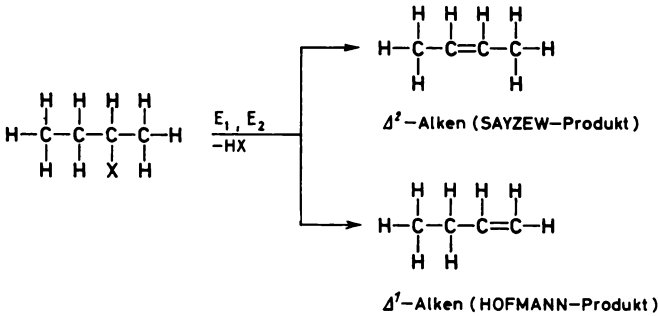
Bimolekulare Eliminierung (E2-Reaktion):



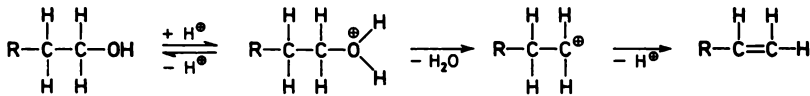
X und Y wie E1-Reaktion

Bei der E2-Reaktion bildet sich ein **Übergangszustand**, in dem Y bereits mit dem Proton in Wechselwirkung getreten ist, während X noch Verbindung zum C-Atom hat. Durch Ablösen des Protons zur stabilen Verbindung H—Y, unter gleichzeitiger Bildung von X[⊖], entsteht das Alken (*Synchronmechanismus*).

Bei höhermolekularen Verbindungen können sich mehrere Alkene durch E1- oder E2-Reaktion bilden (HOFMANN- und SAYZEW-Produkt). Das hängt meist von sterischen Faktoren ab.

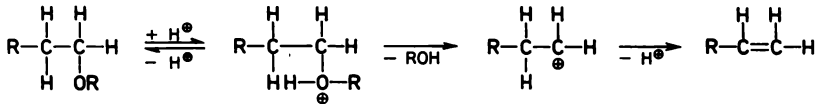


1. Dehydratisierung von Alkoholen:



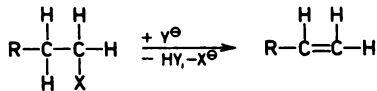
Diese Reaktion wird durch Protonen katalysiert.

2. Abspaltung von Alkohol aus Äthern:



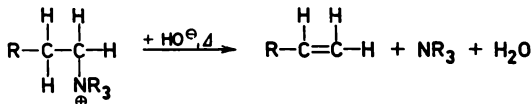
Die Reaktion wird durch Protonen katalysiert.

3. Dehydrohalogenierung, Desulfonierung, Detosylierung von Alkylhalogeniden (7 OCh 7.):

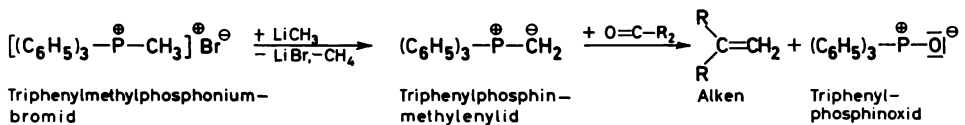


X=Halogen, Sulfat, Tosylat: $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$

4. Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumsalze:



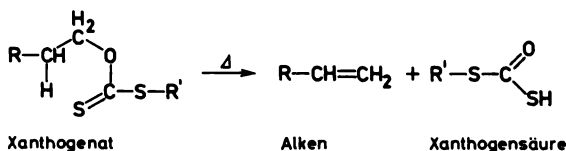
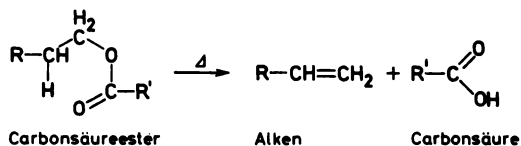
5. Wittig-Reaktion (7 OCh 10.2.5.):



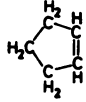

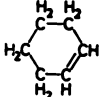
O=C₂: Keton, Aldehyd

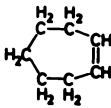
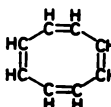
6. Thermische *cis*-Eliminierung (Om 270)

Pyrolyse von Carbonsäureestern oder Xanthogenaten (verläuft über einen cyclischen Übergangszustand):



phE Tabelle 4.1. Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Alkene

Alken	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Äthylen	CH ₂ =CH ₂	-169,4	-102	0,610
Propen	CH ₃ -CH=CH ₂	-185	- 47,7	0,610
Buten-(1)	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	-185,8	- 6,3	0,629
Buten-(2)- <i>cis</i>	CH ₃ -CH=CH-CH ₃	-139,3	- 3,7	0,635
Isobuten	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-140,7	- 6,6	0,626
Hexen-(1)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH ₂	-138	+ 63,5	0,674
Hepten-(1)	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH=CH ₂	-119	+ 93,1	0,697
Octen-(1)	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH=CH ₂	-104	+ 122,5	0,715
Styrol	C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	- 30,6	+ 146,2	0,907
1.1-Diphenyläthylen	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	+ 8,5	+ 277	1,020
Butadien-(1.3)	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	-108,9	- 4,4	0,650
Phenylbutadien-(1.3)	C ₆ H ₅ -CH=CH-CH=CH ₂	+ 4,5	+ 95/10 mm	0,928
Cyclopenten		-135	+ 45	0,776
Cyclopentadien		- 85	+ 41,5	0,804
Cyclohexen		-103	+ 82,9	0,810

Alken	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
Cyclohepten			+115	0,822
Cyclooctatetraen		- 4,68	+ 47/17 mm	0,920

IR-Spektren

Bei den Alkanen sind sie verschieden. Die Streckschwingung der π -Bindung ist abhängig von den Substituenten.

Buten-(1): 3100, 1420, 1000, 915 cm⁻¹ und 1620 bis 1680 cm⁻¹.

UV-Spektren

Sie sind wichtig bei konjugierten Systemen (>200 nm). Mit steigender Anzahl der π -Bindungen tritt Verschiebung nach größeren Wellenlängen auf. Bei 6 konjugierten Doppelbindungen erfolgt schon Absorption im sichtbaren Bereich.

Äthylen: 180 bis 200 nm



Methyläthylketon Methylvinylketon

277 nm ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) 324 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang)

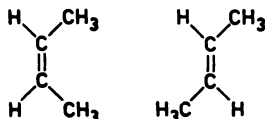
NMR-Spektren

Die Signale der Protonen von Alkenen liegen bei niedrigerem Feld als die der Alkane und Cycloalkane ($\delta = 3$ bis 6 ppm, relativ zu TSM). Die Lage der Signale hängt von der Art der Substituenten ab. In den Alkenen werden 3 von 4 Valenzelektronen des C für σ -Bindungen ($2s$, $2p_x$, $2p_y$) mit H- bzw. C-Atomen benötigt. Das p_z -Orbital ist hantelförmig und steht senkrecht auf der x, y-Ebene der σ -Bindung ($2p_z$).

Durch Überlappung der beiden p_z -Bahnen kommt es zur Ausbildung einer π -Bindung, die senkrecht zur C—C-Bindung orientiert ist. Die C-Atome haben eine sp^2 -Hybridisierung (trigonale Anordnung) und stehen im Zentrum eines gleichschenkligen Dreiecks (planare Anordnung), Bindungswinkel = 120 °C.

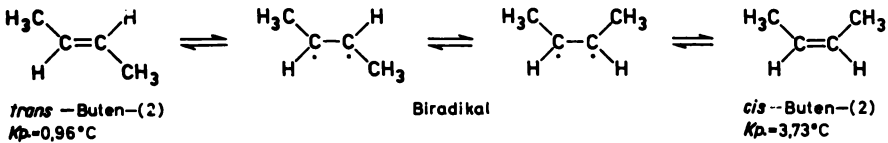
St Cis-trans-Isomerie

Die freie Drehbarkeit wird durch die π -Bindung gestört. Beim Buten-(2) ist eine Energie von 63 kcal mol⁻¹ zu überwinden. Deshalb gibt es 2 stabile Isomere (cis- und trans-Form):

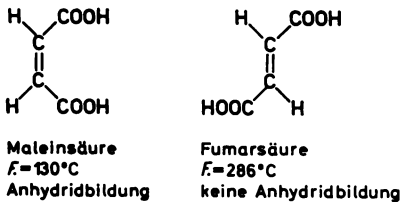


cis-Buten-(2) trans-Buten-(2)

Die *trans*-Form ist meist die stabilere (beim Buten-(2) keine Beeinflussung der beiden Methylgruppen). Beim Äthylen wird die Energiebarriere geringer, weil sich die Protonen weniger behindern. Man kann durch erhöhte Temperatur oder durch UV-Licht die *trans*- in die *cis*-Form überführen. Der Übergang verläuft über das Biradikal:

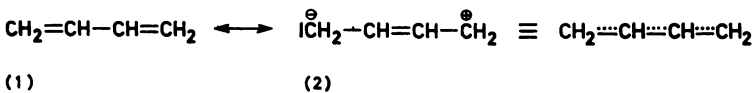


Die Größe der Umwandlungsenergie hängt von den Substituenten ab. Sie ist relativ hoch beim Maleinsäure-Fumarsäure-System.

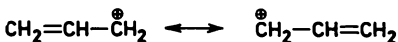
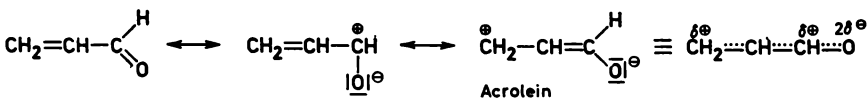


Bei Polyalkenen mit konjugierten π -Bindungen treten Wechselwirkungen der π -Elektronen auf. Es kommt zu einer Delokalisierung der π -Elektronen (Verteilung über alle an der Konjugation beteiligten C-Atome).

Grenzstrukturen sind Strukturformeln mit unterschiedlicher Elektronenanordnung, die zur Beschreibung des wahren Zustandes dienen.



Butadien-(1,3)



Allyl-Kation

Das Allyl-Kation ist wesentlich stabiler als $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ (Propyl-Kation).

Alkene mit kumulierten Doppelbindungen

Im Allen findet man die äußeren C-Atome im sp^2 - und das zentrale C-Atom im sp -hybridisierten Zustand vor. Es kommt zur Überlappung, wobei 2π -Bindungen entstehen, deren Ebenen um 90° gegeneinander versetzt sind.

chE Jede π -Bindung stellt ein basisches Zentrum dar. Deshalb können sich elektrophile Verbindungen addieren.

Elektrophile Addition an C=C-Bindungen:

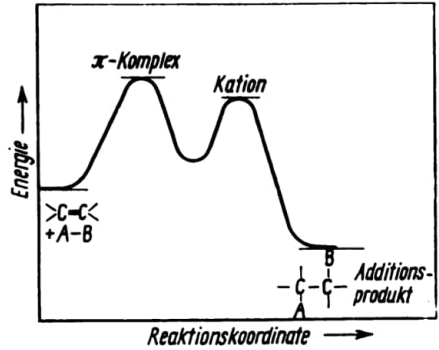
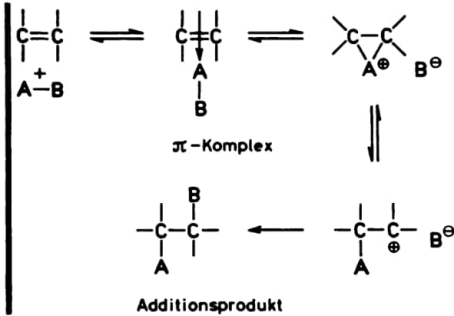


Bild 4.1. Energiediagramm einer elektrophilen Addition an Alkene

Der nucleophile Angriff von B^\ominus erfolgt im letzten Schritt im allgemeinen unter Bildung stabiler *trans*-Produkte. Ist das Carbonium-Ion stabiler als der π -Komplex, so können auch *cis*-Produkte entstehen, weil sich B^\ominus von allen Seiten dem trigonalen C-Atom nähern kann (bei Addition von HX ist das oft der Fall). Der zunächst entstehende π -Komplex stellt ein Additionsprodukt zwischen Alken und Elektrophil dar. Die Additions geschwindigkeit ist abhängig von der Basizität des Alkens und der Acidität des Elektrophils.

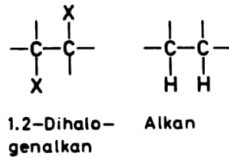
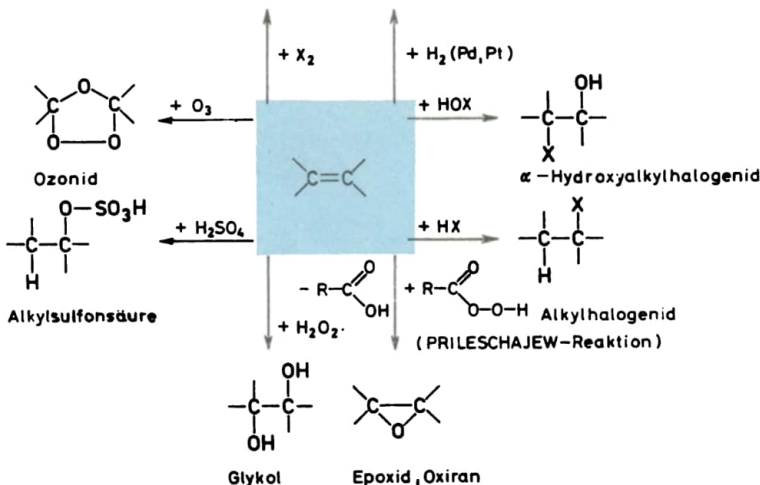
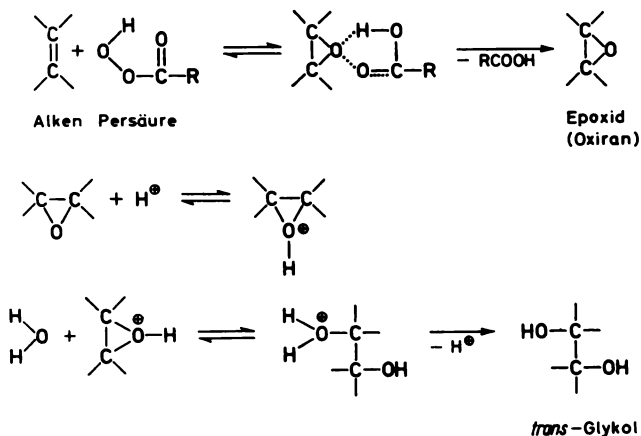


Bild 4.2. Übersicht über elektrophile Additionsreaktionen an C=C-Bindungen (Alkene)
X = Halogen



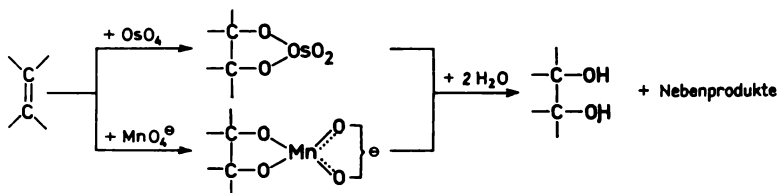
Reaktion nach Prileschajew

Chemisch gebundener Sauerstoff (Persäuren, H_2O_2) ergibt **Oxirane (Epoxyde)**, (↗ OCh 17.2.):

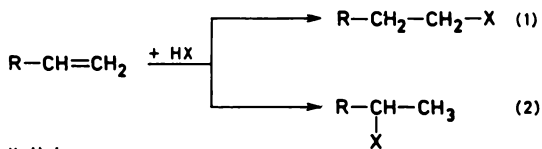


Äthylen kann man mit Luftsauerstoff am Ag-Kontakt zu Oxiran umsetzen (↗ OCh 17.2.).

Die Hydroxylierung der Alkene mit KMnO_4 oder OsO_4 führt zur Bildung von **cis-Glykolen**:

**Regel nach Markownikow**

Die Addition von Halogenwasserstoffsäuren, HCN , HOCl , d. h. von Substanzen, in denen A und B verschieden sind (siehe allgemeines Additionsschema), an **unsymmetrische Alkene** führt zur Bildung von **2 Produkten**:

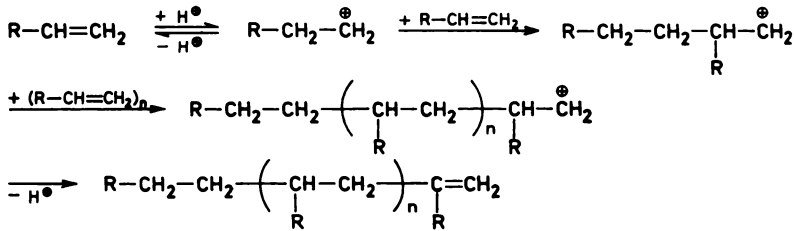


x=Halogen

Das Proton tritt an das wasserstoffreichste C-Atom (2).

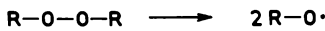
Diese Regel gilt nicht für nucleophile und radikalische Additionsreaktionen.

Kationische Polymerisation der Alkene

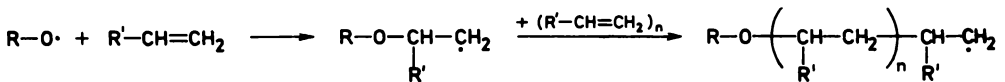


Radikalische Polymerisation

1. Startreaktion:



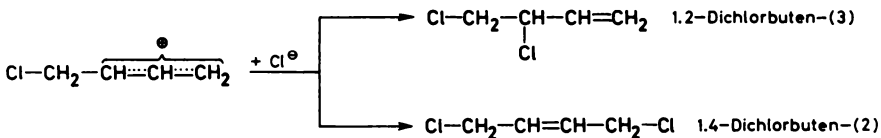
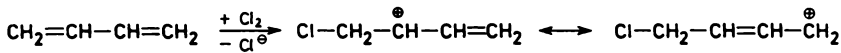
2. Kettenreaktion:



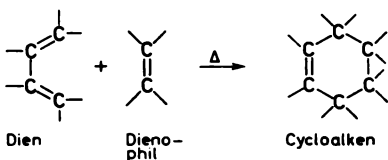
3. Abbruchreaktionen: Vereinigung entstehender Radikale.

Elektrophile Addition an konjugierte Systeme (Alkene)

Dabei ist eine **1.2- oder 1.4-Addition** möglich (z. B. Butadien):



Bei der Halogenaddition an Hexatrien-(1.3.5) erfolgt bevorzugt 1.2-Addition, weil sich im 1.2-Dihalogenhexadien-(3.5) ein konjugiertes und damit stabileres System ausbilden kann. Bei der **Diels-Alder-Synthese** addiert sich ein Alken (Dienophil) an ein Dien unter Bildung von Cycloalkenen:



Diene: Butadien, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Anthracen, heterocyclische Diene (Furan).

Dienophile: Verbindungen mit Mehrfachbindungen, die in Nachbarschaft elektronenziehende Gruppen enthalten (Tetracyanäthylen, Maleinsäureanhydrid, Acrolein).

Die **DIELS-ALDER-Synthese** liefert auch **bicyclische Verbindungen** (↗ OCH 3.2.).

5. Alkine

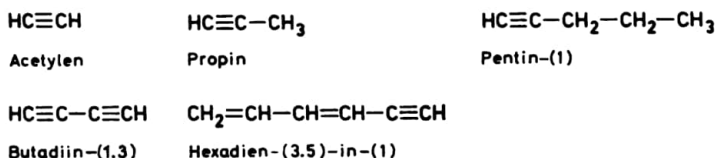
5.1. Übersicht und Nomenklatur

Bez Alkine, Acetylenkohlenwasserstoffe, Acetylene.

Homologe Reihe mit der allgemeinen Formel: C_nH_{2n-2} .

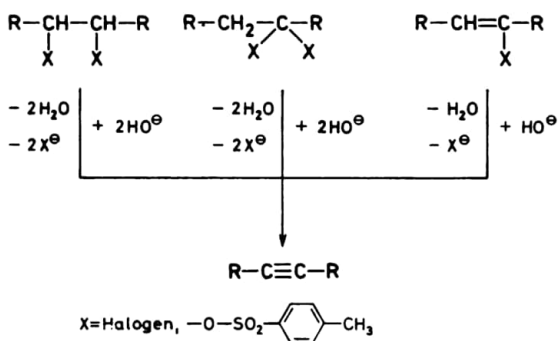
Der Name wird durch Anhängen der Endung „in“ an den Stammkohlenwasserstoff (Alkan) gebildet.

Die entsprechenden Radikale werden durch die Endung „inyl“ gekennzeichnet (Äthynyl, Propinyl usw.).

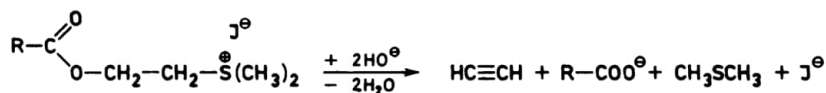


5.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

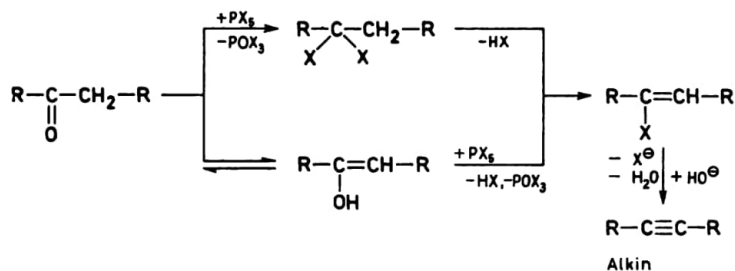
Dst Eliminierungsreaktionen an vicinalen oder geminalen Dihalogalkanen, Halogenalkenen oder Tosylaten



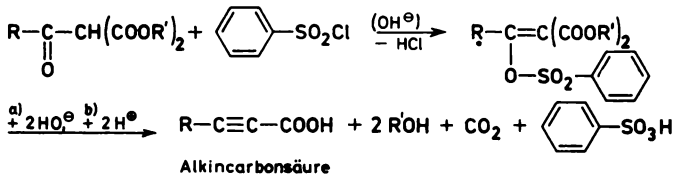
1. Umsetzung von Sulfoniumjodiden:



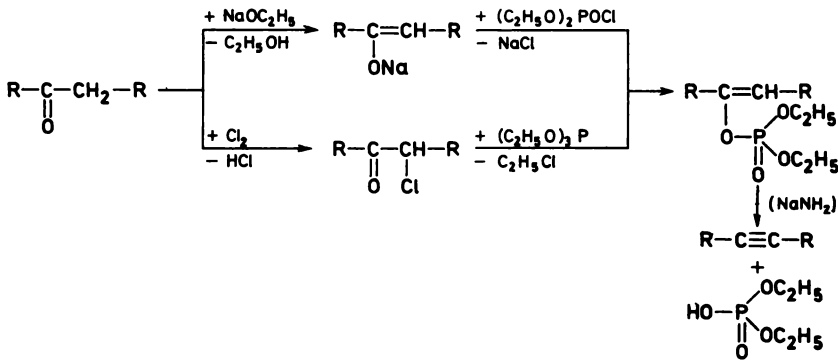
2. Umsetzung von Ketonen:



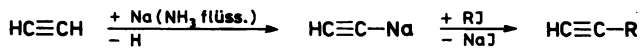
3. Umsetzung von Acylmalonat-enolsulfonaten:



Eliminierungsreaktionen an Enolphosphaten



Alkylierung von Acetylen



pHE Tabelle 5.1. Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Alkine

Alkin	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Acetylen (Äthin)	H—C≡CH	- 81,8	- 83,6	0,613 / - 80 °C
Propin	HC≡C—CH ₃	-101,5	- 23,3	0,671
Butin-(1)	HC≡C—CH ₂ —CH ₃	-122,5	+ 8,6	0,668
Butin-(2)	CH ₃ —C≡C—CH ₃	- 28	+ 27,2	0,693
Pentin-(1)	HC≡C—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	- 98	+ 39,7	0,695
Pentin-(2)	CH ₃ —C≡C—CH ₂ —CH ₃	-101	+ 55,5	0,712
Hexin-(1)	HC≡C—(CH ₂) ₃ —CH ₃	-124	+ 72	0,719
Hexin-(2)	CH ₃ —C≡C—(CH ₂) ₃ —CH ₃	- 92	+ 84	0,730
Hexin-(3)	CH ₃ —CH ₂ —C≡C—CH ₂ —CH ₃	- 51	+ 82	0,725
3.3-Dimethylbutin-(1)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array} $	- 81	+ 38	0,668
Octadecin-(1)	CH ₃ —(CH ₂) ₁₅ —C≡CH	+ 28	+ 180	0,802
Phenylacetylen	C ₆ H ₅ —C≡CH	- 43	+ 140	0,929

IR-Spektren

Acetylen	1 730 bis 1 500 cm^{-1}
3-Buten-1-in	2 275 bis 2 190 cm^{-1}
Phenylacetylen	3 300 cm^{-1}

Durch Substituenten (z. B. C_6H_5) oder Konjugation verschieben sich die Banden nach größeren Wellenzahlen.

UV-Spektren

Acetylen: 173 nm (also < 200 nm).

Mit steigender Konjugation erfolgt Verschiebung zum sichtbaren Bereich hin.

NMR-Spektren

Die δ -Werte liegen zwischen 2 und 3 ppm.

Acetylen: Gas von ätherischem Geruch, in Wasser löslich (besser in Aceton). Im Gemisch mit Luft explosiv, vor allem bei Acetylengehalten von 3 bis 70%.

St Theorie der Dreifachbindung

Bei der Dreifachbindung in den Alkinen stehen die $2s$ - und die $2p_x$ -Elektronen für die σ -Bindung zur Verfügung. An jedem C-Atom verbleiben 2 Elektronen ($2p_y$, $2p_z$), so daß es zur Ausbildung von 2π -Bindungen kommt.

Tabelle 5.2. Vergleich verschiedener Hybridisierungszustände

Bindung	Hybridisierungszustand	Bindungsabstand in Å	Bindungsenergie in kcal mol ⁻¹	Molrefraktion
C—C (Äthan)	sp^3	1,543	81,5	1,209
C=C (Äthylen)	sp^2	1,353	145	4,151
C≡C (Acetylen)	sp	1,207	198	6,025

Die unterschiedliche Hybridisierung der C-Atome wirkt sich auch auf C—H-Bindungen aus.

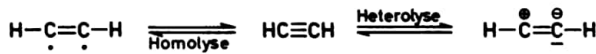
Verbindung	Bindungsenergie der C—H-Bindung in kcal mol ⁻¹
Äthan	103
Äthylen	106
Acetylen	121

Tabelle 5.3. Vergleich verschiedener Hybridisierungszustände

Mit zunehmendem s -Anteil steigt die Polarität der C—H-Bindung, so daß im $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$ der Wasserstoff als Proton leicht abspaltbar ist. Mit steigendem s -Anteil erhöht sich die Acidität der C—H-Bindung.

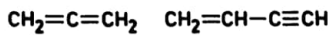
Digonale Anordnung (*sp*-Hybridisierung)

2π -Bindungen bilden eine Ladungswolke mit zentrosymmetrischer Anordnung um die C—C-Achse:



Die chemischen Reaktionen der Alkine durchlaufen Anregungszustände, die durch Homolyse oder Heterolyse entstehen. Bei Alkinen dominieren Radikalreaktionen und elektrophile sowie nucleophile Additionen. Auf Grund des linearen Baues ist keine *cis-trans*-Isomerie möglich.

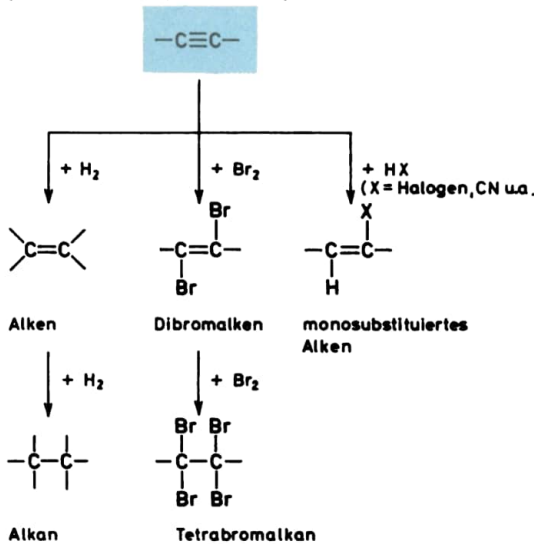
Es besteht eine enge Beziehung zwischen Polyalkinen und Kumulenen, da beide *sp*-hybridisierte C-Atome enthalten:



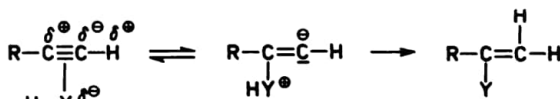
Allen Vinylacetylen

chE Elektrophile Addition

(Mechanismus ↗ OCh 4.2.)

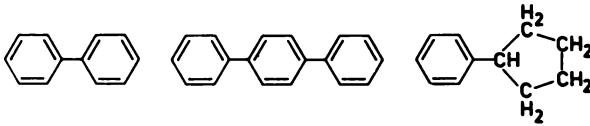


Die elektrophilen Additionen verlaufen langsamer als bei Alkenen.

Nucleophile Addition

Y = OH, -SH, -NH₂, -OR, -CN, >C=O, Gruppen mit freien Elektronenpaaren

Durch Einfachbindung verknüpfte polycyclische Arene:



Diphenyl

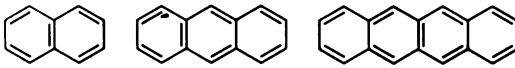
p-Terphenyl

Cyclopentylbenzol

Die Anzahl der Ringe wird durch ein Präfix ausgedrückt: Bi-, Ter-, Quarter-, Quinque-, Sexi- usw.

Über 2 gemeinsame C-Atome verknüpfte Ringsysteme (Anellierung):

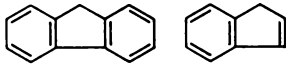
Lineare Anellierung



Naphthalin

Anthracen

Naphthacen



Fluoren

Inden

Angulare Anellierung



Phenanthren

Chrysen

Über 3 C-Atome verknüpfte Ringsysteme (peri-kondensierte Ringe):



Acenaphthen

Pyren

Nichtbenzoide Arene



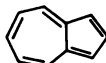
Cyclopropenyl-Kation



Tropylium-Kation



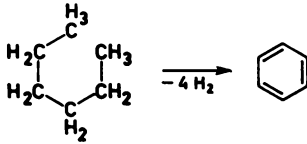
Cyclopentadienyl-Anion



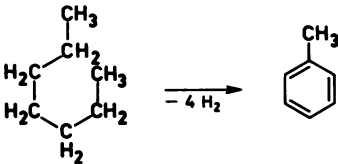
Azulen

6.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

- Dst** 1. Die technische Gewinnung erfolgt aus Erdöl und Teer.
 2. Dehydrierende Cyclisierung (*Aromatisierung*) von Alkanen

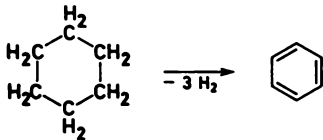


n-Hexan

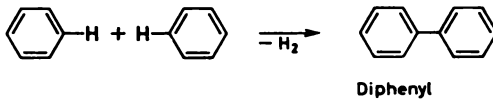


n-Heptan

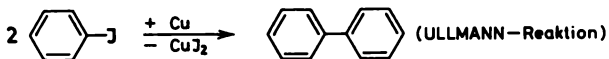
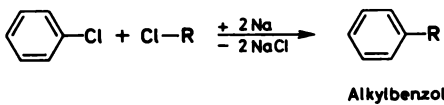
3. Dehydrierung von Cycloalkanen oder pyrogene Dehydrierung:



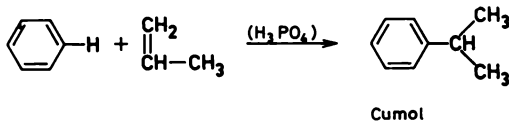
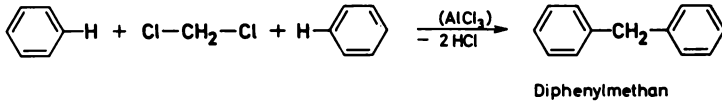
Cyclohexan



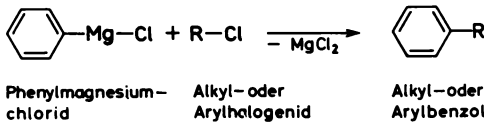
4. Wurtz-Fittig-Synthese aus Halogenderivaten (↗ OCh 2.2.):



5. Friedel-Crafts-Alkylierung aus Halogenderivaten oder Alkenen:



Katalysatoren: AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 , HF , H_2SO_4 , H_3PO_4 .



phE Tabelle 6.1. Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Arene






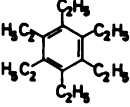
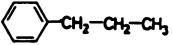
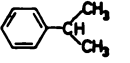
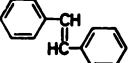

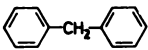

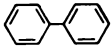
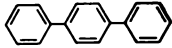
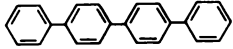

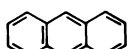
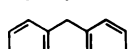

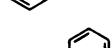
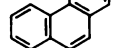
Aren	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>K_p</i> . in °C	ρ in g cm ⁻³
Benzol		+ 5,4	80,1	0,878
Toluol		-93	110,6	0,867
o-Xylol		-28	144	0,880
m-Xylol		-54	139	0,864
p-Xylol		+13	138	0,861
Hexaäthylbenzol		129	298	0,830
n-Propylbenzol		-99,6	159,5	0,862
Cumol		-96	152	0,862
Stilben-(<i>trans</i>)		124	307	0,970

Tabelle 6.1. (Fortsetzung)

Aren	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
Stilben-(<i>cis</i>)		1	145/13 mm	0,970
Diphenylmethan		27	262	1,000
Triphenylmethan		92	359	1,014
Biphenyl		70,5	254	0,991
p-Terphenyl		171		
p-Quarterphenyl		320	428/18 mm	
Naphthalin		80,2	218	1,145
Anthracen		217	340	1,242
Fluoren		115	294	1,203
Inden		- 2	182	1,000
Phenanthren		100,5	340	1,179
Azulen			99	

Benzol und die weniger flüchtigen Homologen sind stark lichtbrechend; wenig löslich in Wasser, dafür in organischen Lösungsmitteln. Sie verbrennen mit rußender Flamme und haben einen hohen Heizwert.

IR-Spektren

2 Banden bei 1500 und 1600 cm⁻¹ (aromat. C—C-Valenzschwingung), scharfe Bande bei 3030 cm⁻¹ (aromat. C—H-Bindung) und Banden, die die Stellung der Substituenten am Ring anzeigen (2000 bis 1650, 1225 bis 950 cm⁻¹).

UV-Spektren

Benzol und Alkylbenzole haben 2 Banden bei 200 und 255 nm (π - π^* -Übergang). Substituenten am Benzol bewirken eine bathochrome Verschiebung. Die Bande bei 255 nm ist charakteristisch für Aromaten (tritt nicht bei konjugierten Polyenen auf).

NMR-Spektren

δ -Wert = 6,5 bis 8,0 ppm

Die Protonensignale liegen bei niedrigerem Feld als die der Alkene (δ -Wert = 4,6 bis 6,9 ppm). Das hängt mit der geringeren Abschirmung der Protonen durch den π -Elektronenringstrom zusammen.

St Cyclisch konjugierte Systeme haben eine große Stabilität. Aus der Delokalisierung der π -Elektronen resultiert eine besonders hohe Mesomerieenergie (bei Benzol 36 kcal mol⁻¹). Der „Schalen“aufbau ist dem der Atome verwandt (Molekülorbitale). Beim Benzol sind die Orbitale gemäß dem PAULI-Prinzip mit jeweils 2 Elektronen besetzt.

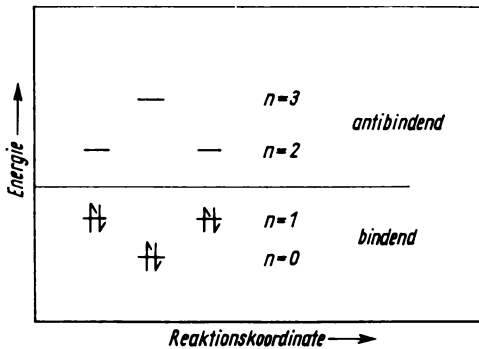


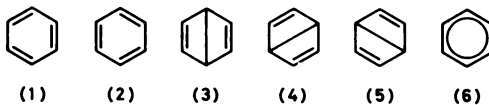
Bild 6.1. O's des Benzols

Hückel-Regel: Systeme mit $(4n + 2)$ π -Elektronen sind stabil und zeigen aromatische Eigenschaften, wobei n alle ganzzahligen Werte annehmen kann (Benzol: $n = 1$).

Struktur des Benzols: planares Hexagon mit einheitlichen C—C-Bindungslängen (1,397 Å), Bindungswinkeln von 120° und 6 sp^2 -hybridisierten, untereinander gleichwertigen C-Atomen. Die 6 π -Elektronen sind als delokalisierte π -Elektronenwolke aufzufassen. Die Stärke des Ringstromes ist ein Maß für die Delokalisierung und damit für den aromatischen Charakter. Durch Überlappung der freien p -Bahnen der Ring-C-Atome kommt es zur Bildung einer geschlossenen Molekularbahn.

Quantenchemische Beschreibung des Benzols

VB-Methode: lineare Kombination der kanonischen Grenzstrukturen des Benzols.



Die beiden KEKULÉ-Strukturen (1) und (2) liefern als Kombination bereits eine recht gute Beschreibung des wahren Zustandes des Moleküls (etwa 80%). Durch die DEWAR-Strukturen (3) bis (5) wird das Bild vervollständigt. In der Literatur bringt man die Delokalisierung des 6 π -Elektronensystems durch die Schreibweise (6) zum Ausdruck.

Nach der LCAO-Methode ergibt sich für die ψ -Funktion des Benzols nach der VB-Methode folgende Gleichung:

$$\psi_{\text{Benzol}} = a(\psi_{(1)} + \psi_{(2)}) + b(\psi_{(3)} + \psi_{(4)} + \psi_{(5)})$$

a, b Konstanten

MO-Methode: Durch Kombination der auf 3 Orbitale verteilten π -Elektronen kommt man ebenfalls zu einer semiempirischen Beschreibung des Grundzustandes vom Benzolmolekül.

Physikalische Kriterien des aromatischen Zustandes

1. Beträchtliche Delokalisierungsenergie,
2. planare Anordnung der Ring-C-Atome,
3. erhöhte diamagnetische Suszeptibilität in der Ringebene,
4. Anisotropie infolge des induzierten Ringstromes.

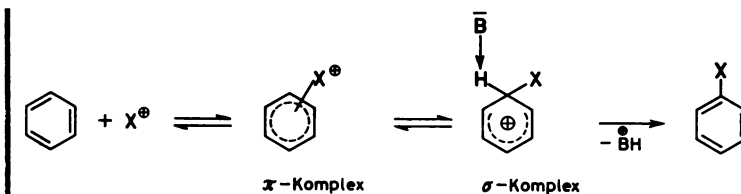
Chemische Kriterien des aromatischen Zustandes

1. Stabilität des Ringsystems durch Delokalisierung der π -Elektronen;
2. geringere Tendenz zu Additionsreaktionen als bei den Alkenen;
3. die Reaktivität wird bestimmt durch Substitutionsreaktionen, wobei die S_E -Reaktionen dominieren, weil das Aren als Base fungiert. Mit substituierten Arenen können auch nucleophile Reaktionen durchgeführt werden (↗ OCh 8.).

chE Die Reaktivität der Arene wird bestimmt durch **Substitution, Addition** und **Oxydation**.

Elektrophile Substitution (S_E -Reaktionen)

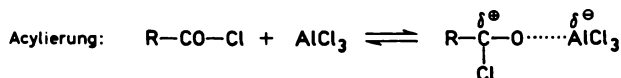
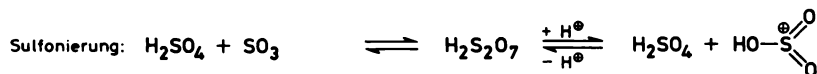
Allgemeines Reaktionsschema (Reaktionsmechanismus):



Der π -Komplex (↗ OCh 4.2.) entsteht – wie bei den Alkenen – durch elektrostatische Wechselwirkungen der Reaktionspartner, wobei der aromatische Zustand voll erhalten bleibt. Im σ -Komplex liegt dagegen ein instabiles Carbonium-Kation mit 4 delokalisierten π -Elektronen vor, die über 5 C-Atome verteilt sind. Während bei der elektrophilen Addition der Alkene in der 2. Phase durch Addition eines Nucleophils ein substituiertes Alkan entsteht, bewirkt der im δ -Komplex bereits lokalisierte Substituent durch Lösen der C–H-Bindung und der damit verbundenen Entfernung des Protons aus dem Ring (mit Unterstützung der Base B) die Zurückbildung des stabilen aromatischen Zustandes.

Die Übersicht über elektrophile Substitutionsreaktionen am Benzol ist im Bild 6.2. (↗ OCh 279) dargestellt.

Das Elektrophil X^{\oplus} wird in einem vorgelagerten Gleichgewicht gebildet.



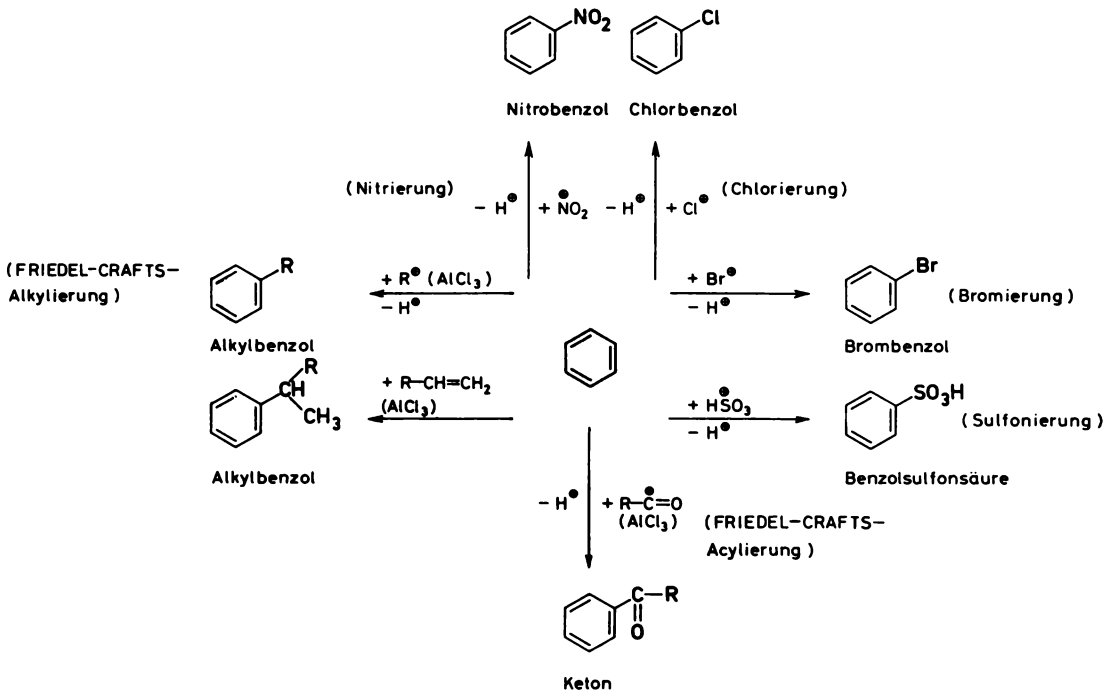
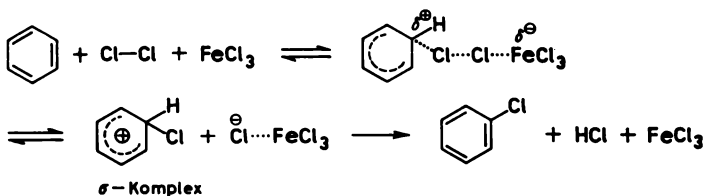


Bild 6.2. Übersicht über elektrophile Substitutionsreaktionen am Benzol

Die Chlorierung von Benzol läuft dann wie folgt ab:

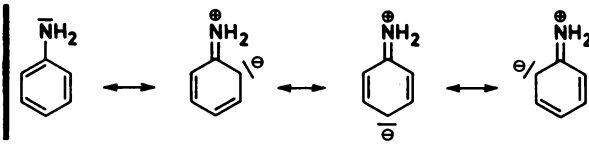


Als Base fungiert hier Cl^{\ominus} .

Zweitsubstitution an substituierten Benzolen

Ein bereits anwesender Substituent dirigiert das eintretende Elektrophil an die Position mit der größten Elektronendichte [Om 328].

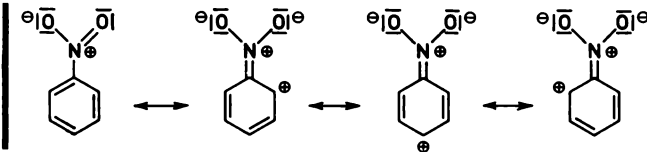
Substituenten 1. Ordnung: Sie erhöhen die Elektronendichte in o- und p-Stellung zum Substituenten (Halogene, Alkylgruppen; \overline{OH} , $\overline{NH_2}$, \overline{NHR} , $\overline{NR_2}$, \overline{OR} , \overline{O}^{\ominus} : Gruppen mit freien Elektronenpaaren) und üben einen positiven Mesomerie-Effekt (+M-Effekt) aus, der meistens größer ist als der -I-Effekt. Die freien Elektronenpaare werden dem Ringsystem mit zur Verfügung gestellt. Die Elektronenverteilung solcher Systeme kann durch die folgenden Grenzstrukturen (Beispiel: Anilin) charakterisiert werden:



Die für den Ablauf der Reaktion notwendige Aktivierungsenergie ist für die Zweitsubstitution der o- und p-Stellung in Anwesenheit eines Substituenten 1. Ordnung kleiner als für die m-Stellung.

Substituenten 2. Ordnung: Sie erniedrigen die Elektronendichte in o- und p-Stellung und begünstigen somit den Eintritt des Elektrophils in die m-Stellung, $-M$ - und $-I$ -Effekt sind gleichgerichtet (COR, COOH, COOR, CN, NO₂, NR₃⁺: Gruppen mit positiven Teiladungen, die dem Ring Elektronen entziehen).

Folgende Grenzstrukturen bringen das zum Ausdruck, z. B. beim Nitrobenzol:

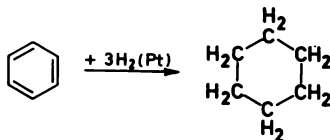


Die Aktivierungsenergie ist in diesem Fall für den Eintritt des Elektrophils in die m-Stellung kleiner als in die o- und p-Stellung.

Die elektrophile Zweitsubstitution kann durch sterische Faktoren erheblich beeinflusst werden (o-Stellung). Im Naphthalin ist die 1-Stellung für den elektrophilen Eintritt im allgemeinen begünstigt, aber auch Naphthalin-2-Derivate entstehen mit. Beim Anthracen und Phenanthren erhält man Substitution in 9.10-Stellung (Position mit der größten Elektronendichte).

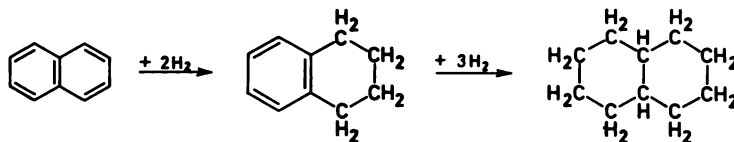
Additionsreaktionen

Durch Hydrierung entstehen Cycloalkane (Hydroaromaten):



Benzol

Cyclohexan



Naphthalin

Tetralin

Dekalin

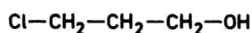
Die Halogenierung (radikalischer Mechanismus) führt zu Polyhalogenocycloalkanen (↗ OCh 2.2.).

7. Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe

7.1. Übersicht und Nomenklatur

- Bez**
- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1. Alkylhalogenide, Halogenalkane; | 4. Alkinylhalogenide, Halogenalkine; |
| 2. Cycloalkylhalogenide, Halogen cycloalkane; | 5. Arylhalogenide, Halogenarene. |
| 3. Alkenylhalogenide, Halogenalkene, Halogenolefine; | |

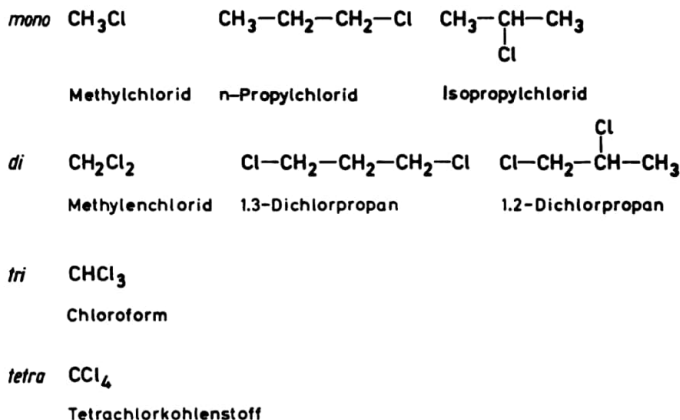
Der Name wird bei den niederen Homologen durch Anhängen der Silbe „*halogenid*“ (allgemein) oder „*chlorid*“, „*bromid*“, „*jodid*“, „*fluorid*“ an das aus dem Stammkohlenwasserstoff entstehende Radikal (Methyl, Äthyl usw.) gebildet. Bei komplizierter gebauten Verbindungen geht man davon ab, vor allem dann, wenn noch andere funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden sind, z. B.:



3-Chlorpropylalkohol

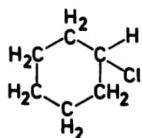
Etg Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylhalogenide

Alkylhalogenide



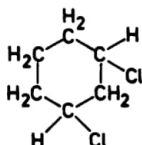
Cycloalkylhalogenide

mono

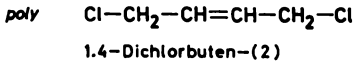
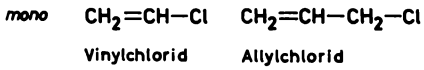
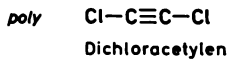
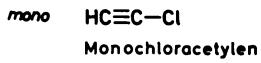
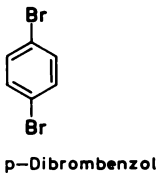
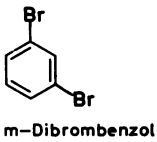
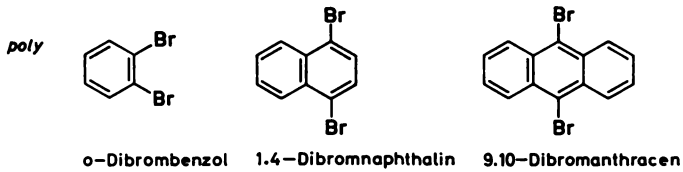
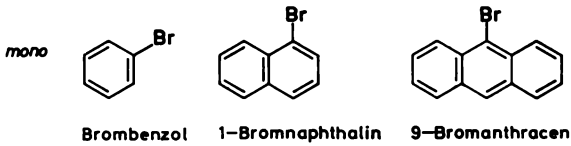


Chlorcyclohexan

poly

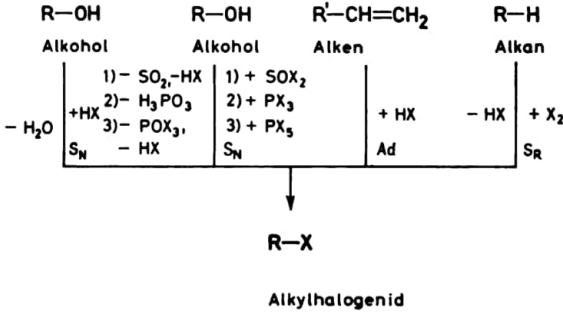


1,3-Dichlorocyclohexan

Alkenylhalogenide**Alkinylhalogenide****Arylhalogenide**

7.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

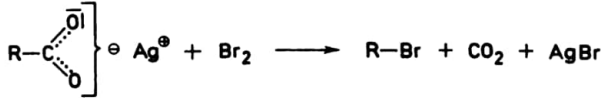
Dst Alkylhalogenide



- S_N nucleophile Substitution
- Ad Addition
- S_R radikalische Substitution
- $X=Halogen, R'=R-2C$

Ausgangsstoffe zur Synthese der Alkylhalogenide sind: Alkohole (↗ OCh 8.), Alkane (↗ OCh 2.) und Alkene (↗ OCh 3.).

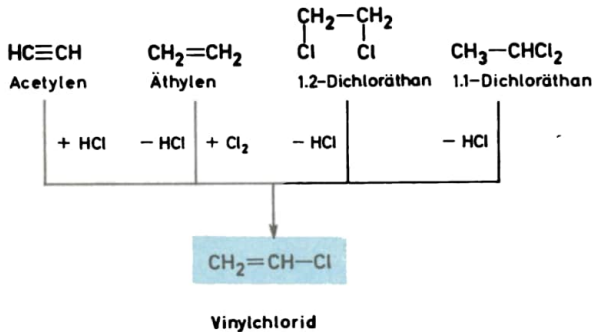
Hunsdiecker Reaktion (aus Carbonsäuren):

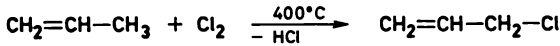


Cycloalkylhalogenide

Monohalogenverbindungen entstehen aus den Alkoholen (Cyclohexylchlorid aus Cyclohexanol), vicinale Dichlorcycloalkane durch Addition von Halogen an Cycloalkene. Hexachlorcyclohexan kann man durch Chlorierung des Benzols erhalten (↗ OCh 6.2.).

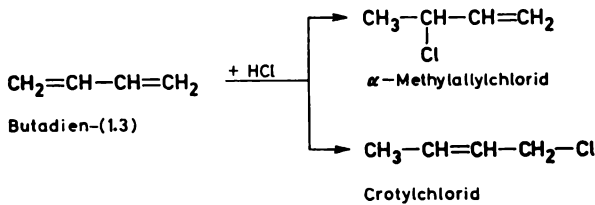
Alkenylhalogenide





Propen

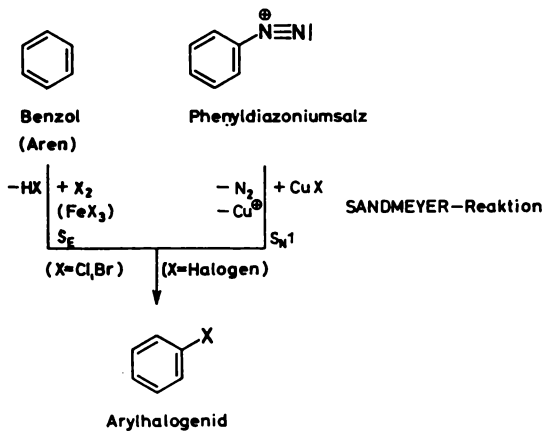
Allylchlorid



Butadien-(1,3)

Die Addition von HCl an konjugierte Systeme (z. B. Butadien) kann nach oder entgegen der Regel von MARKOWNIKOW erfolgen (↗ OCh 4.2.). Bei der Halogenaddition an konjugierte Verbindungen sind 1.2- oder 1.4-Additionen möglich (↗ OCh 4.2.).

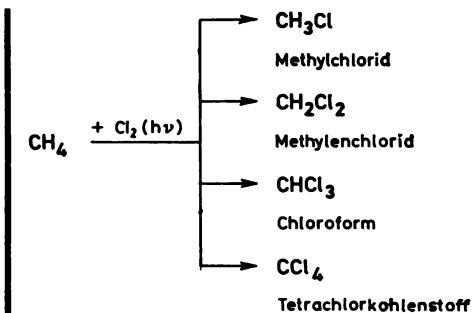
Arylhalogenide

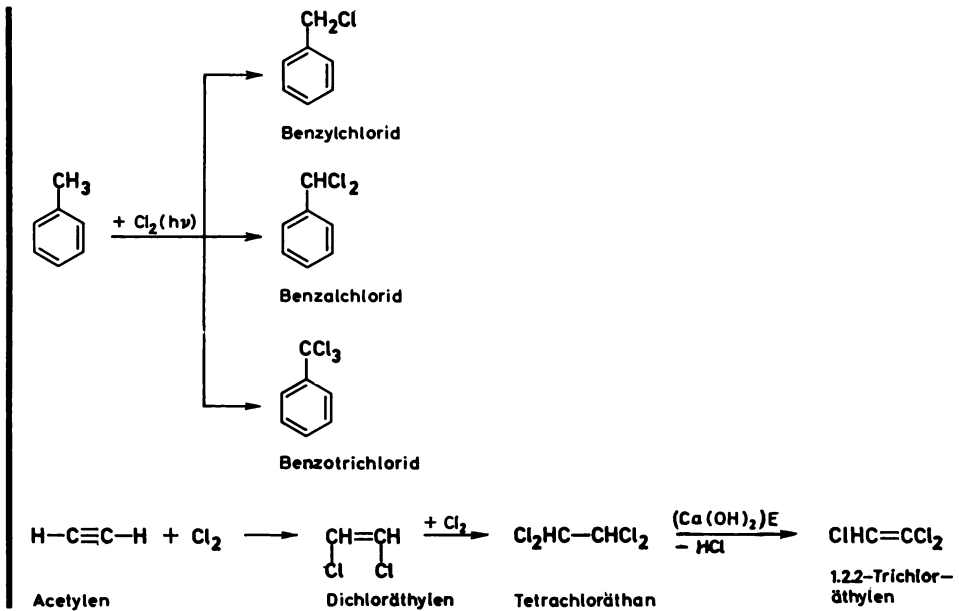


Halogenierung der Arene (S_E -Reaktion) ↗ OCh 6.2. Bei Halogenüberschuß entstehen bevorzugt o- und p-Dihalogenarene (Regeln der Zweitsubstitution, ↗ OCh 6.2.). Die SANDMEYER-Reaktion (↗ OCh 15.6.) wird immer dann benutzt, wenn Halogene an bestimmte Stellen des Ringes eingeführt werden sollen.

Die Fluorierung der Kohlenwasserstoffe (mit Fluor) führt meist zu Polyfluorverbindungen und Kettenbruch. Man ersetzt in den Chlorverbindungen das Halogen mit Hilfe von SbF_3 , SF_4 , CoF_3 durch Fluor.

Auch die Chlorierung der Kohlenwasserstoffe ergibt meist Polyhalogenverbindungen:



















phE Trichloräthylen (Tri) ist ein sehr gutes Lösungsmittel.

Tabelle 7.1. Physikalische Eigenschaften von Halogeniden

Halogenid	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Methylchlorid	CH_3-Cl	- 97	- 23,7	0,920
Methylbromid	CH_3-Br	- 93	+ 4,6	1,732
Methyljodid	CH_3-J	- 64	+ 42,3	2,279
Methylfluorid	CH_3-F	-141	- 78	0,877/ -78 °C
Äthylchlorid	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$	-139	+ 13,1	0,910
Äthylbromid	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$	-119	+ 38,4	1,430
Äthyljodid	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{J}$	-111	+ 72,3	1,933
n-Propylbromid	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	-110	+ 71	1,353
Isopropylbromid	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	- 89	+ 59,5	1,310
n-Butylbromid	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$	-112	+101,6	1,275
Isobutylbromid	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-120	+ 91,3	1,250
tert.-Butylbromid	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	- 20	+ 73,3	1,223
n-Hexylbromid	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{Br}$	- 84,9	+156	1,173
Vinylchlorid	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	-160	- 14	0,969/ -13 °C
Vinylbromid	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$	-138	+ 15,8	1,517
Allylbromid	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$	-119	+ 70	1,398

Tabelle 7.1. (Fortsetzung)

Halogenid	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	- 96,7	+ 40,2	1,325
Chloroform	CHCl ₃	- 63,5	+ 61,2	1,498
Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄	- 22,9	+ 76,7	1,593
Dichloräthan	Cl-CH ₂ -CH ₂ -Cl	- 35,5	+ 83,6	1,252
Tetrachloräthan	Cl ₂ -CH-CH-Cl ₂	- 42,5	+ 146	1,602
Trichloräthylen	Cl-CH=C-Cl ₂	- 73	+ 87,5	1,466
Chlorbenzol		- 45,2	+ 131,7	1,106
Brombenzol		- 30,6	+ 156,2	1,495
Jodbenzol		- 31,3	+ 188,5	1,822
Fluorbenzol		- 41,9	+ 84,7	1,025
o-Dibrombenzol		+ 1,8	+ 221	1,956
m-Dibrombenzol		- 6,9	+ 217	1,952
p-Dibrombenzol		+ 87,3	+ 220	2,261
o-Chlortoluol		- 34	159	1,087
m-Chlortoluol		- 47,8	161	1,072
p-Chlortoluol		+ 7,5	162	1,070
1-Chlornaphthalin		- 17	259	1,194
2-Chlornaphthalin		+ 60	265	1,266
1-Bromnaphthalin		+ 6,2	281	1,483
2-Bromnaphthalin		+ 59	281	1,605

Die K_p -Werte steigen mit zunehmender Kettenlänge und fallen mit steigendem Verzweigungsgrad (prim. > sek. > tert.). Bei Aryldihalogeniden ist der K_p -Wert der p-Verbindung deutlich höher als der von o- und m-Derivaten. Geringe Löslichkeit in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

IR-Spektren, bandenreich:

C—F	1350 bis 1000 cm^{-1}
C—Cl	800 bis 600 cm^{-1}
C—Br und C—J	absorbieren bei noch kleineren Frequenzen

UV-Spektren:

CH ₃ —Cl	172 nm
CH ₃ —Br	204 nm
CH ₃ —J	257 nm

Tabelle 7.2. Gegenüberstellung physikalischer Eigenschaften von n-Hexylbromid (Alkylhalogenid) und Brombenzol (Arylhalogenid)

Verbindung	n_D^{20}	F. in °C	K_p in °C	ρ in g cm^{-3}	Lsl
n-Hexylbromid	1,4478	-84,9	+156	1,173	wl in H ₂ O
Brombenzol	1,5602	-30,6	+156,2	1,495	l in Ä und Alk

St Konformation der 1.2-Dihalogenalkane

Wie bei den Alkanen (s. OCh 2.2.) und Cycloalkanen (s. OCh 3.2.) spielt auch bei den Dihalogenverbindungen dieser Gruppen die Konformation eine Rolle.

Die energetisch günstigste Anordnung ist die *anti-planare* Konformation, weil die Halogene am weitesten voneinander entfernt sind (geringste gegenseitige Beeinflussung). Die anderen Anordnungen entstehen durch Drehung der Gruppen um die C—C-Achse um jeweils 60°. Am ungünstigsten erscheint die *syn-planare* Lage. Das Dipolmoment steigt vom Wert 0 (in Konformation 1) an und erreicht in (4) den höchsten Wert. Somit kann man aus dem Dipolmoment auf die bevorzugte Konformation schließen. Mit steigender Temperatur wird das Dipolmoment meist größer, weil sich auch die anderen Konformationen immer mehr beteiligen.

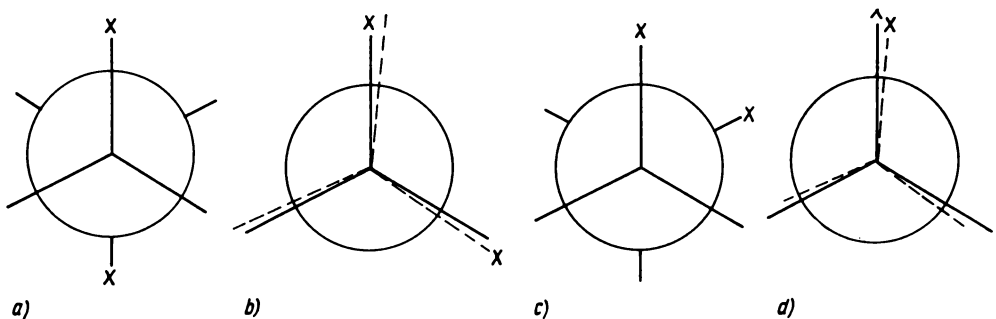


Bild 7.1. Konformere des Dihalogenäthans

a) *anti-planar* b) *anti-schief* c) *syn-schief* d) *syn-planar*

Stabilitätsregeln

1. Am stabilsten ist bei Alkanen immer die Lage, bei der die Substituenten auf Lücke stehen (*anti-planare* Konformation).
2. *Schiefe* und *syn-planare* Konformationen können sich beteiligen, wenn diese durch zwischenmolekulare Kräfte stabilisiert werden (im Äthylenchlorhydrin durch Ausbildung von H-Brücken).

Polare Kovalenz

Besteht eine Bindung aus gleichen Atomen (C—C-Bindung im Äthan), dann sind die Elektronen symmetrisch verteilt (rotationssymmetrisch um die Atomverbindungsachse). Bei verschiedenen Atomen konkurrieren beide um den Besitz des Bindungselektronen-paares, das immer vom Atom mit der größeren Elektronegativität stärker angezogen wird. Eine solche Bindung ist weder vollständig ionisch ($\psi_{A^{\oplus}B^{\ominus}}$) noch vollständig kovalent (ψ_{A-B}).

Sie nimmt eine Mittelstellung ein:

$$\psi_{AB} = c_1 \psi_{A^{\oplus}B^{\ominus}} + c_2 \psi_{A-B}$$

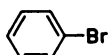
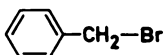
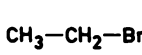
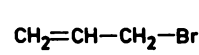
c_1, c_2 Konstanten

Der Anteil hängt von c_1 und c_2 ab. Bei Kovalenz gilt $c_2 \gg c_1$. In der —C—Cl-Bindung befindet sich das Cl am negativen, das C-Atom am positiven Ende eines elektrischen Dipols. Für eine kleine Anzahl von Verbindungen sind die kovalenten Radien additiv. Für die Mehrzahl ist die Bindungslänge zwischen 2 ungleichen Atomen kleiner als die Summe der kovalenten Radien (Kontraktion).

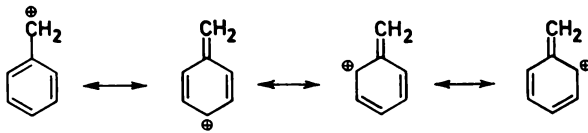
Bindung	Bindungslänge in Å	Kovalenter Radius in Å
C—C	1,54	0,77
Cl—Cl	1,98	0,99
J—J	2,66	1,33
C—Cl	1,76 (CH ₃ Cl)	—
C—J	2,10 (CH ₃ J)	—

Tabelle 7.3. Bindungslängen und kovalenter Radius einiger Bindungen

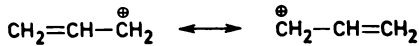
chE Die Reaktivität der Halogenverbindungen hängt von der Polarität der C—Hal-Bindung ab (besitzt Dipolmoment). Das Gesamtmoment des Moleküls ergibt sich aus der Vektorsumme der einzelnen Momente (CCl₄ hat das Dipolmoment 0). Die Polarität der C—Hal-Bindung ist weiterhin von Substituenten abhängig. So erweist sich das Dipolmoment des Brombenzols um den Wert 0,4 D kleiner als das des Äthyl- oder Allylbromids, wodurch eine festere Bindung des Halogens an den aromatischen Kern entsteht. Das zeigen auch die Bindungsenergien der C—Br-Bindung in folgenden Verbindungen:

			
Brombenzol	Benzylbromid	Äthylbromid	Allylbromid
75 kcal mol ⁻¹	50 kcal mol ⁻¹	65 kcal mol ⁻¹	46 kcal mol ⁻¹

Die kleineren Werte für Benzylbromid und Allylbromid hängen mit der leichteren Abspaltbarkeit des Halogens, infolge Mesomeriestabilisierung des entsprechenden Kations, zusammen:



Benzyl-

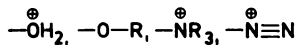
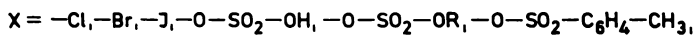
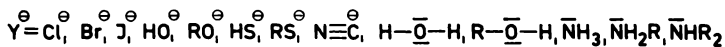
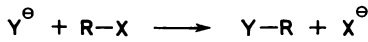


Allyl-

Die Reaktivität des nucleophilen Halogenaustausches nimmt vom Brombenzol über Äthylbromid und Benzylbromid zum Allylbromid zu.

Nucleophile Substitution (S_{N} -Reaktion) am gesättigten C-Atom

Ein nucleophiler Partner verdrängt eine Atomgruppe mit deren beiden Bindungselektronen:



Es sind 2 Extremfälle möglich.

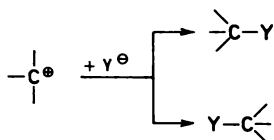
Monomolekulare nucleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}1$):



Die Reaktion verläuft nach dem Geschwindigkeitsgesetz **1. Ordnung**.

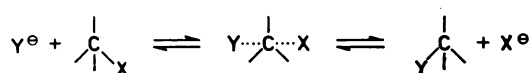
Nebenreaktionen: Eliminierung, Umlagerungen.

Sterische Faktoren: Optisch-aktive Verbindungen werden bei $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen racemisiert, weil der nucleophile Angriff von Y^{\ominus} an das trigonale C-Atom von R^{\oplus} beiderseitig erfolgen kann:



Bei $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen liegt die Aktivierungsenergie relativ hoch (hervorgerufen durch die Dissoziation als langsamstem Schritt der Reaktion), während die Aktivierungsentropie Werte um $0 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ annimmt.

Bimolekulare nucleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion):



Die S_N2 -Reaktion verläuft synchron unter Bildung eines Übergangszustandes, an dessen Entstehen sowohl $R-X$ als auch Y^\ominus beteiligt sind.

Der kinetische Verlauf erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung.

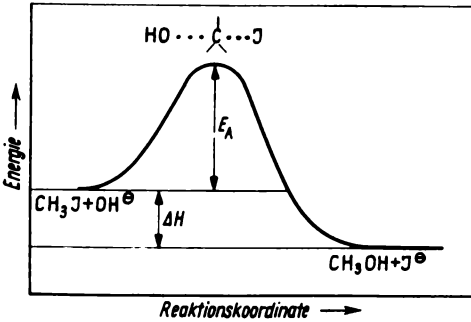


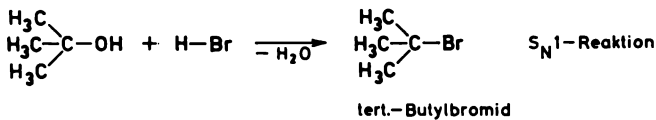
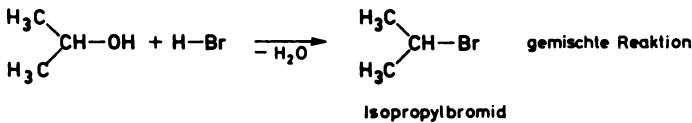
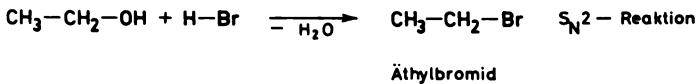
Bild 7.2. Energieprofil der S_N2 -Reaktion:
 $CH_3J + OH^\ominus \rightarrow CH_3OH + J^\ominus$

Nebenreaktionen können bei Auswahl der Bedingungen weitgehend zurückgedrängt werden, weil die Werte für die Aktivierungsenergie relativ klein und die der Entropie stark negativ sind (Übergangszustand hat hohe Ordnung).

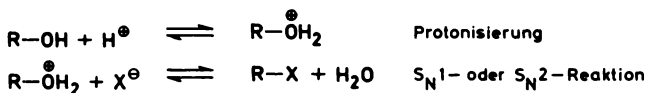
Sterische Faktoren: WALDEN-Umkehr, die optische Aktivität bleibt erhalten.

Faktoren, die die S_N -Reaktionen beeinflussen:

1. Lösungsmittel, Katalysatoren;
2. Einfluß von X;
3. Nucleophilie von Y: $J^\ominus > Br^\ominus > Cl^\ominus > F^\ominus$;
4. Bindungsverhältnisse von $R-X$:



Die Synthese des Alkylhalogenids aus Alkohol und Halogenwasserstoff erfolgt nach folgendem Mechanismus:



Reaktivität: $HJ > HBr > HCl > HF$ (abnehmende Nucleophilie des Halogen-Anions X^\ominus).

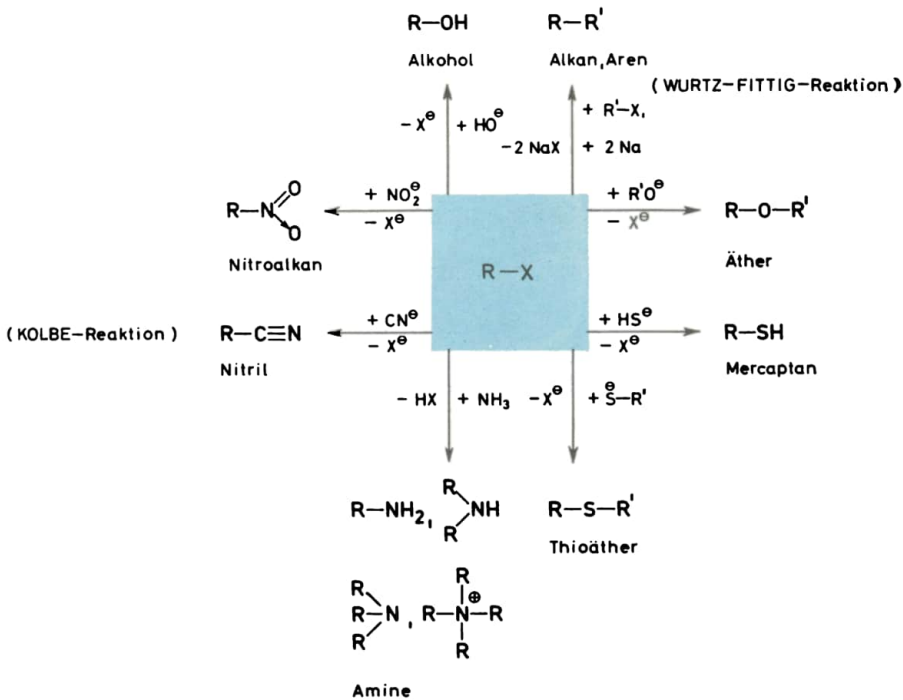
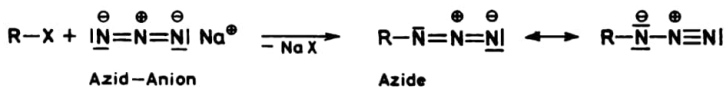
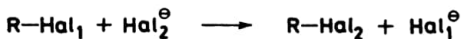


Bild 7.3. Übersicht über S_{N} -Reaktionen mit Alkyl- und Cycloalkylhalogeniden
 X = Halogen

Weitere Reaktionen



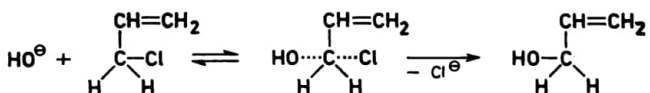
FINKELSTEIN-Reaktion (Halogen austausch):



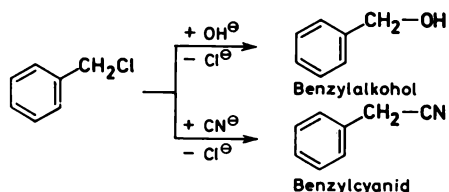
Nach dieser Reaktion gewinnt man die Alkylfluoride aus den anderen Alkylhalogeniden.

Cycloalkylhalogenide reagieren langsamer mit Nucleophilen, meist nur mit starken Basen. Dabei dominieren Eliminierungen zu Cycloalkenen.

Allylchlorid ist durch eine hohe $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktivität ausgezeichnet, weil durch die Delokalisierung eine Stabilisierung des Übergangszustandes möglich ist:

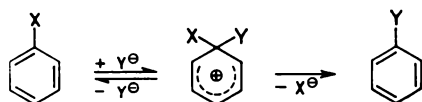


Vinylchlorid und Chloracetylen geben keine S_N -Reaktionen.



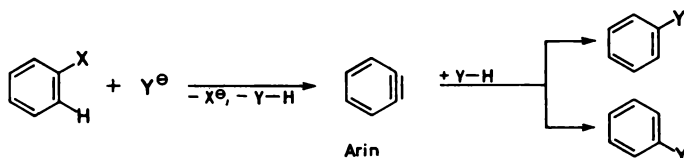
Die Mesomeriestabilisierung des Benzyl-Kations begünstigt die Abspaltbarkeit des Halogens (↗ OCh 7.2.).

Nucleophile Substitution an aromatischen Systemen:



Dieser Austausch einer negativen Gruppe durch eine andere entspricht dem Verlauf nach einer S_N2 -Reaktion, d. h., sie verläuft bimolekular. Durch elektronenziehende Gruppen in o- oder p-Stellung kann der nucleophile Austausch erleichtert werden. S_N1 -Reaktionen sind auf Grund der Instabilität des entsprechenden Kations am aromatischen System unwahrscheinlich.

Umlagerungsreaktionen zeigen, daß man den synchron verlaufenden S_N2 -Mechanismus im aromatischen Bereich nicht voll übernehmen kann. Versuche mit ^{14}C -Atomen haben ergeben, daß die nucleophile Substitution als Additions-Eliminierungs-Reaktion anzusehen ist, wobei der σ -Komplex oder das Arin echte Zwischenstufen darstellen:



Arine kann man durch Zugabe eines Diens über ein DIELS-ALDER-Addukt abfangen.

Halogene, Sulfonsäure- oder Diazonium-, aber auch Nitrogruppen lassen sich durch starke Basen ($\overset{\ominus}{\text{O}}\text{H}$, $\overset{\ominus}{\text{O}}\text{R}$, $\text{R}-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ u. a.) nucleophil austauschen.

Reaktivität der Arylhalogenide

Das Reaktionsvermögen der Arylhalogenide ähnelt mehr dem des Vinylchlorids als dem der Alkylhalogenide. Das Halogen sitzt fester am Kern und ist somit schwerer austauschbar (↗ OCh 7.2.).

Die Übersicht über nucleophile Substitutionsreaktionen an Arylhalogeniden ist im Bild 7.4 (↗ OCh 293) dargestellt.

Alkyl- und Arylhalogenide gehen unter gleichen Bedingungen die WURTZ-FITTING- und GRIGNARD-Reaktion ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{Mg}-\text{Hal}$) ein, obwohl sie sich in bezug auf S_N -Reaktionen erheblich unterscheiden.

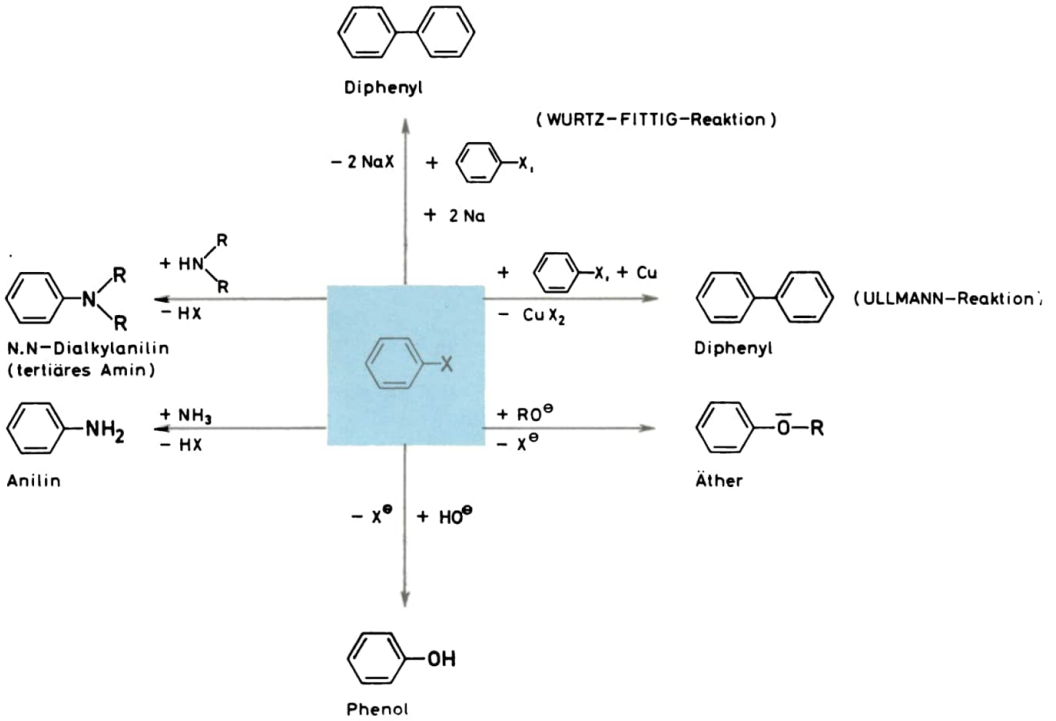
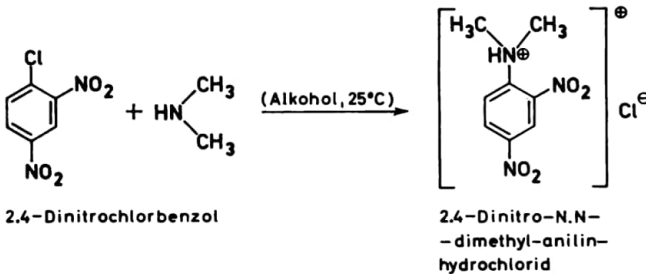
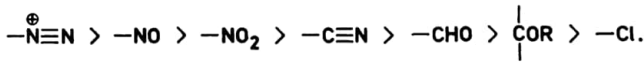


Bild 7.4. Übersicht über nucleophile Substitutionsreaktionen an Arylhalogeniden

Die Gegenüberstellung der Reaktivität der Alkyl- und Arylhalogenide zeigt sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht Unterschiede und Ähnlichkeiten. Der nucleophile Austausch der Halogene am Aromaten ist noch abhängig von Substituenten am Rⁿsystem.

Folgende Gruppen in o- und p-Stellung erleichtern die Reaktion:



8. Alkohole und Phenole

8.1. Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen

Bez Alkohole

Alkanole	Hydroxyalkane
Alkenole	Hydroxyalkene
Alkinole	Hydroxyalkine

Phenole

Hydroxyarene Hydroxyaromaten

Der Name wird durch Anhängen der Silbe „ol“ an den Stammkohlenwasserstoff (z. B. Methanol, Äthanol) oder durch die Silbe „alkohol“ an das Kohlenwasserstoff-Radikal (Methylalkohol, Äthylalkohol usw.) gebildet.

Bei komplizierter gebauten Verbindungen oder in Anwesenheit anderer funktioneller Gruppen muß die Stellung der OH-Gruppe im Molekül exakt angegeben werden.

Ungesättigte Verbindungen tragen die Endungen *-enol* bzw. *-inol*, z. B.:

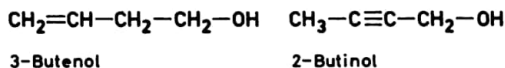
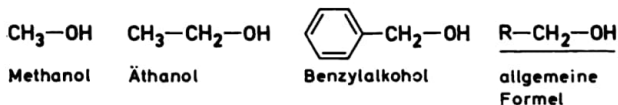


4-Pentenol

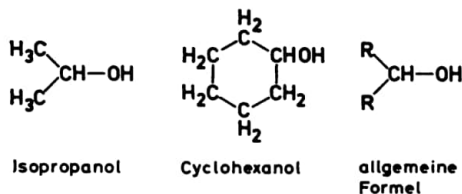
Etg Alkohole

Einwertige Alkohole (1 OH-Gruppe)

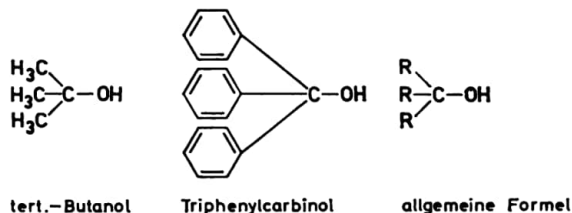
Primäre Alkohole

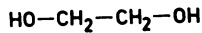


Sekundäre Alkohole

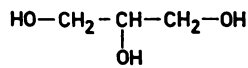


Tertiäre Alkohole



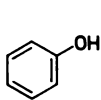
Mehrwertige Alkohole (2 und mehr OH-Gruppen)Endungen *-diol*, *-triol* usw.**Zweiwertige Alkohole**

Äthandiol-(1.2), Glykol

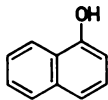
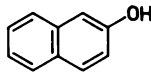
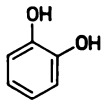
Dreiwertige Alkohole

Propantriol-(1.2.3), Glycerin

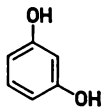
1.1-Diole und 1.1.1-Triole sind instabil (**Regel von Erlenmeyer**) und gehen unter Wasserabspaltung in Aldehyde bzw. Carbonsäuren über:

**Phenole****Einwertige Phenole**

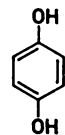
Phenol

 α -Naphthol β -Naphthol**Zweiwertige Phenole**

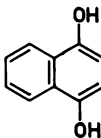
Brenzcatechin



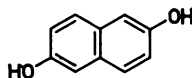
Resorcin



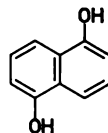
Hydrochinon



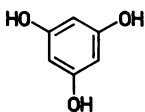
1,4-Dihydroxynaphthalin



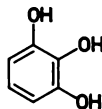
2,6-Dihydroxynaphthalin



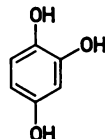
1,5-Dihydroxynaphthalin

Dreiwertige Phenole

Pyrogallol



Phloroglucin



Hydroxyhydrochinon

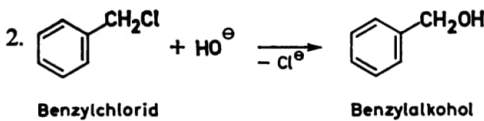
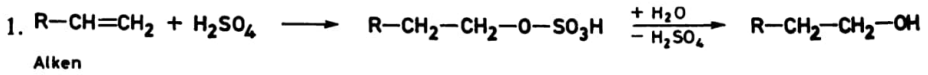
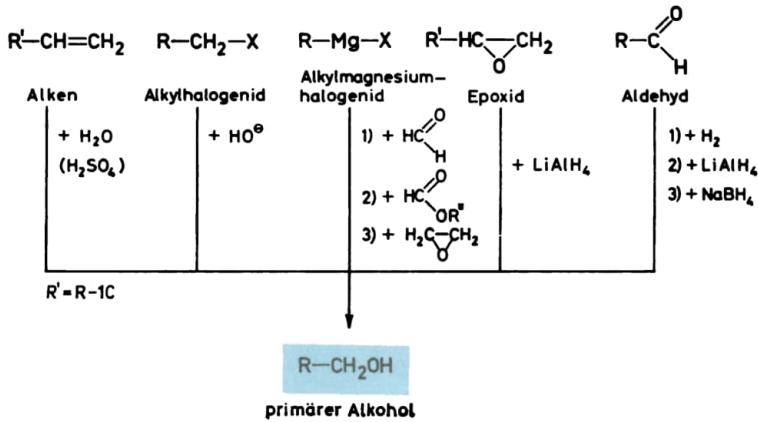
Vk **Alkohole:** an Säuren gebunden als Ester (ätherische Öle) und Wachse im Pflanzenreich.

8.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

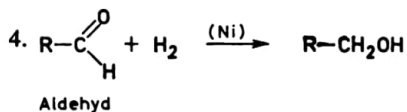
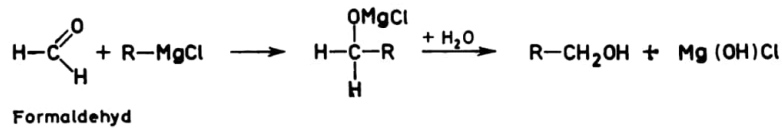
Dst Alkohole

Einwertige Alkohole

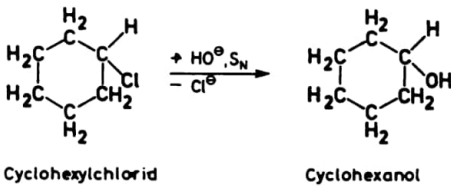
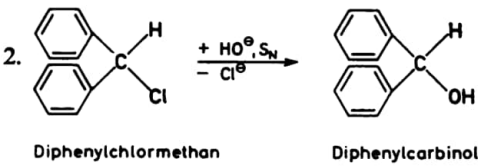
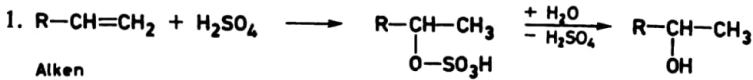
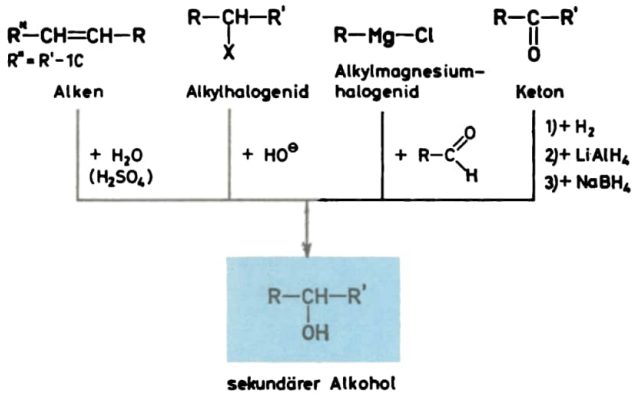
Primäre Alkohole



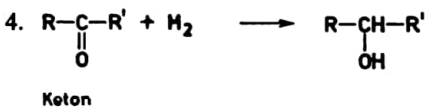
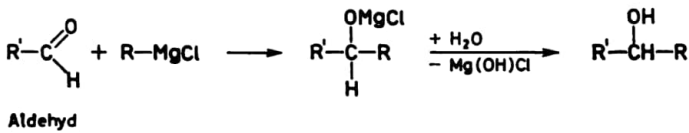
3. GRIGNARD-Reaktion (↗ OCh 10.3.):

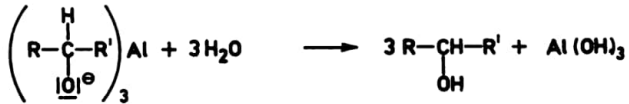
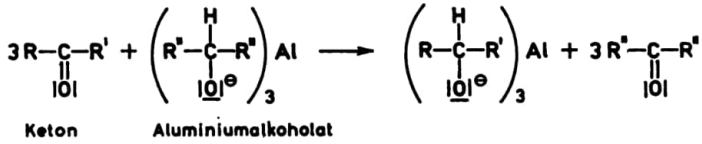
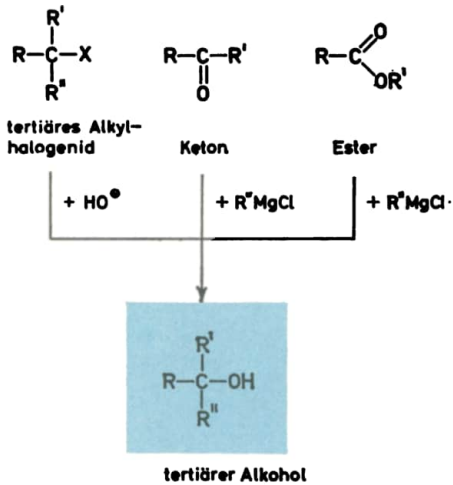
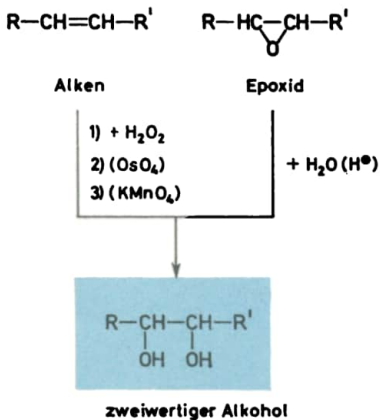


Sekundäre Alkohole



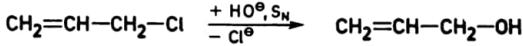
3. GRIGNARD-Reaktion (↗ OCh 10.3.):



5. Meerwein-Ponndorf-Reduktion:**Tertiäre Alkohole****Zweiwertige Alkohole**

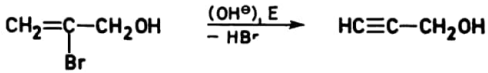
Alkene liefern mit OsO_4 oder KMnO_4 *cis*-Glykole (↗ OCh 4.2.), während bei der Hydrolyse von Epoxiden (Oxiranen) *trans*-Glykole entstehen.

Ungesättigte Alkohole



Allylchlorid

Allylalkohol

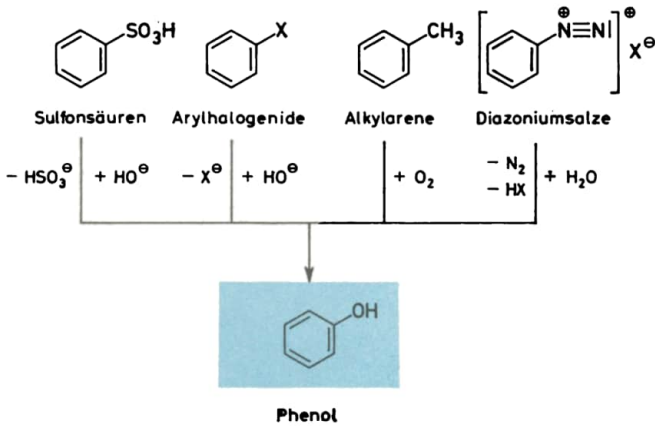


α -Bromallylalkohol

Propargylalkohol

Phenole

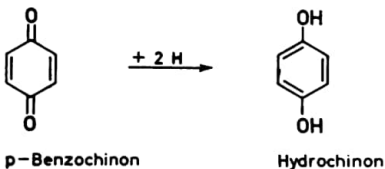
Einwertige Phenole



Die Umsetzung der Sulfonsäuren oder der Arylhalogenide muß mit starkem Alkali erfolgen (↗ OCh 8.2.). Präparativ am einfachsten ist das Verkochen einer Aryldiazoniumsalz-Lösung (↗ OCh 15.6.).

Zweiwertige Phenole

Sie lassen sich am besten aus Chinonen gewinnen (Hydrochinon, Brenzcatechin):



phE Tabelle 8.1. Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Alkohole und Phenole

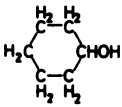
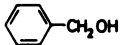
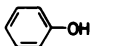
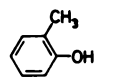
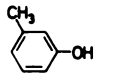
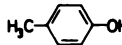
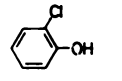
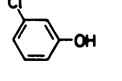
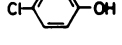
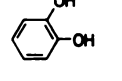
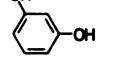



Alkohol, Phenol	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Methylalkohol	CH ₃ -OH	64,7	- 97	0,792
Äthylalkohol	CH ₃ -CH ₂ -OH	78,3	- 114	0,789
n-Propylalkohol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	92,7	- 126	0,804
Isopropylalkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	82,3	- 88,5	0,786
n-Butylalkohol	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -OH	117,7	- 90	0,810
sek.-Butylalkohol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	99,5	- 114,7	0,808
tert.-Butylalkohol	(CH ₃) ₃ C-OH	82,5	+ 25	0,789
n-Hexylalkohol	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -OH	155,8	- 52	0,820
Cyclohexanol		161,5	- 24	0,962
Benzylalkohol		205,4	- 15,3	1,046
Phenol		181	43	1,054/45 °C
o-Kresol		191	30	1,048
m-Kresol		201	11	1,034
p-Kresol		201	35,5	1,029
o-Chlorphenol		176	8	1,235
m-Chlorphenol		214	29	1,268
p-Chlorphenol		217	37	1,306
Brenzcatechin		245	105	1,344/4 °C
Resorcin		281	110	1,271/15 °C

Tabelle 8.1. (Fortsetzung)

Alkohol, Phenal	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Hydrochinon		285	170	1,332/15 °C
Pyrogallol		309	133	1,453/4 °C
Phloroglucin		subl.	219	–
Glykol	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	197,8	– 15,6	1,113
Glycerin	HO-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH	290	18,18	1,261
Allylalkohol	CH ₂ =CH-CH ₂ -OH	97	–129	0,854

Alkohole haben höhere *F.*- und *Kp.*-Werte als Alkane mit gleicher C-Zahl. Sie sind wesentlich besser in Wasser löslich, doch nimmt diese Eigenschaft mit steigender C-Zahl ab (Lsl in 100 g Wasser bei 20 °C: n-Butylalkohol 8,3 g; n-Amylalkohol 2,6 g; n-Hexylalkohol 1 g).

Beim Vergleich der *Kp.*-Werte von Alkoholen bis C 10 findet man immer zwischen 2 aufeinanderfolgenden Vertretern eine Differenz von 18 bis 20 °C. Die höheren *Kp.*-Werte und die bessere Löslichkeit in H₂O kommen durch Wasserstoffbrückenbindungen zustande. OH-Gruppen an aromatischen Systemen bewirken einen erheblichen Anstieg der *Kp.*- und *F.*-Werte, vor allem dann, wenn sie in p-Stellung zu einer Methyl-, Halogen- oder Nitrogruppe stehen (**stärkere Wasserstoffbrückenbindungen**).

IR-Spektren

Alkohole und Phenole: breite Bande bei 3350 cm⁻¹ (OH-Gruppe), die bis zu 300 cm⁻¹ je nach Substituenteneinfluß tiefer liegen kann.

Äthanol: 3700 cm⁻¹, 10%ige Lösung in CCl₄ 3640 cm⁻¹.

UV-Spektren

Phenole: Die Spektren sind abhängig von den Substituenten, die noch am Ring sitzen (↗ Tab. 8.2). Die Absorption findet bei 210 bis 230 und 270 bis 280 nm (CH₃OH: 183 nm) statt.

Tabelle 8.2. Absorptionsbanden der Phenole im UV-Spektrum

	Brenzcatechin	Phenol	p-Kresol	p-Nitrophenol	Resorcin
Absorption in nm	214	210	225	317	216
	275	270	280	–	273

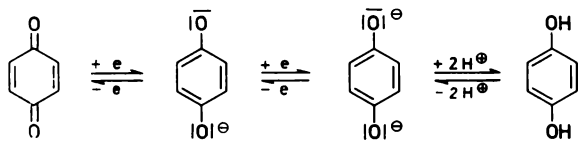
NMR-Spektren

Alkohole: zwischen 4 und 5 ppm (*TSM* als Standard), abhängig von Assoziationsgrad, Polarität der O—H-Bindung, Konzentration und Lösungsmittel. Es können Werte bis 3 ppm auftreten.

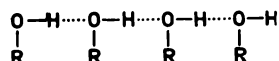
Phenole: Durch die starke Polarität der OH-Gruppe sind die Banden sehr weit nach dem niedrigeren Feld verschoben (\nearrow Tab. 1.2).

Zwischen Hydrochinon und p-Chinon besteht ein Redoxpotential, das durch ein Normalpotential E_0 charakterisiert werden kann. Dieses wird als Potential einer Halbzelle bei der Wasserstoffionenkonzentration 1 und gleichen Konzentrationen an Chinon und Hydrochinon definiert.

Bestimmung von pH -Werten (nur im sauren Milieu):



St Assoziation, Wasserstoffbrückenbindungen:



Die Brückenbindungsenergie beträgt 5 bis 10 kcal mol⁻¹. Diese Energie muß aufgebracht werden, um Monomere zu erhalten. Deshalb haben die Alkohole (wie Wasser) höhere Kp -Werte. Bei Phenolen liegen noch stärkere Wasserstoffbrücken (höhere Polarität) vor, deshalb noch höhere Kp -Werte. Die bessere Wasserlöslichkeit ist mit Wasserstoffbrücken erklärbar.

R—OH-Moleküle werden in H₂O-Assoziat eingebaut. Mit steigender C-Zahl sinkt die Wasserlöslichkeit durch den großen Einfluß des hydrophoben Restes R.

Alkohole sind äußerst schwache Säuren (in wäßriger Lösung findet keine Dissoziation in Carbonium-Kation und OH⁻ statt). Sie bilden aber mit Metallen Salze (Alkoholate).

Die **Phenole** sind wesentlich stärkere Säuren, wie der Vergleich der pK_a -Werte zeigt (Tab. 8.3).

Tabelle 8.3. Gegenüberstellung der pK_a -Werte von Cyclohexanol und einigen Phenolen

	pK_a		pK_a		pK_a		pK_a
Cyclohexanol	18						
Phenol	10	2,4-Dinitrophenol	4,0	Brenzcatechin	9,4	Pyrogallol	7,0
o-Chlorphenol	9,11			Resorcin	9,4	Phloroglucin	7,0
o-Nitrophenol	7,21	Pikrinsäure wie Mineralsäuren	<1	Hydrochinon	10		

Die erhöhte Acidität hängt mit der Einbeziehung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs der OH-Gruppe zusammen, die zur verstärkten Polarisierung führt. Die Ursache liegt in der Elektronenacceptorwirkung des aromatischen Ringes, der basische Eigenschaften hat. Diese Eigenschaft ist mit den Enolen vergleichbar, bei denen die Doppelbindung ebenfalls eine Acceptorwirkung für Elektronen zeigt und somit die Polarität der O—H-Bindung in den Enolen erhöht. Die erhöhte Basizität des aromatischen Systems in den Phenolen steigert die Acidität der OH-Gruppe und begünstigt andererseits die elektrophile Substitution am Ring. Substituenten 2. Ordnung, die sich noch im Ring befinden, verstärken den Säurecharakter noch mehr, so daß Pikrinsäure eine Acidität ähnlich den Mineralsäuren aufweist.

	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³	pK _a -Wert
Cyclohexanol	-24	161	0,962	18
Phenol	+43	181	1,054	10
n-Hexylalkohol	-52	155	0,820	etwa 18

Tabelle 8.4
Gegenüberstellung der
physikalischen Eigen-
schaften von Cyclohexanol,
n-Hexylalkohol und Phenol

chE Alkohole

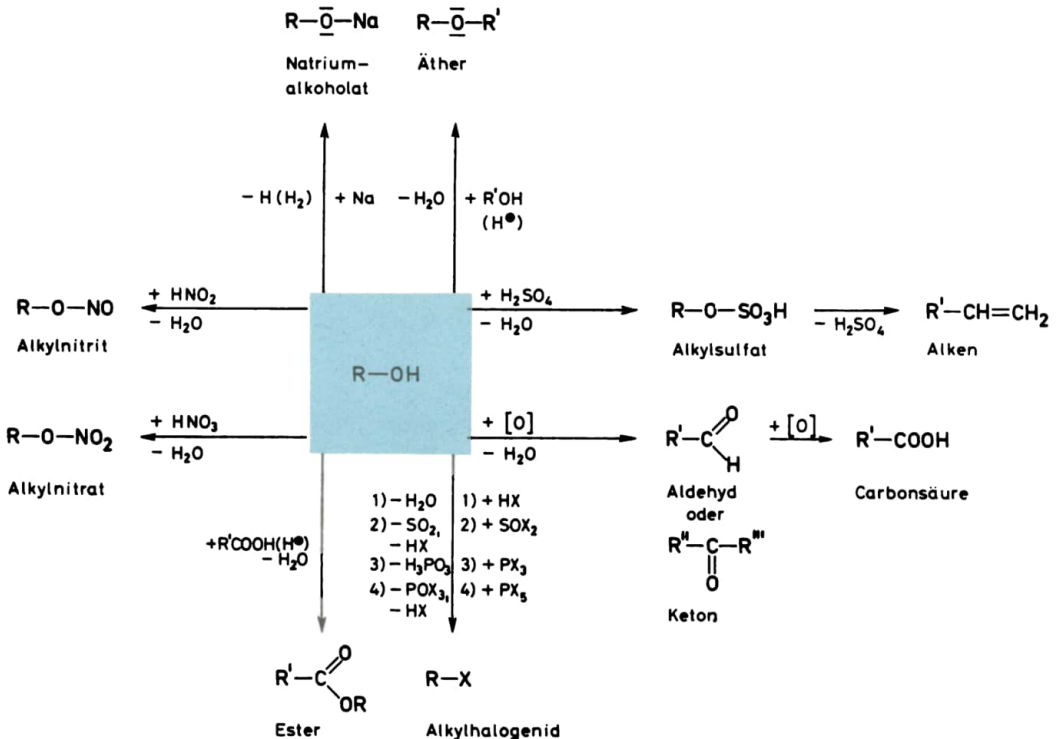


Bild 8.1. Übersicht über Reaktionen der Alkohole
X = Halogen

Die Umsetzungen der Alkohole kann man in 2 Gruppen einteilen:

1. Reaktionen, die zur Spaltung der O—H-Bindung führen;
2. Reaktionen, die zur Spaltung der C—O-Bindung führen.

Die Umsetzung eines Alkohols mit Säuren (Halogenwasserstoffsäuren, H_2SO_4 , H_3BO_3 u. a.) führt im Primärschritt zur Protonisierung des Sauerstoffs. Es hängt von den Reaktionsbedingungen ab, welche Endprodukte gebildet werden.

Die Übersicht über die Umsetzung der Alkohole mit anorganischen Säuren ist im Bild 8.2 (↗ OCh 304) dargestellt.

Setzt man primäre Alkohole mit H_2SO_4 bei tieferen Temperaturen um, dann entstehen meist Äther, bei höheren Alkene.

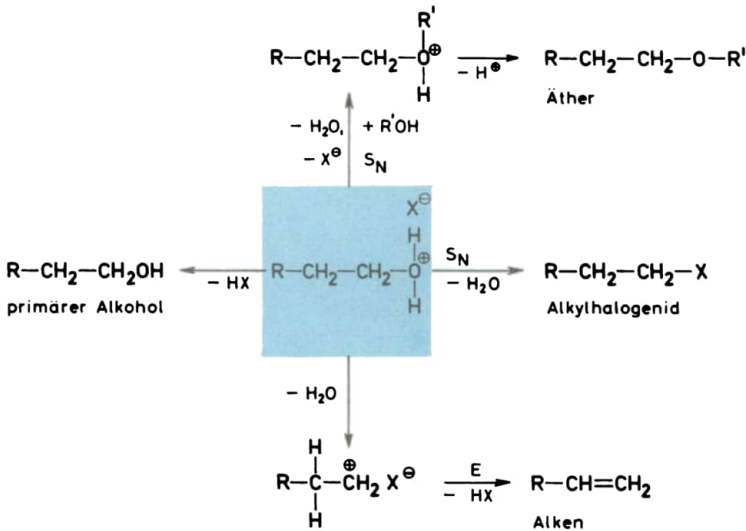


Bild 8.2. Übersicht über die Umsetzung der Alkohole mit anorganischen Säuren
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, -\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$

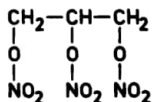
Tertiäre Alkohole gehen schon bei tieferen Temperaturen mit H_2SO_4 in Alkene über. Mit HBr dagegen geben die primären Alkohole nur Alkylbromide (weniger Äther und Alkene).

Tertiäre Alkohole reagieren noch leichter, denn sie geben schon mit HCl die entsprechenden tertiären Alkylchloride.

Nach der Protonisierung laufen S_{N} -Reaktionen und E-Reaktionen in Konkurrenz ab, d. h., der nucleophile Austausch der OH -Gruppe wird durch Protonen katalysiert.

Die meisten Reaktionen der Alkohole führen zur Spaltung der $\text{O}-\text{H}$ -Bindung, während es nur bei der Synthese der Alkylhalogenide zur Spaltung der $\text{C}-\text{O}$ -Bindung kommt.

Bei der Umsetzung von Glycerin mit HNO_3 entsteht Glycerintrisalpetersäureester (Nitroglycerin):



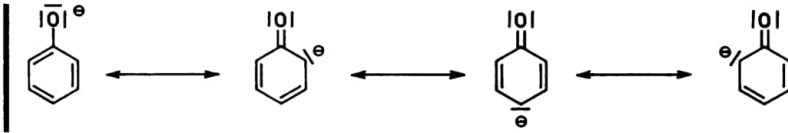
Oxydationsreaktionen (Methanol zu Formaldehyd, Äthanol zu Acetaldehyd, Isopropanol zu Aceton usw.) stellen einen weiteren Komplex von Umsetzungen dar.

Phenole

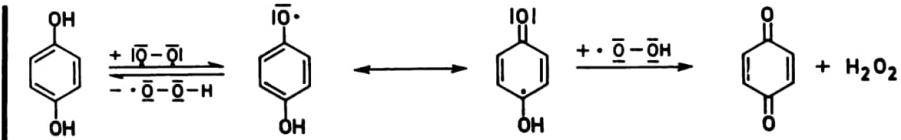
Die Übersicht über Reaktionen der Phenole ist im Bild 8.3 (s. OCh 305) dargestellt.

Da in den Phenolen durch den $+M$ -Effekt der OH -Gruppe die Basizität des Kernes erhöht wird, dominieren bei allen Umsetzungen die S_{E} -Reaktionen.

Das H-Atom der OH-Gruppe lässt sich leicht abspalten, weil sich das Phenolat-Anion besser stabilisieren kann:



Zweiwertige Phenole können reversibel in Chinone umgewandelt werden, wobei als Zwischenstufen die Semichinone entstehen:



Aus je 1 mol p-Benzochinon und Hydrochinon entsteht **Chinhydron** (tiefarbige Kristalle), ein *charge-transfer*-Komplex, in dem Hydrochinon als Elektronendonator und p-Benzo-

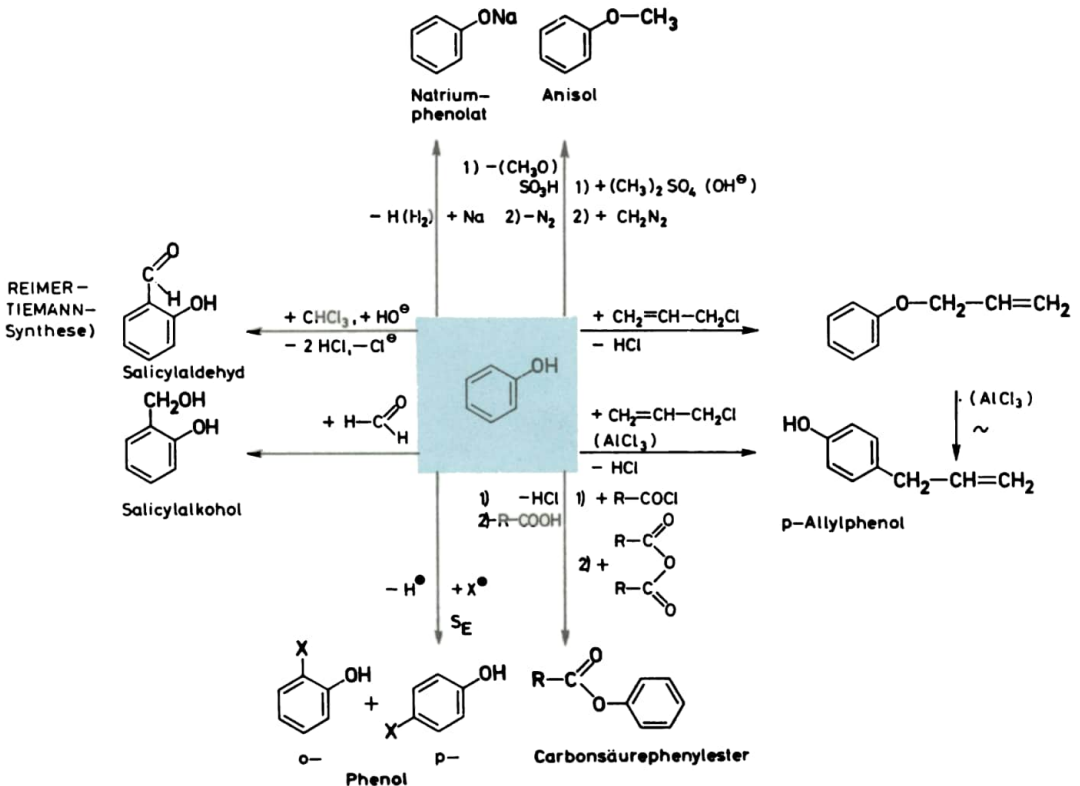
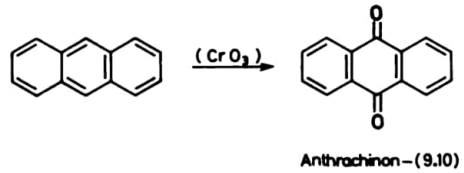
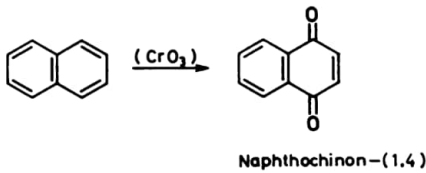


Bild 8.3. Übersicht über Reaktionen der Phenole

X = NO₂, Cl, Br, SO₃H, COR (nur o-Form)

chinon als Elektronenacceptor fungieren. Chinone können allgemein durch Oxydation von o- oder p-Diphenolen, Aminophenolen oder aromatischen Aminen (meist Diamine) hergestellt werden. Chinone des Naphthalins und der höher anellierten Arene entstehen durch Oxydation des KW mit CrO_3 :



Diese Reaktionen laufen radikalisch ab.

9. Äther

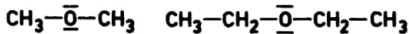
9.1. Übersicht und Nomenklatur

Bez Äther

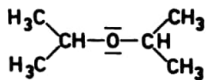
Der Name wird durch Voranstellen der Alkyl- oder Arylreste vor „äther“ gebildet (z. B.: Dimethyläther, Methyläthyläther).

Etg Einfache Äther (2 gleiche Gruppen)

Aliphatische Substituenten:

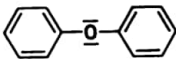


Dimethyläther Diäthyläther



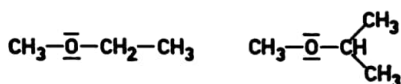
Diisopropyläther

Aromatische Substituenten:



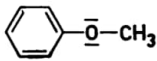
Diphenyläther

Gemischte Äther (2 verschiedene Gruppen)



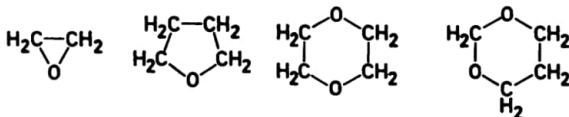
Methyläthyläther

Methylisopropyläther



Phenylmethyläther
(Anisol)

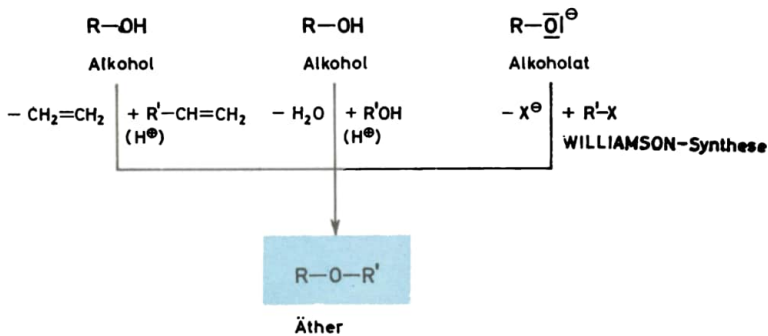
Cyclische Äther (7 OCh 17.)



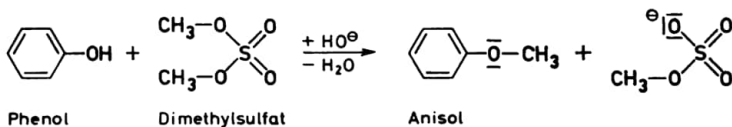
Oxiran
(Äthylenoxid) Tetrahydrofuran Dioxan-(1,4) Dioxan-(1,3)

9.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst Die Synthese geht meist von den Alkoholen aus:



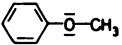
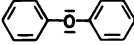



Äther mit CH_3 -Gruppen sind leicht zu gewinnen:



phE Leicht bewegliche Flüssigkeiten, große Flüchtigkeit, nicht mischbar mit H_2O (deshalb Verwendung zum Ausäthern).

Die Kp -Werte sind niedriger als die der entsprechenden Alkohole (keine Wasserstoffbrückenbindungen möglich). Die cyclischen Äther sind mit Wasser mischbar (Tetrahydrofuran, Dioxan).

Tabelle 9.1. Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Äther

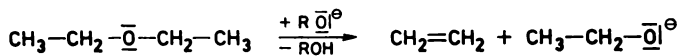
Äther	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
Dimethyläther	$\text{CH}_3-\overline{\text{O}}-\text{CH}_3$	-140	- 24,9	0,661
Diäthyläther	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-116	+ 34,6	0,714
Methyläthyläther	$\text{CH}_3-\overline{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		+ 7,6	0,697
Di-n-propyläther	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-122	90,5	0,736
Diisopropyläther	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \overline{\text{O}} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$		+ 68	0,735
Di-n-amyläther	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\overline{\text{O}}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	- 69	+187,5	0,774
Divinyläther	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overline{\text{O}}-\text{CH}=\text{CH}_2$		+ 35	0,773
Diallyläther	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\overline{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		+ 94	0,826
Anisol		- 37,3	+154	0,994
Diphenyläther		+ 26,9	+259	1,072
Oxiran (Äthylenoxid)		-111,7	+ 10,7	0,890/5 °C
Tetrahydrofuran		-108	+ 65,4	0,888
Dioxan-(1.4)		+ 11,7	101,4	1,033

IR-Spektren: C—O— C-Deformationsschwingung zwischen 1150 und 1060 cm⁻¹,

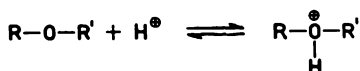
NMR-Spektren: CH₃—O 3,3 ppm.

St Keine Assoziation, weil kein Proton am Sauerstoffatom mehr vorhanden ist. Basische Eigenschaften treten durch freie Elektronenpaare am O (R—O—R) auf.

chE Mit starken Basen Ätherspaltung:



Mit starken Säuren (H₂SO₄, HJ, HClO₄) und LEWIS-Säuren (BF₃) bilden sich Oxoniumsalze:



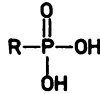
• Säuren des Phosphors



phosphinige Säure

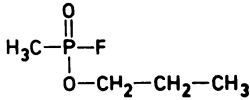
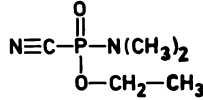


Phosphinsäure



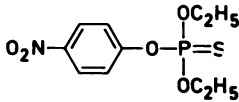
Phosphonsäure

Ester der Phosphon-, Phosphor- und Thiophosphorsäure

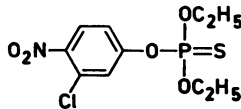
Methanphosphonsäurepropylester-
-fluorid (Sarin)Cyanphosphonsäureäthylester-
-dimethylamid (Tabun)

Sie werden als Insektizide eingesetzt.

Ähnlich wirken bestimmte Ester der Phosphor- und Thiophosphorsäure:



E 605 (Parathion)

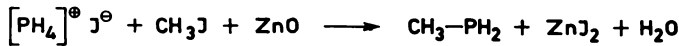


Chlorthion

10.1.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

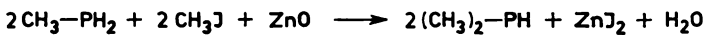
Phosphine

Dst Primäre Phosphine



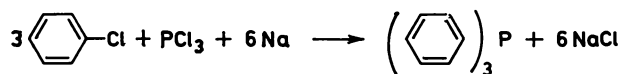
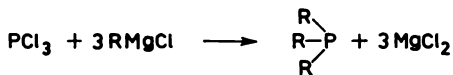
Phosphoniumsalz

Sekundäre Phosphine



primäres Phosphin

Tertiäre Phosphine



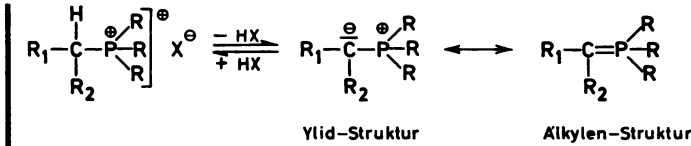
Chlorbenzol

Triphenylphosphin

Aus PH_3 und $\text{R}-\text{J}$ entsteht ein Gemisch aller Phosphine (primäres, sekundäres, tertiäres und Phosphoniumsalz).

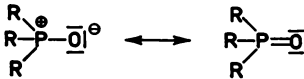
Phosphoniumylide

Sie entstehen aus den Phosphoniumsalzen mit Basen, z. B. Lithiumalkylen oder -arylen:



phE Phosphine sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Verbindungen mit unangenehmem Geruch und hoher Toxizität. PH_3 ist kaum noch basisch, erst durch Alkylreste am P steigt die Basizität an.

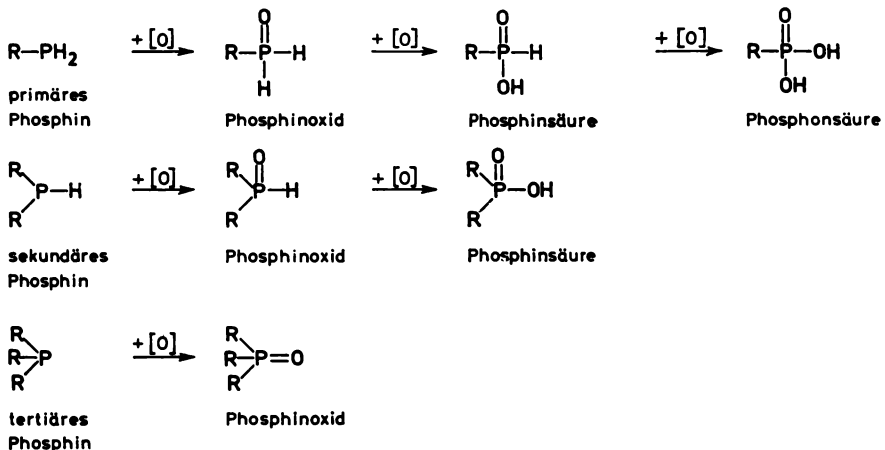
St P kann infolge Oktetaufweitung 5-bindig auftreten.
In **Phosphinoxiden** hat die $\text{P}-\text{O}$ -Bindung teilweise Doppelbindungscharakter:



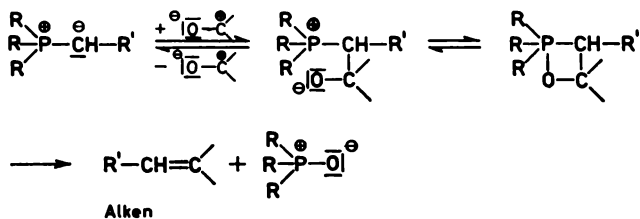
Im **Pentaphenylphosphor** ($F. = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$, kein Dipolmoment) sind alle 5 Phenylreste durch kovalente Bindungen mit P verbunden.

In den **Yliden** findet man eine stark polare $\text{P}-\text{C}$ -Bindung und deshalb eine ausgeprägte Additionstendenz dieser Verbindungen.

chE Oxydationsreaktionen der Phosphine



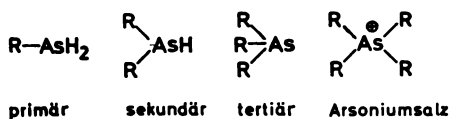
Additionsreaktionen der Ylide (s. OCh 4.2.)



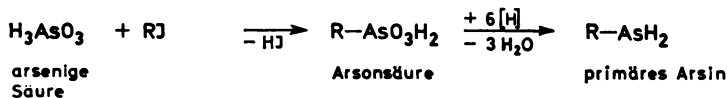
Am günstigsten arbeitet man mit R = Phenyl, weil dann das entstehende Triphenylphosphin-oxid ausfällt.

10.2. Arsenorganische Verbindungen

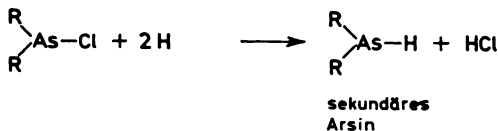
Etg Arsine



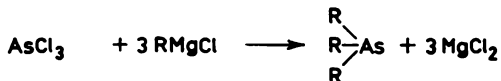
Dst Primäre Arsine



Sekundäre Arsine

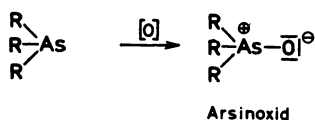
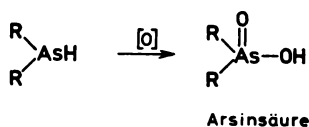
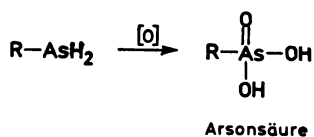


Tertiäre Arsine

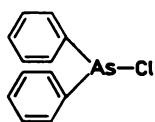


chE Arsine haben keine basischen Eigenschaften mehr. Sie sind stark giftige Verbindungen mit **phE** unangenehmem Geruch. Die Bindungsverhältnisse entsprechen denen der Phosphine.

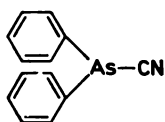
Oxydationsreaktionen der Arsine:



In die Gruppe der Arsine fallen einige Blaukreuzkampfstoffe:



Clark I
(Diphenylarsinchlorid)



Clark II
(Diphenylarsincyanid)

10.3. Magnesiumorganische Verbindungen

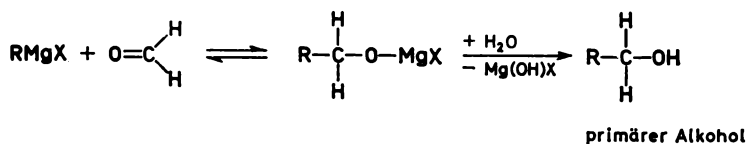
Dst SCHLENK-Gleichgewicht:



Dieses Gleichgewicht liegt meist weit auf der Seite des Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenids, das als Ätherat stabilisiert wird.

chE Grignard-Reaktion (Addition von RMgX an C=O- oder N=O-Bindungen)

1. Addition an die C=O-Bindung:



11. Aldehyde und Ketone

11.1. Übersicht und Nomenklatur

Bez Aldehyde, Alkanale (aliphatisch), Arenale (aromatisch)

Der Name des Aldehyds wird aus der lateinischen Bezeichnung der entsprechenden Carbonsäure durch Anhängen der Endung „*aldehyd*“ oder nach der Genfer Nomenklatur durch Anhängen der Silbe „*al*“ an den Stammkohlenwasserstoff gebildet (z. B.: Acetaldehyd von *acidum aceticum* oder Äthanal). Für einige Verbindungen gibt es noch besondere Bezeichnungen (Acrolein, Crotonaldehyd usw.).

Ketone

Für die Bezeichnung der Ketone gilt, daß man die beiden Reste zusammenzieht und mit der Endung „*keton*“ versieht oder analog den Aldehyden an den Stammkohlenwasserstoff die Silbe „*on*“ anfügt (Diäthylketon, Methyläthylketon usw.). Auch hier gibt es Trivialbezeichnungen (Aceton u. a.).

Etg Aldehyde



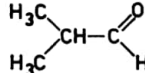
Alkanale



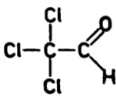
Formaldehyd



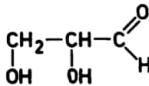
Acetaldehyd



Isobutyraldehyd

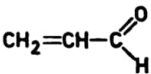


Chloral

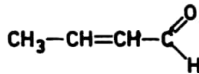


Glycerinaldehyd

Alkenale

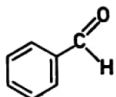


Acrolein

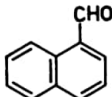


Crotonaldehyd

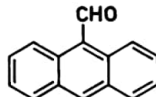
Aromatische Aldehyde



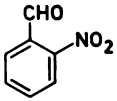
Benzaldehyd



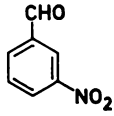
1-Naphthaldehyd



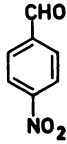
9-Anthracenaldehyd



o-



m-

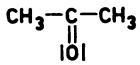
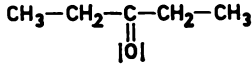


p-Nitrobenzaldehyd

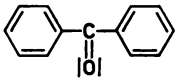
Ketone



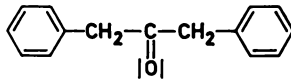
Symmetrische Ketone

Dimethylketon
(Aceton)

Diäthylketon

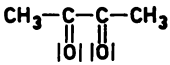


Benzophenon

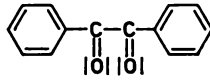


Dibenzylketon

Symmetrische Diketone

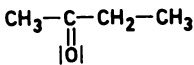


Diacetyl

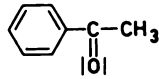


Benzil

Unsymmetrische Ketone

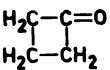


Methyläthylketon

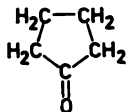


Acetophenon

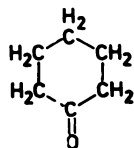
Cycloalkanone



Cyclobutanon

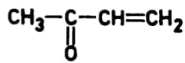


Cyclopentanon



Cyclohexanon

Ketone mit ungesättigten Resten



Methylvinylketon
oder Buten-(1)-on-(3)

11.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst Aldehyde

Aliphatische Aldehyde

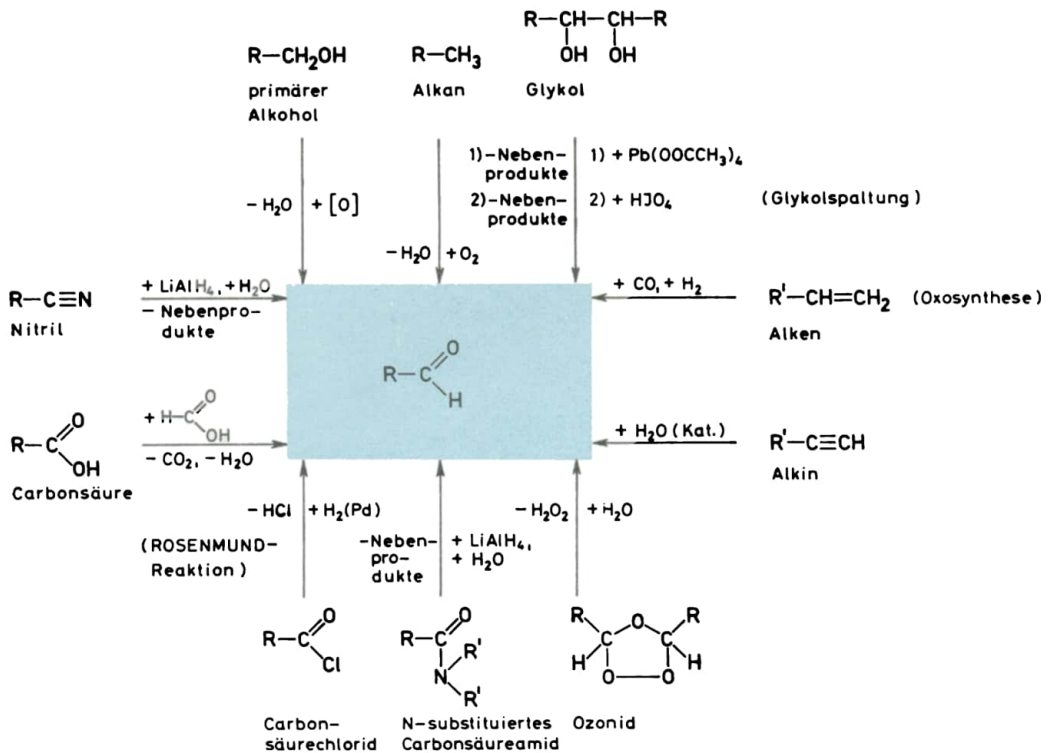
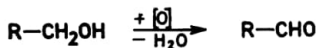


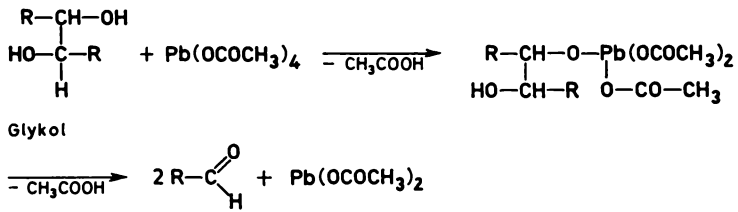
Bild 11.1. Möglichkeiten der Darstellung aliphatischer Aldehyde

1. Oxydation der primären Alkohole:

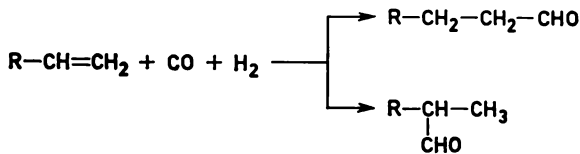


Oxydationsmittel: CrO₃.

Nebenreaktionen: weitere Oxydation zu Carbonsäuren.

2. Glykolspaltung mit Bleitetraacetat oder HJO_4 :

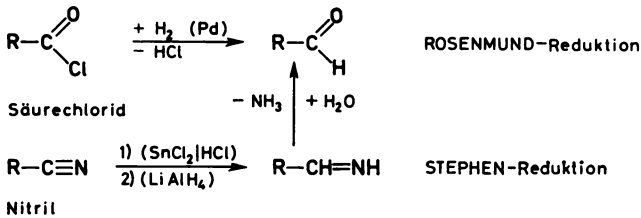
3. Oxosynthese (Hydroformylierung):



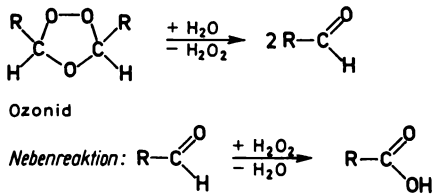
Bedingungen: 125 °C, 100 bis 400 at.

Katalysator: Dikobaltoctacarbonyl.

4. Reduktion der Säurechloride (oder Nitrile):

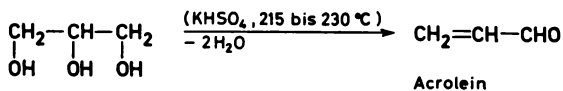


5. Hydrolytische Spaltung der Ozonide:

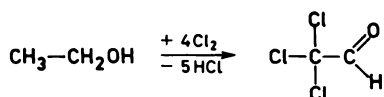


Bei reduktiver Hydrolyse (Zn + Essigsäure) kann der Aldehyd isoliert werden.

6. Acrolein aus Glycerin:



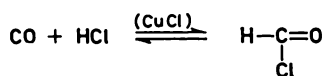
7. Chloral aus Äthanol:



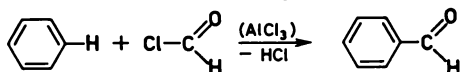
Aromatische Aldehyde

Die Möglichkeiten der Darstellung aromatischer Aldehyde sind im Bild 11.2 (↗ OCh 320) dargestellt.

1. Gattermann-Koch-Synthese:

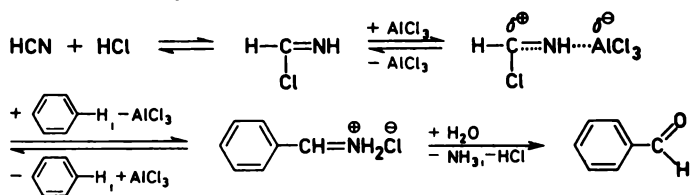
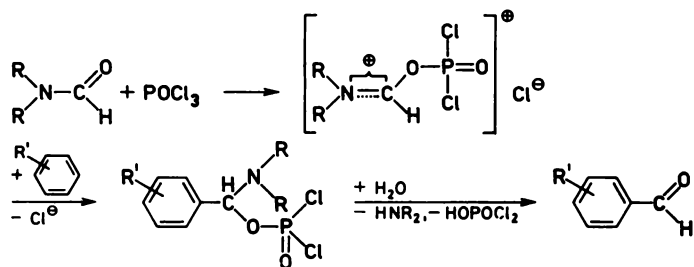


Formylchlorid

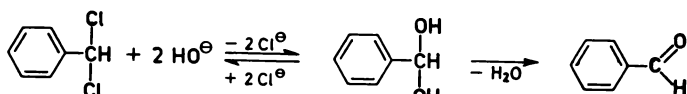


S_E -Reaktion an Aromaten (↗ OCh 6.2).

2. Gattermann-Synthese:

3. Vilsmeier-Synthese (S_E -Reaktion):

Die VILSMEIER-Synthese findet nur bei reaktionsfähigen (subst.) Aromaten Anwendung ($\text{R}' = \text{OH}, -\text{NR}_2, -\text{OR}$).

4. Umsetzung von Benzalchlorid (S_N -Reaktion):

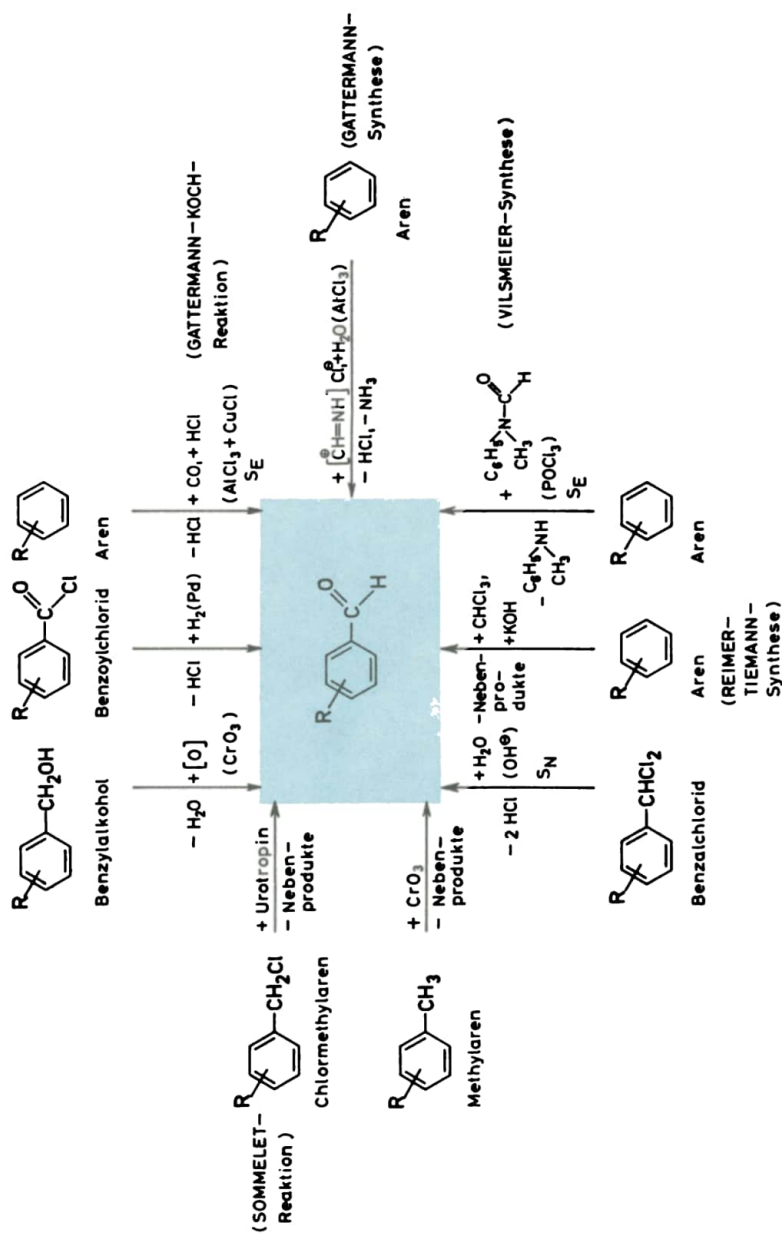
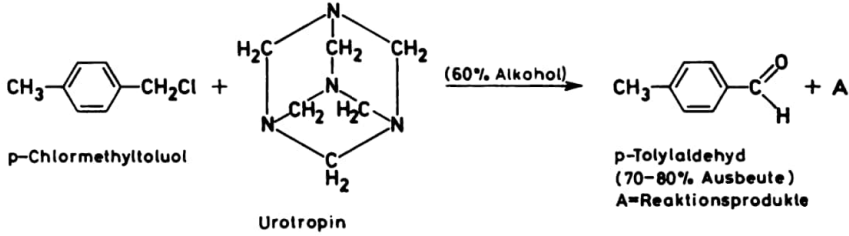


Bild 11.2. Möglichkeiten der Darstellung aromatischer Aldehyde

5. Sommelet-Reaktion:



Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht eindeutig geklärt.

Ketone

Aliphatische Ketone

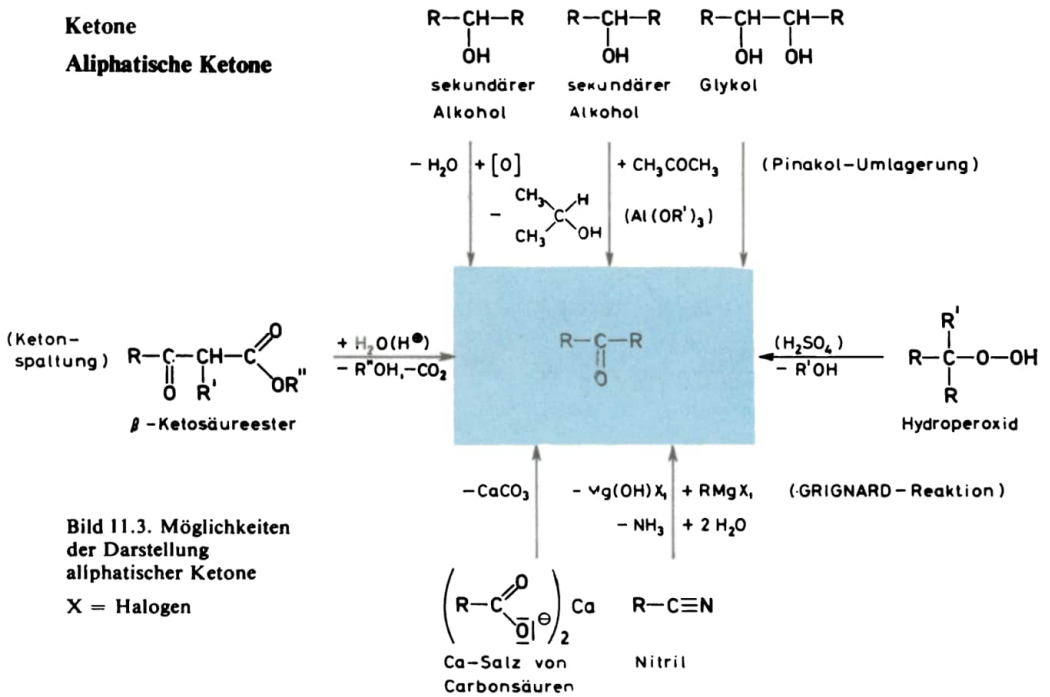
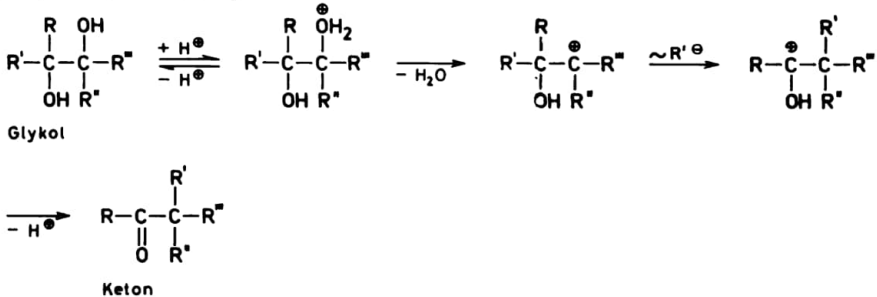


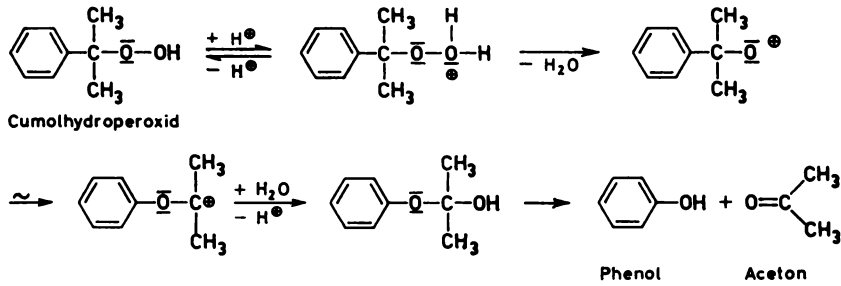
Bild 11.3. Möglichkeiten der Darstellung aliphatischer Ketone
X = Halogen

1. Oppenauer-Oxydation / Bild 13.3.

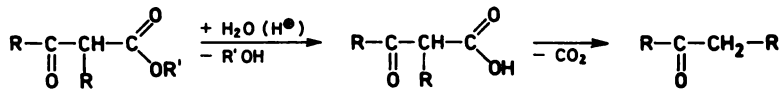
2. Pinakol-Umlagerung:



3. Spaltung des Cumolhydroperoxids:



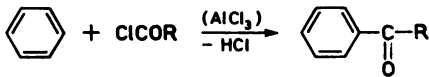
4. Ketonspaltung der β -Ketosäureester:



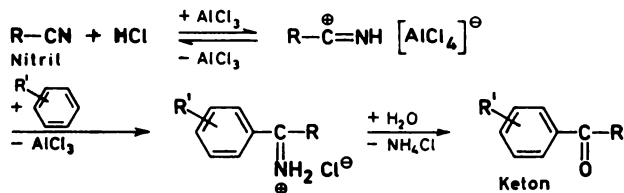
5. Umsetzung von Nitrilen (GRIGNARD-Reaktion) ↗ OCh 10.3.

Aromatische Ketone

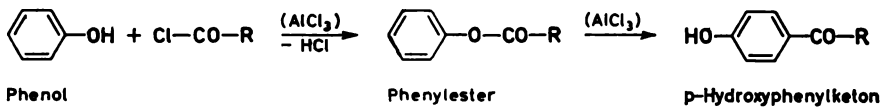
1. Friedel-Crafts-Acylierung (S_E -Reaktion, Mechanismus ↗ OCh 6.2.):



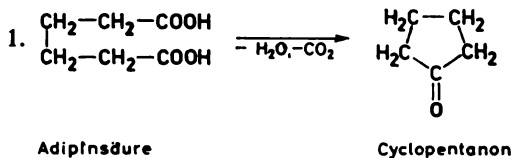
2. Synthese nach Houben-Hoesch:

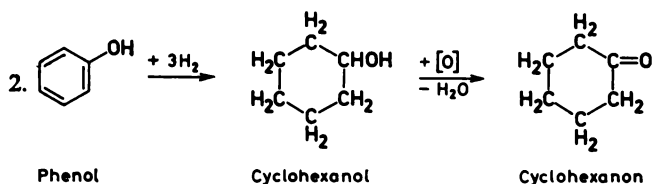


3. Fries-Reaktion:



Cycloalkanone

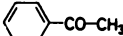
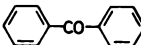
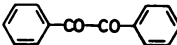

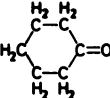
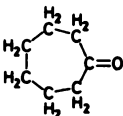




chE Tabelle 11.1. Physikalische Eigenschaften wichtiger Aldehyde

Aldehyd	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Formaldehyd	$\text{H}-\text{C}=\text{O}$ H	- 92	- 21	0,815
Acetaldehyd	CH_3-CHO	- 123	+ 20,8	0,781
Propionaldehyd	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	- 81	+ 48,8	0,807
n-Butyraldehyd	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$	- 97	+ 75	0,817
Isobutyraldehyd	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CHO} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	- 66	+ 61	0,794
Chloral	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$	- 57,5	+ 97,8	1,512
Glyoxal	$\text{OHC}-\text{CHO}$	+ 15	+ 50,4	1,140
Acrolein	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	- 88	+ 52,5	0,841
Crotonaldehyd	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	- 76,5	+ 104	0,859
Benzaldehyd		- 56	+ 179	1,046
p-Tolylaldehyd		fl.	+ 204	1,019
o-Chlorbenzaldehyd		+ 11	+ 213/748 mm	1,252
m-Chlorbenzaldehyd		+ 17	+ 213	1,250
p-Chlorbenzaldehyd		+ 48	+ 213/748 mm	1,196
Salicylaldehyd		+ 1,6	+ 197	1,169
Anisaldehyd		+ 2,5	+ 248	1,123

Tabelle 11.2. Physikalische Eigenschaften der wichtigsten Ketone

Keton	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in gcm ⁻³
Dimethylketon	CH ₃ —CO—CH ₃	−95	+ 56,1	0,791
Methyläthylketon	CH ₃ —CO—CH ₂ —CH ₃	−86	+ 79,6	0,805
Diäthylketon	CH ₃ —CH ₂ —CO—CH ₂ —CH ₃	−42	+ 101,7	0,814
Hexanon-(2)	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —CO—CH ₃	−56,9	+ 127,2	0,830
Di-n-Propylketon	(CH ₃ —CH ₂ —CH ₂) ₂ —CO	−34	+ 144,2	0,821
Monochloraceton	Cl—CH ₂ —CO—CH ₃	−44,5	+ 119	1,162
s-Dichloraceton	Cl—CH ₂ —CO—CH ₂ —Cl	+45	+ 173,4	1,383
Acetylaceton	CH ₃ —CO—CH ₂ —CO—CH ₃	−23	+ 137	0,976
Acetophenon		+19,6	+ 202	1,028
Benzophenon		+48	+ 305	1,083
Diacetyl	CH ₃ —CO—CO—CH ₃	—	+ 89	0,973
Benzil		+95	+ 95	1,521
Cyclopentanon		−51,3	+ 130,6	0,953
Cyclohexanon		−31,2	+ 155,7	0,946
Cycloheptanon		—	+ 179	0,950

Die *Kp.*-Werte der Aldehyde und Ketone liegen über denen der Alkane und anderer nicht assoziierter Flüssigkeiten von vergleichbarer Molmasse (im allgemeinen 50 bis 80°C höher als die KW).

IR-Spektren

Intensive Bande bei 1740 bis 1705 cm⁻¹ (C—O-Valenzschwingung), die durch Nachbargruppen bis 1660 bzw. 1740 cm⁻¹ verschoben sein kann.

CH₃—CH=CH—CHO, Crotonaldehyd: 1680 bis 1705 cm⁻¹.

Wenn sich ein konjugiertes System ausbilden kann (Crotonaldehyd) oder auch Gruppen mit *-I*-Effekt in Nachbarschaft stehen, dann tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen ein. Bei 2820 bis 2720 cm⁻¹ treten C—H-Valenzschwingungen (meist Doppelbande) auf.

UV-Spektren

Die Absorption kommt durch Übergang von ungepaarten Elektronen des Sauerstoffs auf höhere Energieniveaus zustande (bei Aceton λ_{max} 187 und 280 nm).

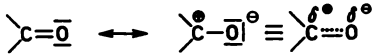
NMR-Spektren

Aldehydprotonen: Die Signale liegen bei sehr niedrigem Feld ($\delta = 9,7$ ppm) um 4 ppm höher als Vinylprotonen. Die Signale der Protonen von **Methylketonen** ($\text{CH}_3\text{—CO—R}$) liegen um 0,3 ppm höher als in entsprechenden Alkenen ($\text{CH}_3\text{—C=CR}_2$).



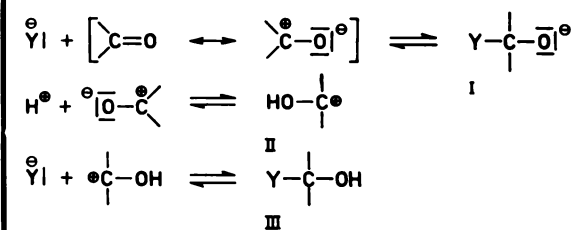
St Die C=O-Bindung besteht aus σ - und π -Bindungen zwischen den Atomen C und O. Sie ist eine polarisierte Bindung (\nearrow OCh 7.2.), die durch die unterschiedliche EN der Atome zustandekommt und durch das vorhandene Dipolmoment bestätigt wird ($\mu = 2,7$ D). C=O-Bindung in Äthern: $\mu = 1,2$ D.

Bei vollständiger Polarisierung müßte man den Wert $\mu = 5,7$ D erwarten, deshalb ist die π -Bindung nur partiell polarisiert:



Die C=O-Bindung (Bindungsenergie $179 \text{ kcal mol}^{-1}$) zeigt sich reaktiver als die C=C-Bindung (Bindungsenergie $145 \text{ kcal mol}^{-1}$).

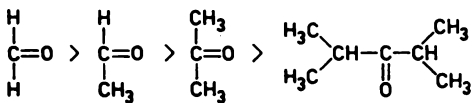
chE | Allgemeines Schema für Additionsreaktionen an Carbonylgruppen:



Die Addition einer Base Y^{\ominus} führt zu (I), das sich weiter stabilisieren kann. Protonen erhöhen die Polarität der C=O-Bindung beträchtlich, indem die Positivierung des C-Atoms verstärkt wird (II). Damit ist der nucleophile Angriff von Y^{\ominus} unter Bildung von (III) weiter begünstigt.

| Additionsreaktionen an C=O-Bindungen werden durch Protonen katalytisch beeinflusst.

Auf Grund sterischer Effekte gilt folgende Reihe:



Cyclische Ketone (Cyclohexanon) addieren schneller. Gruppierungen mit $-I$ - oder $-M$ -Effekt in Nachbarschaft verstärken die Positivierung des C-Atoms und erhöhen die Additionsfähigkeit von nucleophilen Partnern (Chloral). **Aromatische Aldehyde und Ketone** geben die gleichen Additionsreaktionen. Es kann aber zu Sekundärreaktionen kommen. Besonderheiten sind bedingt durch Konjugation der CO-Gruppe mit dem aromatischen Ring.

Additionsreaktionen nucleophiler Gruppen mit O oder S als Zentrum

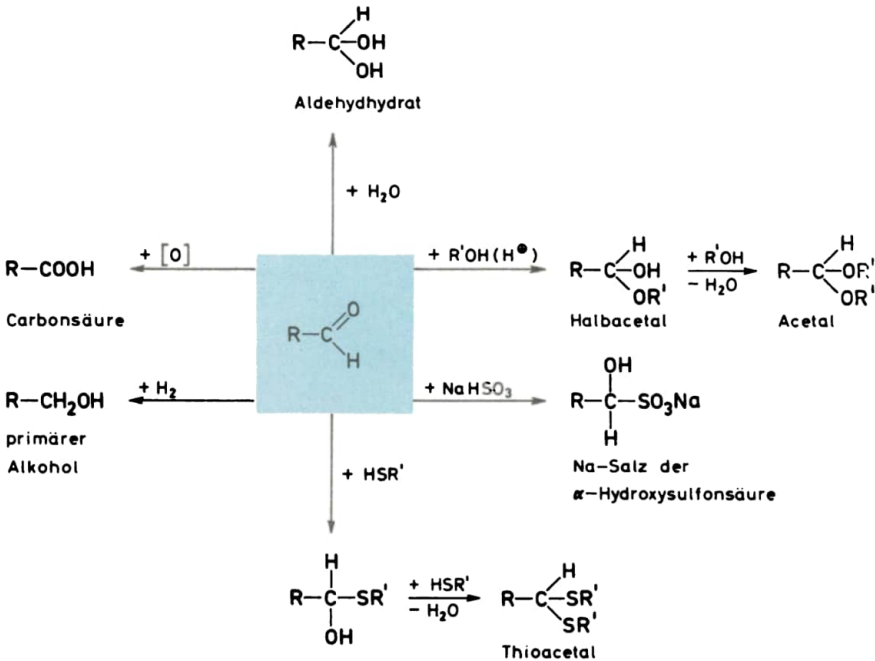


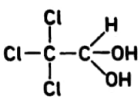
Bild 11.4. Übersicht über Additionsreaktionen bei Aldehyden mit O oder S als Zentrum nucleophiler Gruppen

Bildung der Hydrate

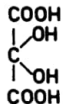
Die Hydrate sind im allgemeinen sehr instabil und zerfallen sofort wieder in die Ausgangsstoffe.

Erlenmeyersche Regel

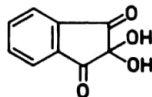
Das C-Atom kann nur dann 2 OH-Gruppen gleichzeitig binden, wenn die Nachbargruppen diese Bindungen stabilisieren können:



Chloralhydrat



Mesoxalsäurehydrat

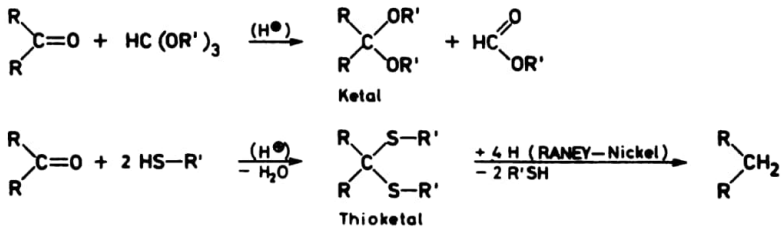


Ni-hydrin

Halbacetal- und Acetalbildung

Die Halbacetalbildung kann durch H⁺ oder OH⁻ katalysiert werden, während die Acetalbildung nur durch Protonen zu beeinflussen ist. Acetale sind im schwach alkalischen Milieu stabil und können zum Schutz der Carbonylgruppe dienen, wenn andere reaktive Gruppen im Molekül zur Reaktion gebracht werden sollen.

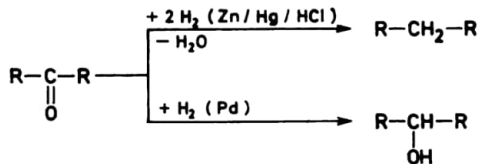
Ketone bilden unter gleichen Bedingungen mit Orthoameisensäureestern Ketale und mit Mercaptanen Thioketale:



Die Natriumbisulfitverbindungen der Aldehyde und Ketone dienen zur Abtrennung, weil sie meist schwer löslich sind. Man kann sie leicht wieder mit Säuren zersetzen.

Reduktionsreaktionen

Die Reduktion der Aldehyde erfolgt mit gewöhnlichen reduzierend wirkenden Reagenzien. Ketonreduktion nach CLEMMENSEN zum Alkan oder zum sekundären Alkohol:



Additionsreaktionen nucleophiler Gruppen mit N als Zentrum

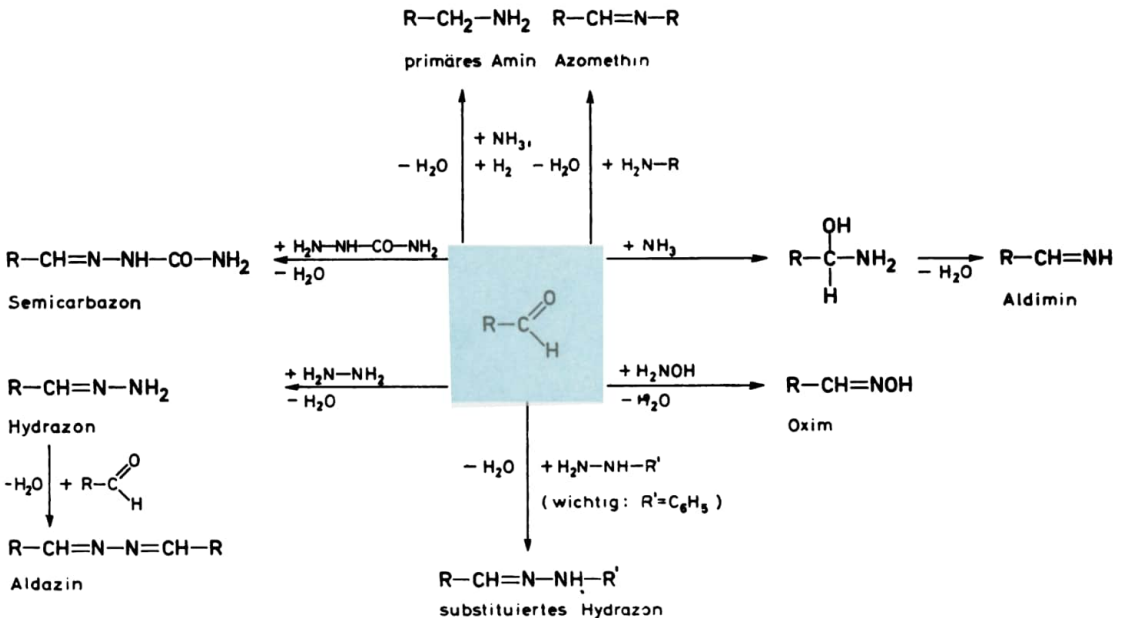
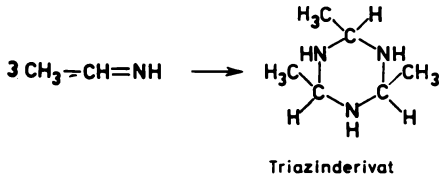
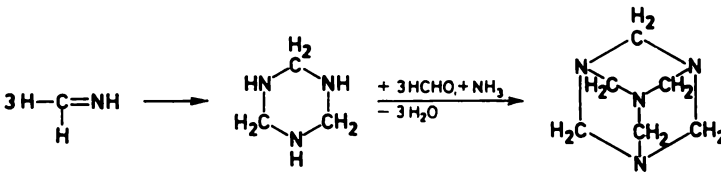


Bild 11.5. Übersicht über Additionsreaktionen bei Aldehyden mit N als Zentrum nucleophiler Gruppen

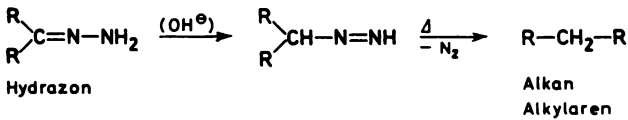
Mit NH_3 entstehen zunächst **Ammoniakate**, dann Aldimine, die aber meist cyclisieren:



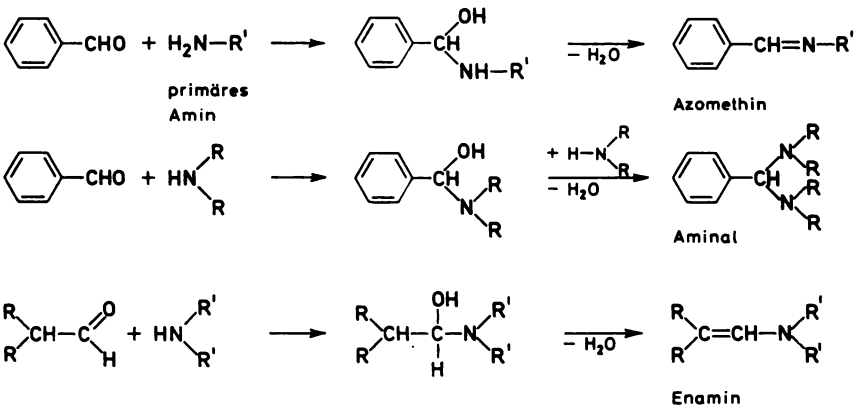
Formaldehyd bildet **Hexamethylenetetramin** (Urotropin):



Wolff-Kishner-Reduktion der Hydrazone:



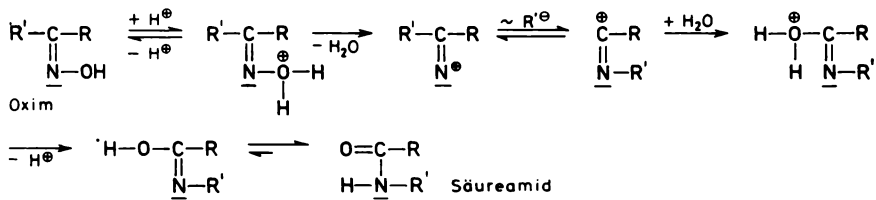
Primäre Amine bilden meist **Azomethine (Schiffsche Basen)**, während sekundäre Amine mit Benzaldehyd **Aminale**, mit anderen Aldehyden **Enamine** ergeben:



Bei der Bildung von **Oximen**, **Hydrazonen**, **substituierten Hydrazonen (Phenylhydrazonen)** und **Semicarbazonen** findet im Primärschritt immer Addition statt, während im Sekundärschritt durch Wasserabspaltung (E-Reaktion) eine Stabilisierung einsetzt.

Diese Umsetzungsprodukte der Aldehyde und Ketone kann man zur Isolierung, Reinigung und Identifizierung benutzen. Am besten eignet sich die Umsetzung mit p-Nitro- oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum substituierten Phenylhydrazon.

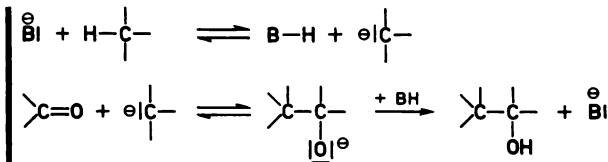
Ketoxime geben Beckmann-Umlagerung:



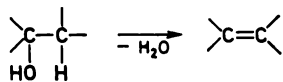
R' und die *trans*-ständige OH-Gruppe vertauschen ihre Plätze.

Carbanionen als Zwischenstufen

Das Carbanion wird in einer Primärreaktion gebildet und kann sich dann an die C=O-Bindung addieren:



Es kann noch Stabilisierung durch eine E-Reaktion erfolgen:



Alle diese Umsetzungen werden durch Basen katalytisch beeinflusst.

Die Übersicht über Reaktionen von Aldehyden mit C—H-aciden Verbindungen ist im Bild 11.6 (/OCh 330) dargestellt.

Die Addition von CN⁻ führt zu Hydroxynitrilen (Cyanhydrine) und wird als Cyanhydrinreaktion bezeichnet. Durch Verseifung der Nitrilgruppe entstehen α-Hydroxycarbonsäuren.

Die Äthinylierung wird mit NaNH₂ in flüssigem NH₃ durchgeführt, wobei sich die Base $\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\text{C}-\text{H}$ bildet. Aliphatische Aldehyde werden mit Kupferacetylid, Ketone mit Acetylen und KOH umgesetzt.

Bei der Aldolreaktion setzt sich ein Aldehyd oder Keton (*Carbonylkomponente*) mit sich selbst bzw. anderen Aldehyden oder Ketonen (*Methylenkomponente*) um. Diese Reaktion wird durch Basen und Säuren katalysiert.

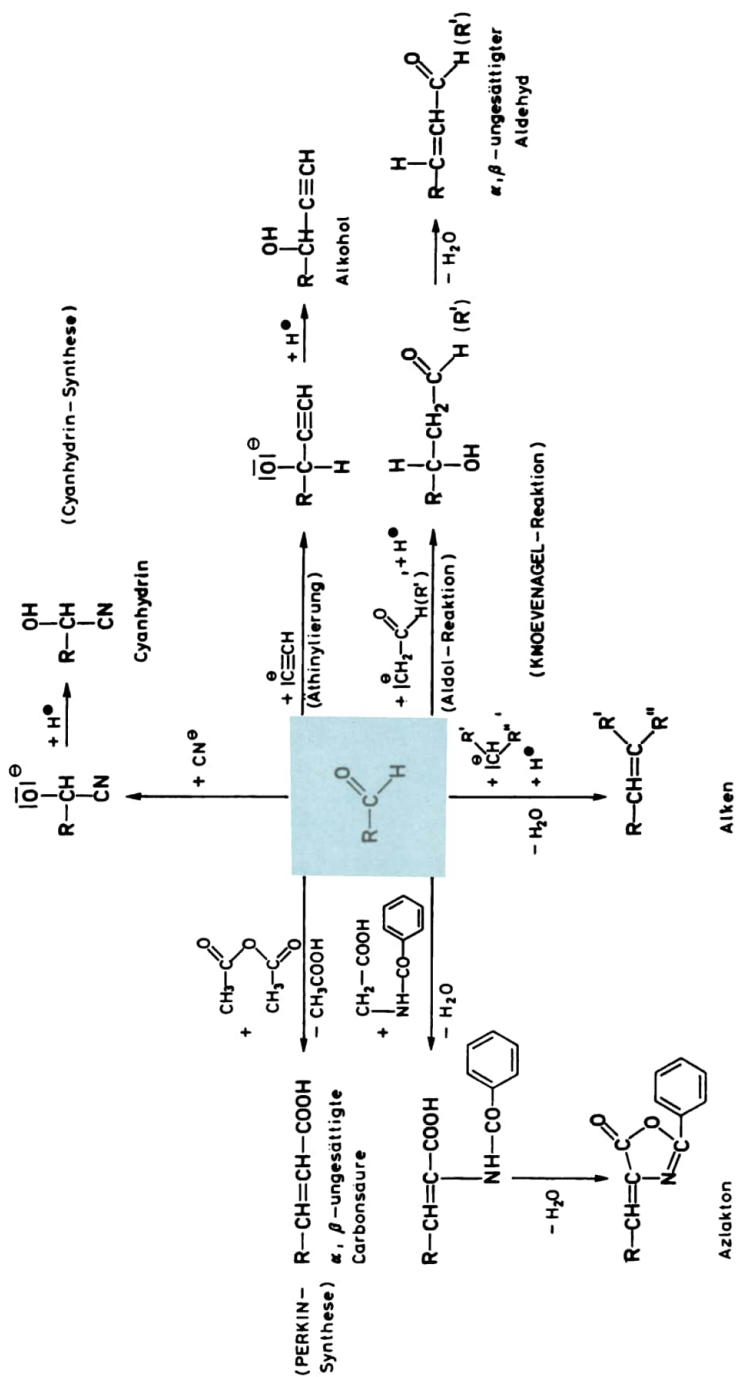
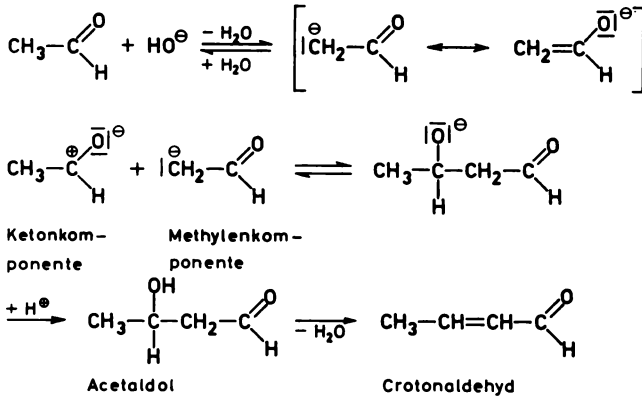


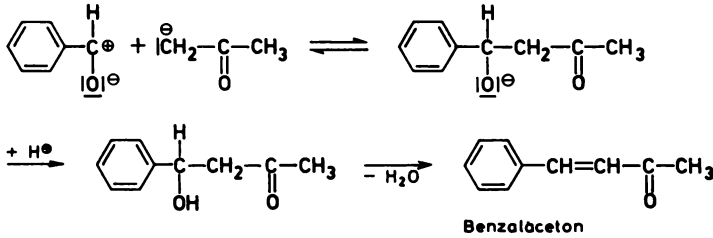
Bild 11.6. Übersicht über Reaktionen von Aldehyden mit C-H-aciden Verbindungen

Aus Acetaldehyd entsteht Acetaldol:



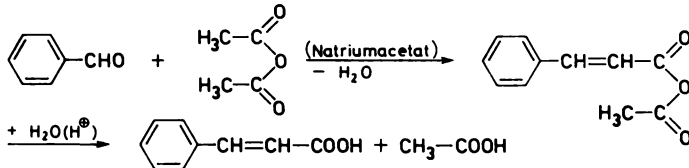
Ketone fungieren bei der Aldolreaktion mit Acetaldehyd immer als Methylenkomponente. Sie gehen nur unter verschärften Bedingungen eine solche Reaktion ein.

Reaktion mit Benzaldehyd und Aceton:



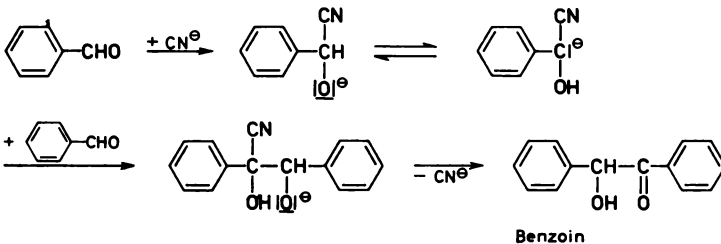
Aromatische Aldehyde sind bei der Aldolreaktion am reaktionsträgsten. Nach dem Prinzip der Aldolreaktion lassen sich noch **andere C—H-acide Verbindungen** umsetzen.

Bei der **Perkin-Synthese** erhält man aus Benzaldehyd und Acetanhydrid Zimtsäure:



Die **ERLENMEYER-Synthese** führt über die Azlactone zu α -Aminosäuren (↗ OCh 16.1.2.).

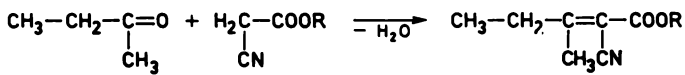
Auch die **Benzoinkondensation** aromatischer Aldehyde mit Kaliumcyanid stellt im letzten Schritt eine Aldolreaktion dar:



Die **Knoevenagel-Synthese** ist ein Spezialfall der Aldolreaktion. Die Methylenkomponente (Malonsäure, Malonester, Cyanessigester usw.) muß eine sehr acide CH_2 -Gruppe enthalten.

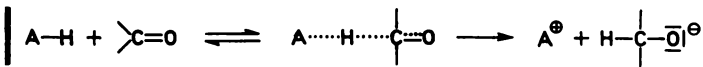
Katalysatoren: Piperidin, Ammoniumacetat in Gegenwart von Eisessig.

So entsteht aus Butanon und Cyanessigester 2-Cyan-3-methylpenten-(2)-carbonsäureester:



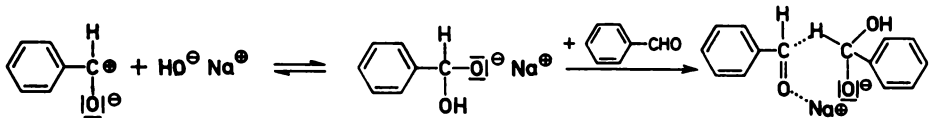
Hydridübertragungsreaktionen

Es können sich auch H-Atome als Anionen an $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen addieren. Sie treten während der Reaktion nicht auf (Kryptobasen):

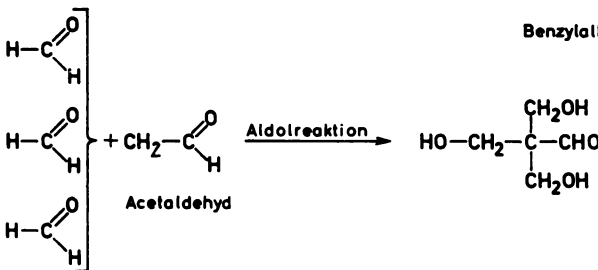
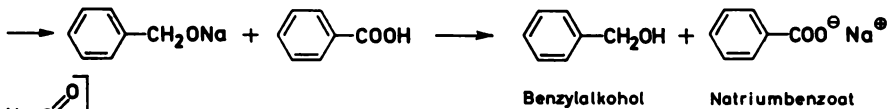


Grignard-Reaktion / OCh 10.3.

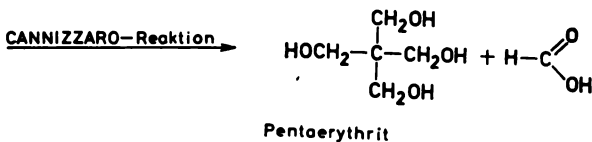
Cannizzaro-Reaktion:



Benzaldehyd



Formaldehyd

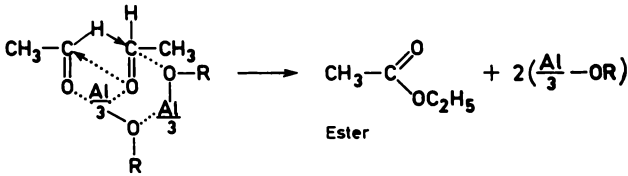


Die **Aldolreaktion** benötigt eine aktive CH_2 -Gruppe, ist auf aliphatische Reihen beschränkt und läuft dort sehr schnell ab.

Die **Cannizzaro-Reaktion** benötigt keine aktive CH_2 -Gruppe und ist auf Formaldehyd, aromatische und heterocyclische Aldehyde beschränkt. Die CANNIZZARO-Reaktion läuft nach der Aldolreaktion ab, wenn die Voraussetzungen dafür vorhanden sind (Synthese des Pentaerythrits).

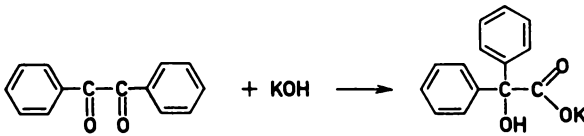
Claisen-Tischtschenko-Reaktion

Sie führt zu Carbonsäureestern und ist nur mit enolisierbaren aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von schwachen Basen (Aluminiumalkoholat) zu realisieren:



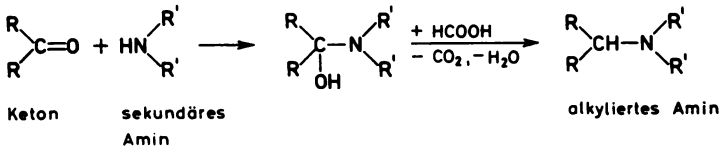
Benzilsäureumlagerung

Sie ist mit der CANNIZZARO-Reaktion verwandt:

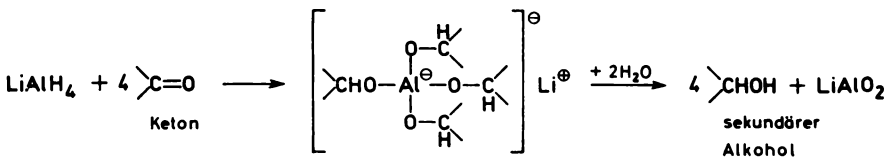


Leukart-Wallach-Reaktion

Sie stellt eine reduktive Alkylierung von Aminen mit Aldehyden oder Ketonen und Ameisensäure als Reduktionsmittel dar:



Reduktion von Aldehyden und Ketonen mit komplexen Metallhydriden (LiAlH_4 , LiBH_4 , NaBH_4):



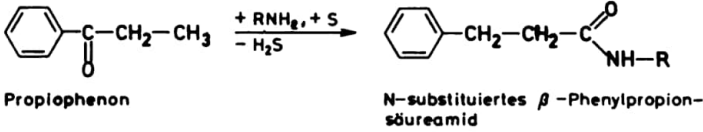
Aus Aldehyden entstehen primäre, aus Ketonen sekundäre Alkohole.

Autoxydationen

Benzaldehyd ergibt Benzoesäure (radikalischer Mechanismus), wobei intermediär das Benzoyl-Radikal und Benzopersäure entstehen.

Willgerodt-Kindler-Reaktion

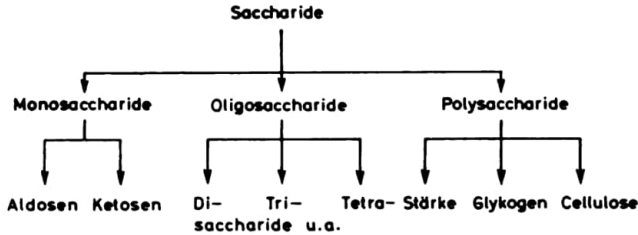
Arylalkylketone gehen mit Schwefel und Aminen in Carbonsäureamide über:

**12. Kohlenhydrate**

Bez Kohlenhydrate, Saccharide, Zucker.

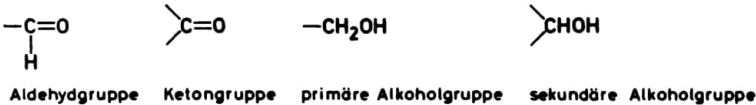
Eine systematische Nomenklatur der Kohlenhydrate existiert nicht. Alle Verbindungen dieses Typs haben die Endung *-ose*.

Etg

**12.1. Monosaccharide****12.1.1. Übersicht und Nomenklatur**

Elemente: C, H, O.

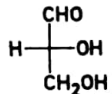
Funktionelle Gruppen:



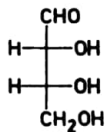
Nach der Anzahl der O-Atome unterscheidet man:

Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen, Heptosen usw.

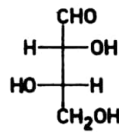
Etg Aldosen

Aldotriosen

D(+)-Glycerinaldehyd

Aldotetrosen

D(-)-Erythrose



L(-)-Threose

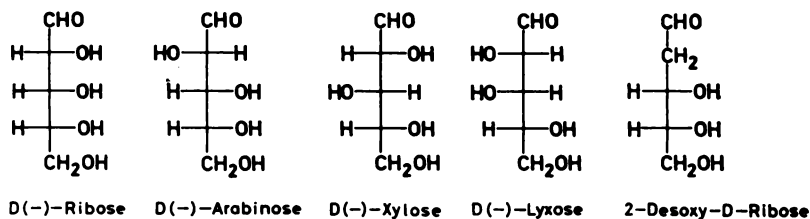
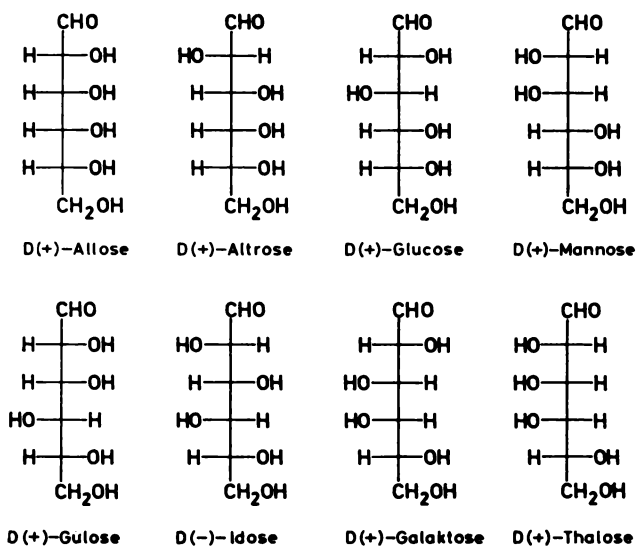
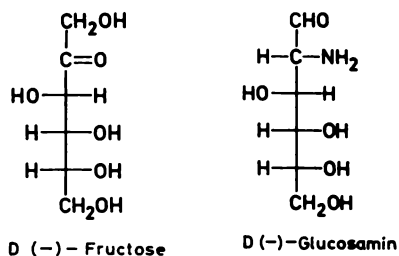
Aldopentosen**Aldohexosen****Ketosen****Aminoaldosen****Ketohexosen**

Tabelle 12.1. Vorkommen einiger wichtiger Monosaccharide

Monosaccharid	Typ	Vorkommen
L-Arabinose	Aldopentose	Koniferen, Glykoside, Polysaccharide (Araban)
D-Ribose	Aldopentose	Nucleinsäuren, Vitamine, Coenzyme
2-Desoxyribose	Aldopentose	Nucleinsäuren (<i>RNS</i> , <i>DNS</i>)
D-Xylose	Aldopentose	Polysaccharide (Xylan)
D-Glucose	Aldohexose	Cellulose, Stärke, Blut, Rohrzucker, Zuckerrübe, süße Früchte
D-Mannose	Aldohexose	Mannaesche
D-Galaktose	Aldohexose	Lactose, Melibiose, Raffinose, Polysaccharide (Galactan)
D-Fructose	Ketohexose	Rohrzucker, Honig, Früchte, Polysaccharide

12.1.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst Gewinnung aus Naturprodukten (Polysaccharide, Glykoside u. a.). Die Kettenverlängerung (KILIANI-FISCHER-Synthese) führt zu racemischen Gemischen, die man erst trennen muß. Glycerinaldehyd und 2-Hydroxyaceton geben in alkalischer Lösung ein Gemisch, aus dem E. FISCHER (1890) Hexosen isolieren konnte.

phE

Monosaccharid	<i>F.</i> in °C	$[\alpha]_D^{20}$	ρ in g cm ⁻³
D-Glycerinaldehyd	+140	+ 14	1,455
D-Ribose	+ 95	- 25	—
D-Arabinose	+159	+105	1,585
D-Xylose	+145	+ 92	1,525
D-Lyxose	+106	+ 5,5	1,545
D-Glucose	+146	+ 52	1,544
D-Mannose	+132	+ 14,5	1,539
D-Galaktose	+165	+ 83,3	—
D-Fructose	+102	- 92	1,669

Tabelle 12.2
Physikalische Eigenschaften
von D-Monosacchariden

¹⁾ $[\alpha]_D^{20}$ -Werte sind Gleichgewichtswerte zwischen α - und β -Form.

Die Monosaccharide sind farblose, kristalline Verbindungen mit süßem Geschmack. In Lösungen drehen sie die Ebene des polarisierten Lichtes ($[\alpha]_D$ -Werte). Der Drehwert (spezifische Drehung) ist abhängig von Lösungsmittel, Temperatur und Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes.

St Optische Aktivität

Enthält ein Molekül ein asymmetrisches C-Atom (keine Symmetrieebene und kein -zentrum), dann gibt es 2 Isomere (Enantiomere), die sich in ihren Eigenschaften nur dadurch unterscheiden, daß sie die Ebene des polarisierten Lichtes in entgegengesetzter Richtung drehen können. Sie verhalten sich in ihrem geometrischen Aufbau wie **Bild und Spiegelbild**. Das Gemisch beider Antipoden nennt man **Racemat** oder **racemisches Gemisch** (optisch inaktiv).

Die beiden Antipoden des Glycerinaldehyds haben dann folgende Konfiguration:



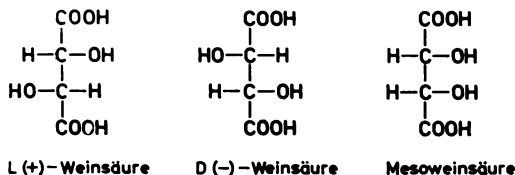
L (-) - Glycerinaldehyd

D (+) - Glycerinaldehyd

Man unterscheidet somit L- und D-Konfiguration. Verbindungen mit einem asymmetrischen C-Atom sind u. a.:

α -Hydroxycarbonsäuren (z. B.: Milchsäure), α -Aminosäuren, α -Halogen-carbonsäuren, sek.-Butylalkohol usw.

Als Bezugssystem wurde von E. FISCHER der D(+)-Glycerinaldehyd gewählt (relative Konfigurationszuordnung). Neuere Arbeiten haben bewiesen, daß der D(+)-Glycerinaldehyd auch absolut die Anordnung der Substituenten im Molekül widerspiegelt (absolute Konfigurationszuordnung), wie sie von E. FISCHER angenommen wurde. Sind aber zwei oder mehrere gleichwertige Zentren im Molekül, dann treten zusätzlich noch optisch inaktive Formen auf (*meso*-Formen). Bei der Weinsäure gibt es folgende **Enantiomere**:

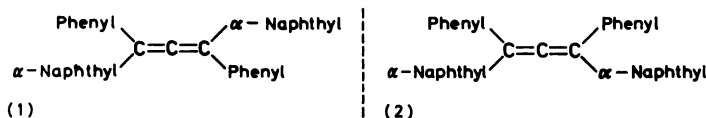


Während die L- und D-Weinsäure als Antipoden optisch aktiv sind, wird durch das Vorhandensein einer Symmetrieebene in der *meso*-Form das Drehvermögen beider Teile kompensiert, so daß als Summe keine Drehung der Lichtebene resultiert. Es gibt kein Bild-Spiegelbild-Verhältnis mehr, weil beide Formen identisch sind. Im allgemeinen gilt, daß 2^n Enantiomere zu erwarten sind, wenn n die Anzahl der asymmetrischen C-Atome angibt.

Asymmetrie ist deshalb kein ausreichendes Kriterium mehr für das Auftreten optischer Aktivität. (Sie gilt ausnahmslos für Moleküle mit einem asymmetrischen C-Atom.) Voraussetzung ist das Nichtvorhandensein einer Symmetrieebene oder eines Symmetriezentrums bzw. von Symmetrieachsen. Dafür prägt man heute den Begriff **Dissymmetrie**.

CAHN, INGOLD und PRELOG haben in jüngster Zeit eine neue Bezeichnungsweise für optisch aktive Verbindungen vorgeschlagen. Dabei werden die mit dem asymmetrischen C-Atom verbundenen Atome nach abnehmenden Atomnummern angeordnet. Die Rangfolge der Substituenten ist dann rechtsläufig (*R*-Konfiguration) oder linksläufig (*S*-Konfiguration) [Angew. Chem. 78 (1966) 413].

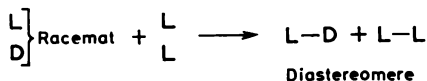
Auch Verbindungen ohne asymmetrische C-Atome können optisch aktiv sein, wenn sie in 2 spiegelbildlichen Isomeren auftreten können (z. B. Allene, die 2 verschiedene Substituenten tragen):



Wird durch raumerfüllende Gruppen die freie Drehbarkeit einer C—C-Bindung aufgehoben, kann es zur Bildung von Enantiomeren kommen (**Atropisomerie**):

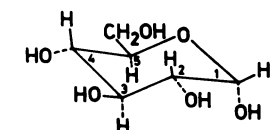
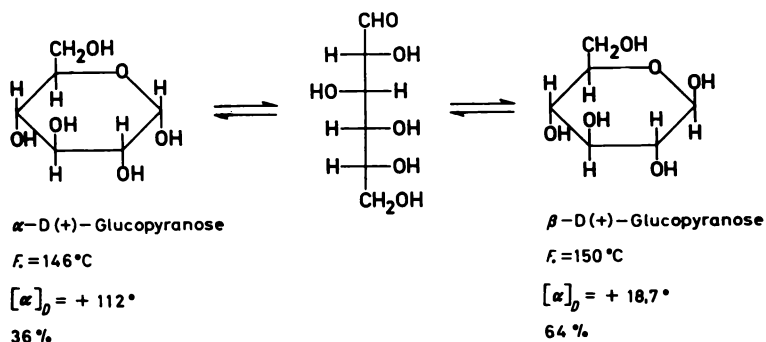


Bei der Neubildung eines Asymmetriezentrums durch Synthese entsteht im allgemeinen das Racemat, das durch geeignete Operationen in die Antipoden getrennt werden kann (**Racematspaltung**):

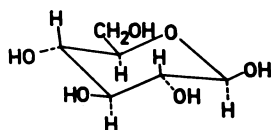


Diastereomere unterscheiden sich in ihrem physikalischen Verhalten und sind so zu trennen (verschiedene Kristallform, Löslichkeit usw.). Durch Zugabe geeigneter optisch aktiver Verbindungen bei der Bildung neuer Asymmetriezentren durch Synthese kann ein Antipode bevorzugt entstehen (**asymmetrische Synthese**). Die *optische Urzeugung* ist sicherlich darauf zurückzuführen.

Der räumliche Bau der Moleküle wird bei den Kohlenhydraten durch die offenkettige Form nicht vollständig wiedergegeben. D-Glucose bildet keine Bisulfitverbindung und zeigt **Mutarotation**. Das ist nur so zu erklären, daß auch das C-Atom 1 (Aldehydgruppe) asymmetrisch ist. Dieses wird durch die Bildung einer intramolekularen Halbacetalform verwirklicht. In der D-Glucose besteht z. B. ein Gleichgewicht zwischen der offenkettigen und 2 **Halbacetalformen**:



α -D(+)-Glucopyranose
(OH-Gruppe am C-Atom 1 steht axial!)



β -D(+)-Glucopyranose
(OH-Gruppe am C-Atom 1 steht äquatorial!)

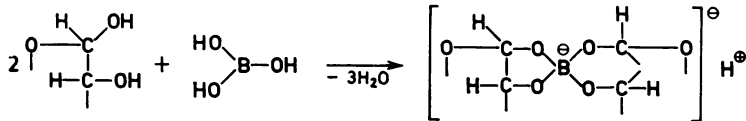
Pyranosen

Es bildet sich ein 6-Ring zwischen der OH-Gruppe am C-Atom 5 und der Aldehydgruppe am C-Atom 1 der offenkettigen Form, wobei das C-Atom 1 asymmetrisch wird und somit 2 geometrische Isomere bilden kann (α - und β -Form). Die β -Form ist stabiler, weil die OH-Gruppe am C-Atom 1 äquatorial angeordnet ist.

Bei Aldohexosen treten bevorzugt Pyranosen auf.

Anteil der offenkettigen Form bei D-Glucose: 0,5 %.

Mit Borsäure bildet α -Glucose (OH-Gruppe *cis*-ständig) einen stabilen Komplex, β -Glucose nicht:



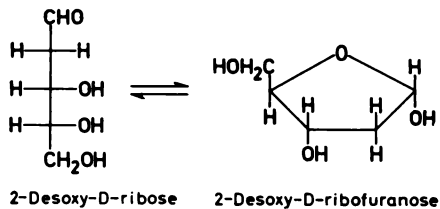
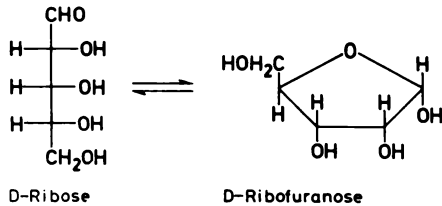
α - und β -Glucose ergeben mit Borsäure in wässriger Lösung unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten:

$\alpha > \text{Borsäure} > \beta$.

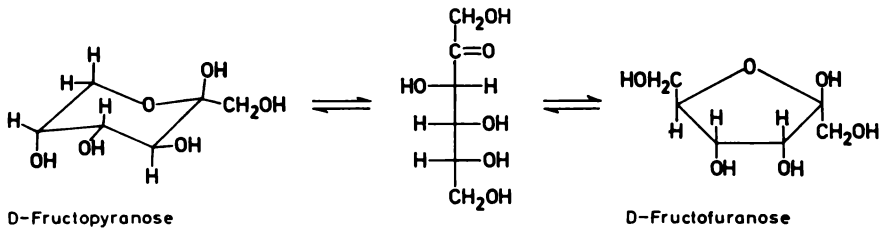
Furanosen

Es bildet sich ein 5-Ring aus zwischen der OH-Gruppe am C-Atom 4 und der Aldehydgruppe (C-Atom 1).

Bei den Aldopentosen treten bevorzugt Furanosen auf:



In der D-Fructose (wichtigste Kethexose) liegt folgendes Gleichgewicht in wässriger Lösung vor:



Mutarotation (Änderung der Drehwerte in der Lösung)

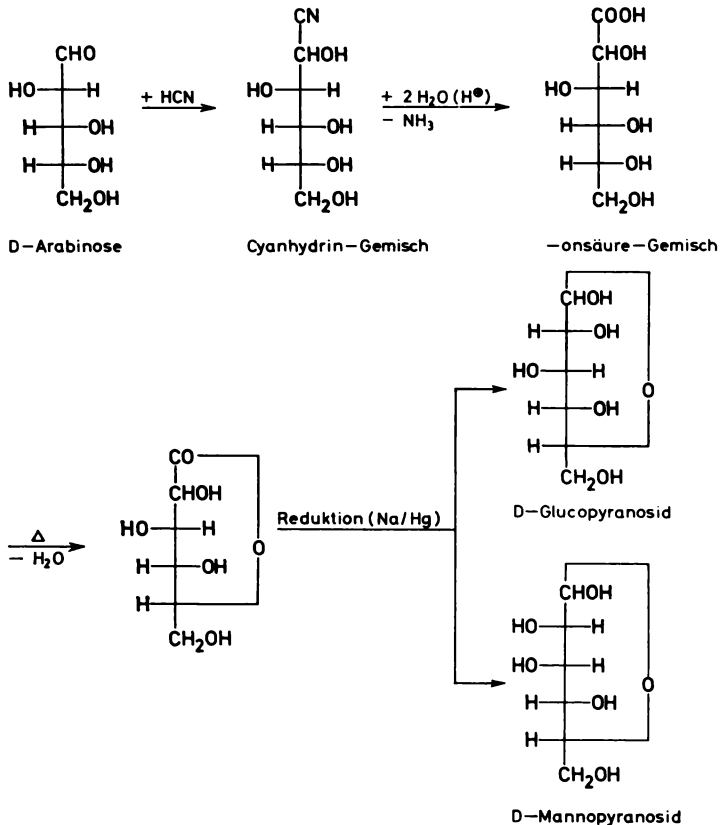
Bei der D-Glucose streben beide Formen (α - und β -Form) einem konstanten Wert von $[\alpha]_D = +52,7^\circ$ zu, während bei der D-Fructose ein Gleichgewichtswert von $[\alpha]_D = -92^\circ$ erreicht wird.

Die Mutarotation wird durch Säuren und Basen katalysiert und läuft über die offenkettige Form.

chE Reaktivität der C=O-Gruppe

Obwohl in den Monosacchariden die cyclischen Formen bevorzugt sind, finden Umsetzungen mit den freien CHO- bzw. CO-Gruppen statt, die nur in kleiner Konzentration vorliegen, aber im Gleichgewicht schnell nachgebildet werden.

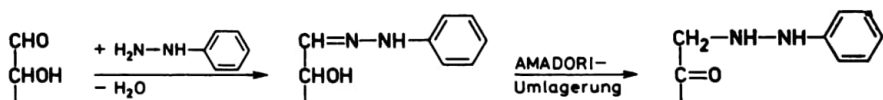
Die Übersicht über D-Glucose-Derivate ist im Bild 12.1 (↗ OCh 341) dargestellt.



Bei der Bildung des Cyanhydrins wird ein Gemisch von D-Gluconsäure- und D-Mannonsäurenitril entstehen. Die weiteren Operationen führen schließlich zu einem Zuckergemisch, bestehend aus D-Glucose und D-Mannose, d. h., bei der Entstehung eines neuen asymmetrischen Zentrums liegen im allgemeinen beide Konfigurationen zu gleichen Anteilen vor. Unter bestimmten Bedingungen (**asymmetrische Synthese**) ist es möglich, daß ein optischer Antipode bevorzugt entsteht.

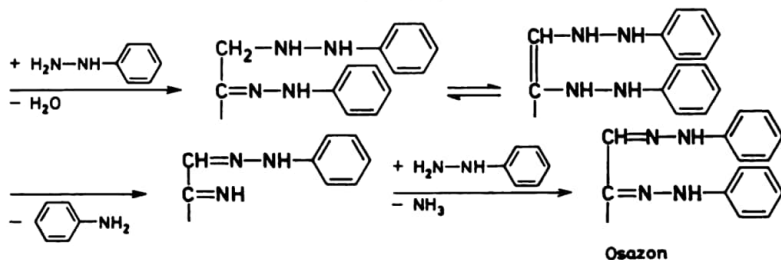
Osazonbildung

Die Umsetzung der Monosaccharide mit **Phenylhydrazin** (E. FISCHER) führt zur Bildung der Osazone, die für die Charakterisierung der Zucker eine große Rolle spielen (gut kristallisierende Verbindungen):

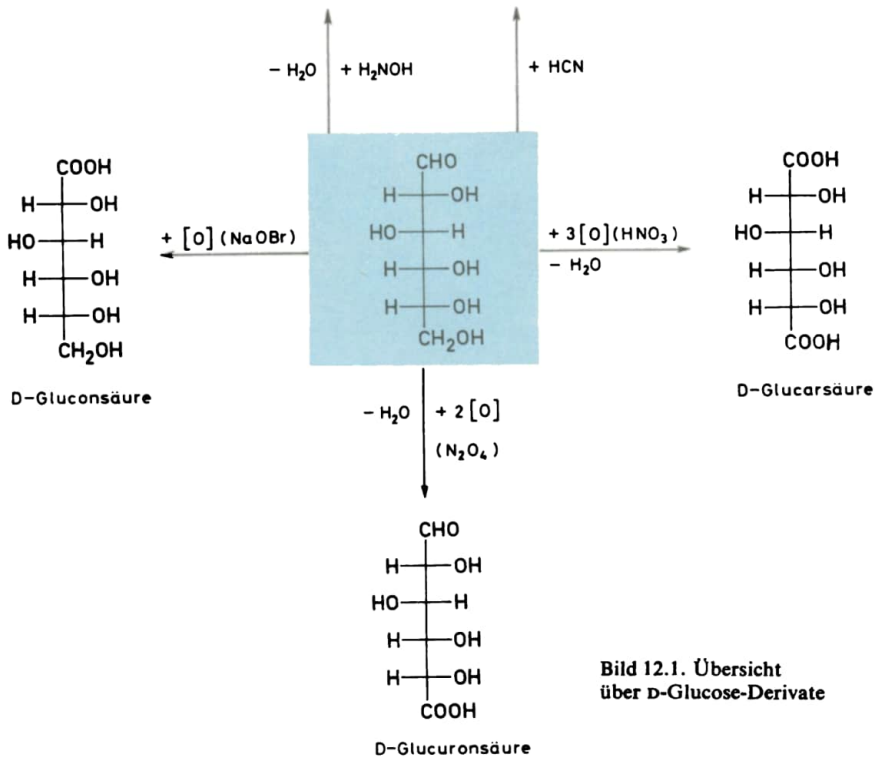
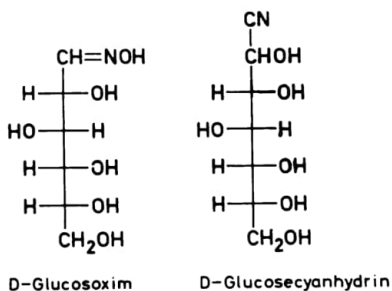


Aldose

Aldosephenylhydrazon



Osazon



D-Gluconsäure

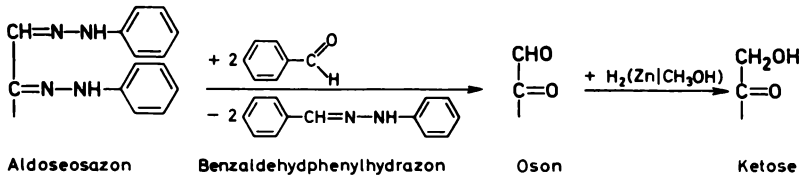
D-Glucarsäure

D-Glucuronsäure

Bild 12.1. Übersicht über D-Glucose-Derivate

Die Osazonbildung ist typisch für α -Hydroxyketone (Benzoin und Acetoin verhalten sich entsprechend).

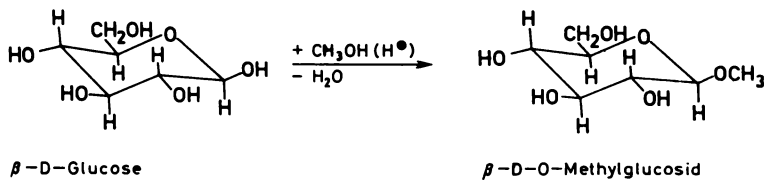
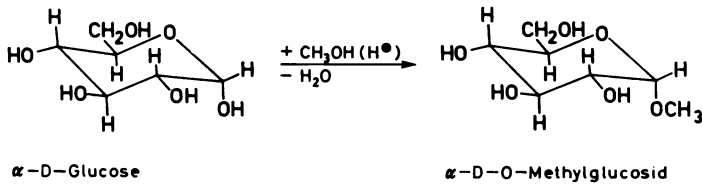
Aldosen, die sich nur in der Konfiguration der OH-Gruppe am C-Atom 2 unterscheiden, bilden das gleiche Osazon (z. B.: Glucose und Mannose).



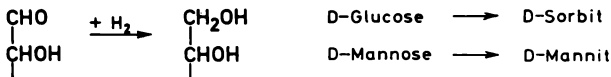
Die Osazone lassen sich auch durch starke Salzsäure zu den Osonen hydrolysieren.

Bei der Spaltung der Osazone mit Benzaldehyd entstehen die Osone (α -Ketoaldehyde) und Benzaldehydphenylhydrazon als Nebenprodukt. Die Osonen kann man mit Zn/Eisessig so reduzieren, daß die Ketogruppe erhalten bleibt. Nach dieser Methode konnte Glucose in Fructose umgewandelt werden.

Mit Methanol und Säuren entstehen die **Methylglycoside**:

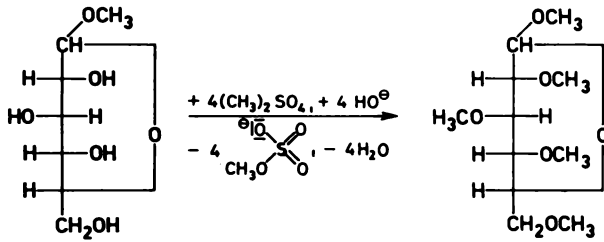


Die Reduktion der CHO-Gruppe bei Aldosen führt zu den **Zuckeralkoholen**:



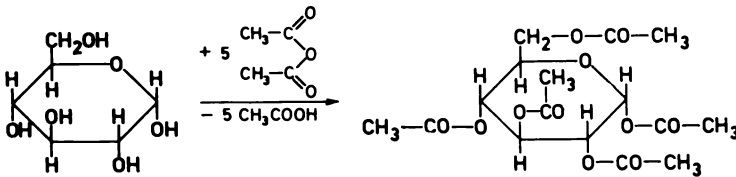
Reaktionen an den OH-Gruppen

Mit Dimethylsulfat entstehen aus den Methylglycosiden der Aldohexosen die Pentamethylverbindungen (*Verätherung*). Aus Glucose und Essigsäureanhydrid erhält man Pentaacetylglucose (*Veresterung*):



α -D-Methylglucosid

Pentamethyl- α -D-Glucose



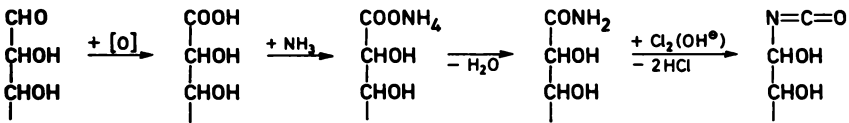
α -D-Glucose

Pentaacetyl- α -D-Glucose

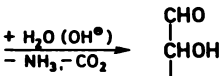
Abbaureaktionen

Man kann Aldosen und Ketosen zu niederen Homologen abbauen (z. B. Hexosen in Pentosen usw.).

Wermann-Abbau:

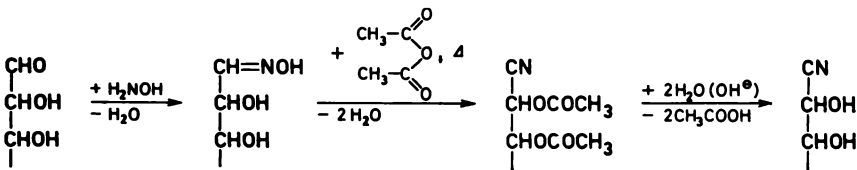


Aldohexose

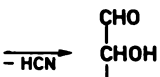


Aldopentose

Wohl-Hockett-Abbau:



Aldohexose

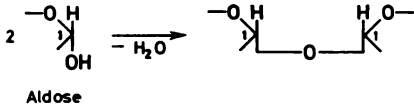


Aldopentose

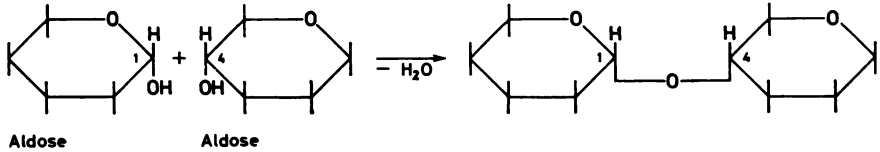
12.3. Oligosaccharide

12.3.1. Disaccharide

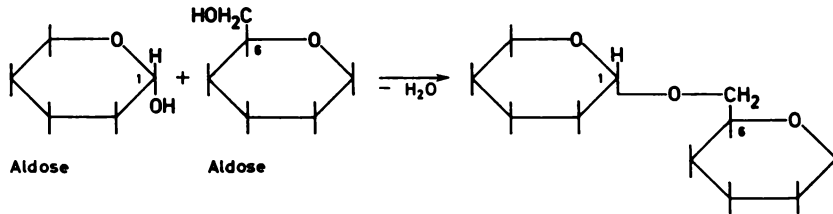
Trehalose-Typ (keine reduzierende Wirkung)



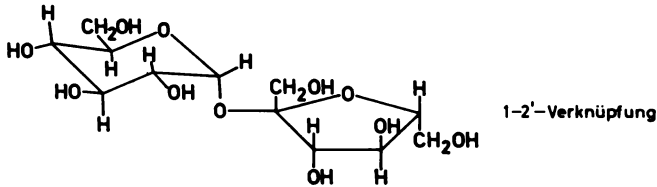
Maltose-Typ (reduzierende Wirkung)



Gentiobiiose-Typ (reduzierende Wirkung)



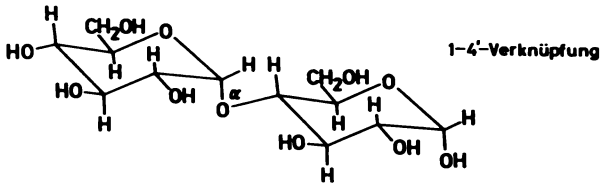
Saccharose (Rohr- oder Rübenzucker)



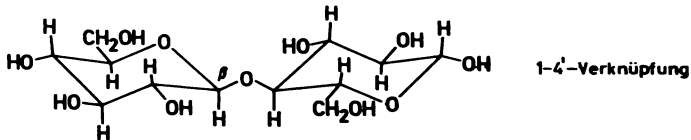
α -D-Glucopyranosyl- β -D-(+)-fructofuranose

Vk Zuckerrohr 14 bis 16%, Zuckerrübe 17 bis 20%.

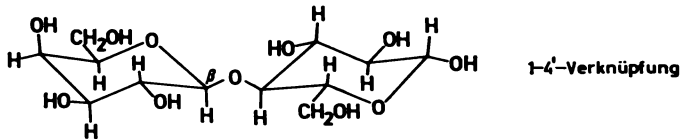
chE Die Lösung zeigt keine Mutarotation, $[\alpha]_D = +66,5^\circ$. Bei Hydrolyse entsteht Invertzucker (Gemisch aus D-Glucose und D-Fructose, $[\alpha]_D = -19,9^\circ$). Die Kinetik der Hydrolyse kann durch Messung der optischen Drehung verfolgt werden (Reaktion 1. Ordnung, Spaltung durch Ferment Invertase).

Maltose (Malzzucker)4-0 (α -D-Glucopyranosyl)- α -D(+)-glucopyranose**Vk** Stärke.

phE Es tritt Mutarotation auf. Mit FEHLINGScher Lösung erfolgt Reduktion. Bei der Hydrolyse
chE (H^+ -Ionen oder Ferment Maltase) entstehen 2 mol D-Glucose. Die Stärke wird durch das Ferment Diastase (eine α -Glucosidase) zu Maltose hydrolysiert.

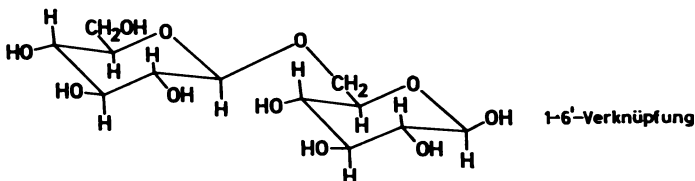
Cellobiose4-0-(β -D-Glucopyranosyl)- β -D(+)-glucopyranose**Vk** Cellulose.

Gew Sie entsteht aus Cellulose durch das Ferment Emulsin (β -Glucosidase).

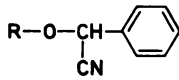
Lactose (Milchzucker)4-0-(β -D-Galaktopyranosyl)- β -D(-)-glucopyranose

Vk Milchzucker (4,5% in der Kuhmilch; 6,7% in der Frauenmilch).

chE Hydrolyse führt mit dem Ferment Lactase (β -Glucosidase) zu D-Galaktose und D-Glucose.

Gentiobiase6-0-(β -D-Glucopyranosyl)- β -D(-)-glucopyranose

Amygdalin (aus Gentiobiose und Mandelsäurenitril)



R=Gentiobioserest

chE Hydrolyse mit dem Ferment Emulsin liefert Glucose, Benzaldehyd und HCN.

12.3.2. Trisaccharide

Raffinose

Vk In kleiner Menge in Zuckerrüben.

phE Sie besteht aus Galaktose, Glucose sowie Fructose und wird durch FEHLINGSche Lösung
chE nicht reduziert.

Weitere Trisaccharide: Gentianose, Melicitose, Manninotriose, Planteose.

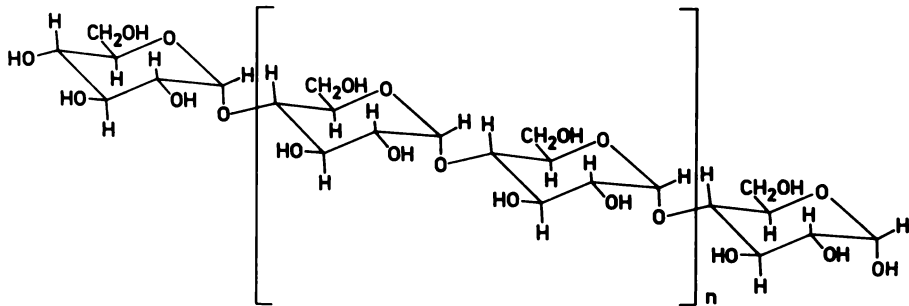
12.4. Polysaccharide

Stärke

Sie besteht aus Amylose (20 bis 30%) und Amylopektin. Amylose gibt mit Jod eine tiefblaue Färbung.

Molmasse: 10000 bis 30000.

Die Kette hat *Helix*-Struktur. Die Glucosereste sind α -glycosidisch verknüpft:



Amylopektin hat Kettenverzweigungen im Molekül. Während in der Amylose nur 1-4'-Verknüpfung auftritt, gibt es im Amylopektin auch 1-6'-Bindungen zwischen den Glucosemolekülen.

Stärke wird durch das Ferment Diastase zu Maltose abgebaut. Dextrine entstehen durch unvollständigen Stärkeabbau.

Glykogen

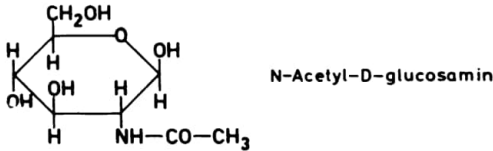
Reservepolysaccharid der Tiere, das noch stärker verzweigt ist als Amylopektin.

Inulin

Pflanzliches Reservesaccharid, das aus β -1-2-glycosidisch-verzweigten D-Fructosemolekülen besteht.

Chitin

Polysaccharid, das sich in den Schalen der Crustaceen findet, enthält N-Acetyl-D-glucosamin (β -1-4-glycosidische Verknüpfung).

**Pektinstoffe**

Sie enthalten D-Galacturonsäure als Grundbestandteil.

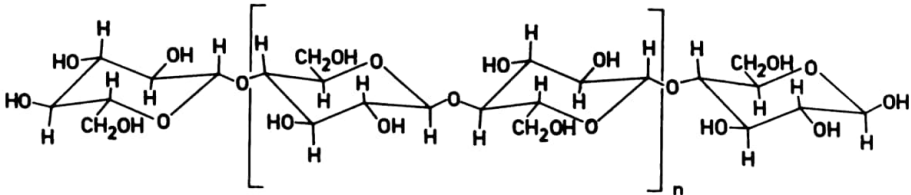
Hemicellulosen

Mischung verschiedener Polysaccharide. Wichtigste Bestandteile sind Pentosane (Polyaldopentosen), vor allem Xylan (β -D-Xylopyranose-Einheiten).

Cellulose

Gerüstsubstanz der Pflanzen: Baumwolle, Jute usw.
Holz enthält 40 bis 50% Cellulose.

β -glycosidische Verknüpfung der Glucosemoleküle:



Lange Ketten, die zu Bündeln vereinigt sind und durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.

13. Carbonsäuren und Derivate**13.1. Übersicht und Nomenklatur**

Bez Carbonsäuren, Carboxyverbindungen.

Die Bezeichnung der einzelnen Carbonsäuren geht vom Kohlenwasserstoff aus, der durch Oxydation zur Säure führen würde (Anhängen der Silbe „-säure“), oder man hängt an den

Namen des Kohlenwasserstoffs die Endung „-carbonsäure“ an (z. B. Methansäure – Ameisensäure, Äthansäure – Methancarbonsäure – Essigsäure, Propansäure – Äthancarbonsäure – Propionsäure).

Viele in der Natur vorkommende Säuren besitzen noch Trivialnamen (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure u. a.).

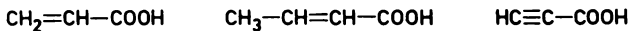
Etg Monocarbonsäuren mit freier COOH-Gruppe und unsubstituiertem Rest (R—COOH)

Aliphatisch-gesättigte Monocarbonsäuren



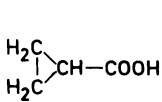
Ameisensäure Essigsäure Propionsäure

Aliphatisch-ungesättigte Monocarbonsäuren

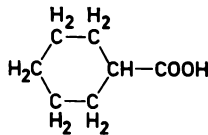


Acrylsäure Crotonsäure Propiolsäure

Alicyclisch-gesättigte Monocarbonsäuren

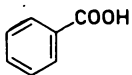


Cyclopropancarbon-
säure

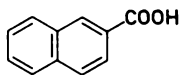


Cyclohexancarbonsäure

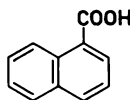
Aromatische Monocarbonsäuren



Benzoesäure

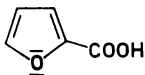


β -Naphthoesäure

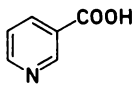


α -Naphthoesäure

Heterocyclische Monocarbonsäuren



Furan-2-carbonsäure



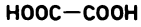
Pyridin-3-carbonsäure
(Nicotinsäure)

Dicarbonsäuren mit freien COOH-Gruppen und unsubstituiertem Rest

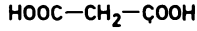
Aliphatisch-gesättigte Dicarbonsäuren



allgemeine Formel

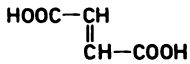


Oxalsäure

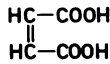


Malonsäure

Aliphatisch-ungesättigte Dicarbonsäuren

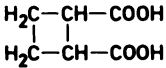


Fumarsäure
(*trans*)

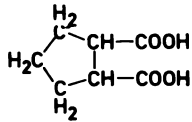


Maleinsäure
(*cis*)

Alicyclisch-gesättigte Dicarbonsäuren

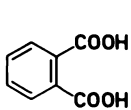


Cyclobutan-
dicarbonsäure-(1.2)

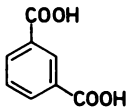


Cyclopentandicarbon-
säure-(1.2)

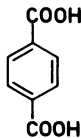
Aromatische Dicarbonsäuren



Phthalsäure

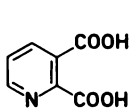


Isophthalsäure

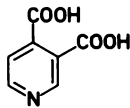


Terephthalsäure

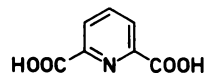
Heterocyclische Dicarbonsäuren



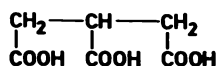
Pyridindicarbonsäure-(2.3)



Pyridindicarbonsäure-(3.4)



Pyridindicarbonsäure-(2.6)

Tricarbonsäuren

Propantricarbonsäure-(1.2.3)

Monocarbonsäuren mit freier COOH-Gruppe und substituiertem Rest

Substituenten: Halogen, OH, NH₂, SH, CN, NO₂ u. a.

Aliphatisch-gesättigte Monocarbonsäuren mit substituiertem Rest*Halogen-carbonsäuren*

Chloressigsäure β-Chlorpropionsäure



Dichloressigsäure Trichloressigsäure

HydroxysäurenHydroxyessigsäure β-Hydroxypropionsäure
(Glykolsäure)*Aminosäuren* (/ OCh 16.)

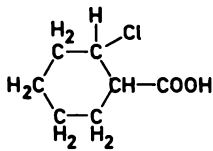
α-Aminosäuren β-Aminosäuren

Aminoessigsäure β-Aminopropionsäure
(Glycin) (β-Alanin)**Aliphatisch-ungesättigte Halogen-carbonsäuren**

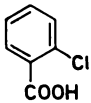
α-Chloracrylsäure β-Chloracrylsäure



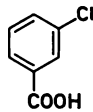
Chloracetylen-carbonsäure

Alicyclisch-gesättigte Halogencarbonsäure

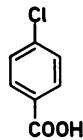
2-Chlorcyclohexancarbonsäure

Aromatische Halogencarbonsäuren

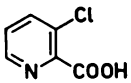
o-Chlorbenzoesäure



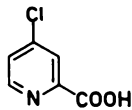
m-Chlorbenzoesäure



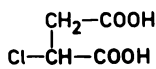
p-Chlorbenzoesäure

Heterocyclische Halogencarbonsäuren

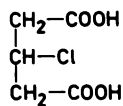
3-Chlor-pyridin-2-carbonsäure



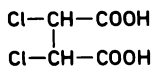
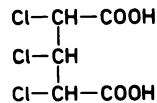
4-Chlor-pyridin-2-carbonsäure

Dicarbonsäuren mit freien COOH-Gruppen und substituiertem Rest (≠ Monocarbonsäuren)**Aliphatisch-gesättigte Dicarbonsäuren mit substituiertem Rest****Halogendicarbonsäuren**

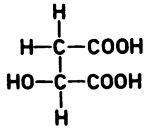
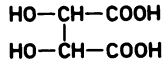
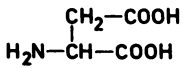
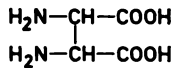
2-Chlorbernsteinsäure



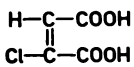
3-Chlorglutersäure

2.3-Dichlor-
bernsteinsäure

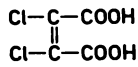
2.3.4-Trichlorglutersäure

Hydroxydicarbonsäuren2-Hydroxybernsteinsäure
(Äpfelsäure)2,3-Dihydroxybernsteinsäure
(Weinsäure)**Aminosäuren (↗ OCh 16.)** α -Aminobernsteinsäure
(Asparaginsäure)

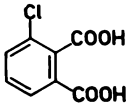
Diaminobernsteinsäure

Aliphatisch-ungesättigte Halogendicarbonsäuren

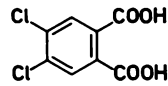
2-Chlormaleinsäure



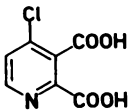
2,3-Dichlormaleinsäure

Aromatische Halogendicarbonsäuren

3-Chlorphthalsäure



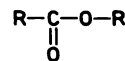
4,5-Dichlorphthalsäure

Heterocyclische Halogendicarbonsäuren

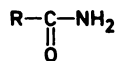
4-Chlorpyridin-dicarbonsäure-(2,3)

Derivate der Carbonsäuren mit substituierter COOH-Gruppe und unsubstituiertem Rest

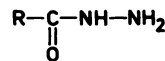
Carbonsäure



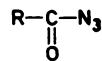
-ester



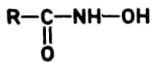
-amide



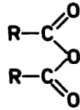
-hydrazide



-azide

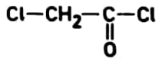


Hydroxamsäuren

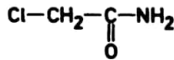


Carbonsäureanhydride

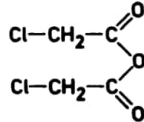
Derivate der Carbonsäuren mit substituierter COOH-Gruppe und substituiertem Rest



Chloracetylchlorid



Chloracetamid



Chloressigsäureanhydrid

13.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst Allgemeine Synthesemethoden

Besonders für aliphatisch-gesättigte Carbonsäuren geeignet.

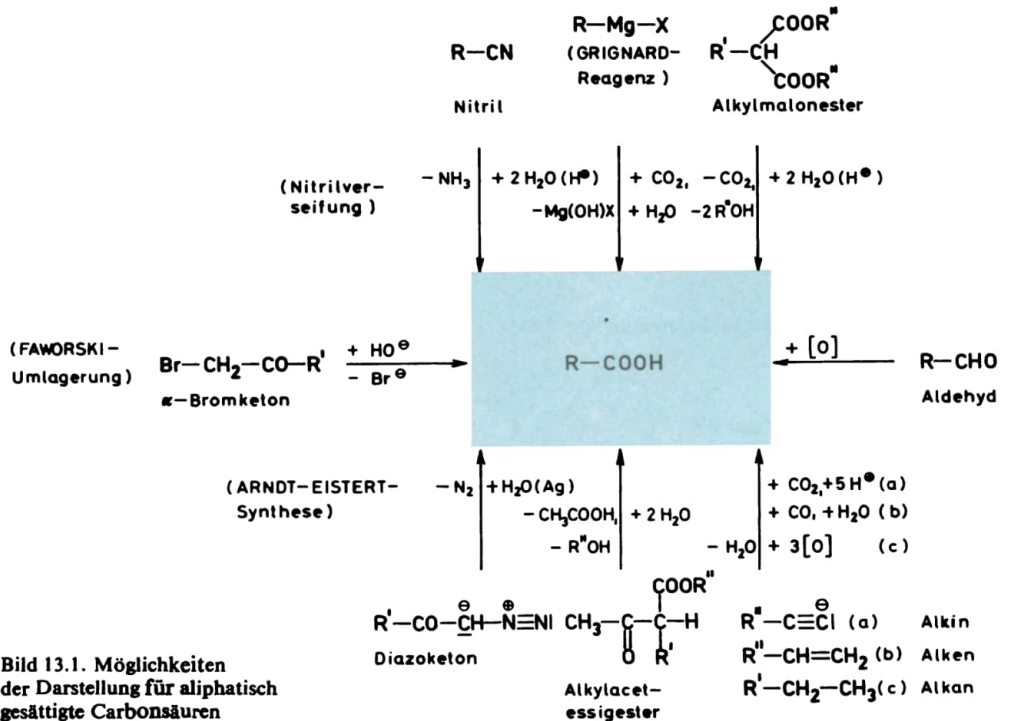
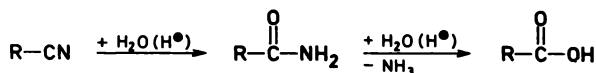


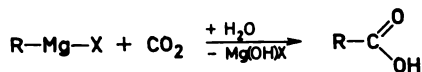
Bild 13.1. Möglichkeiten der Darstellung für aliphatisch gesättigte Carbonsäuren

X = Halogen

1. Verseifung der Nitrile:

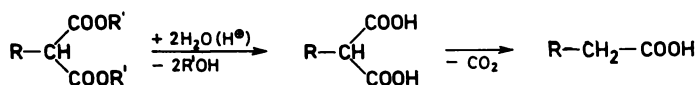


2. Grignard-Reaktion (↗ OCh 10.3.):

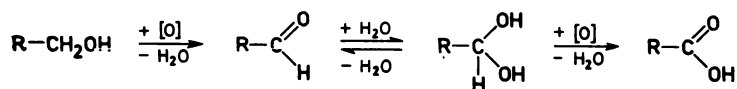


X=Halogen

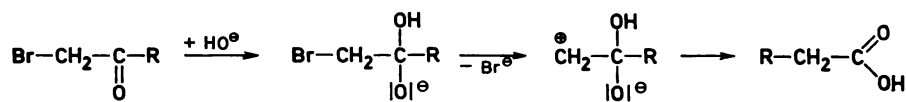
3. Umsetzung von substituierten Malonsäureestern:



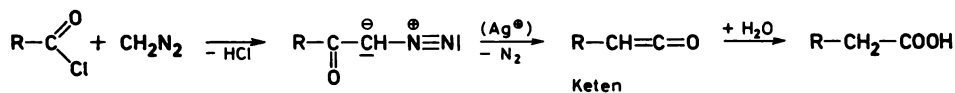
4. Oxydation der Aldehyde (↗ OCh 11.2.):



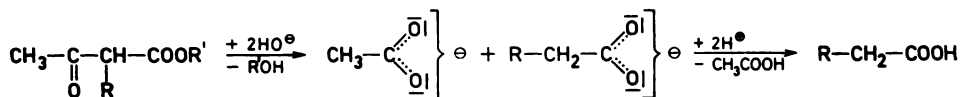
5. Faworsky-Umlagerung (aus Halogenketonen):



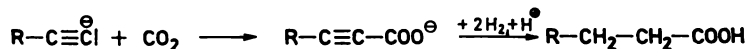
6. Arndt-Eistert-Synthese (aus Diazoketonen):

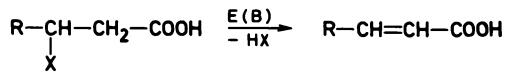


7. Umsetzung substituierter Acetessigesterderivate:

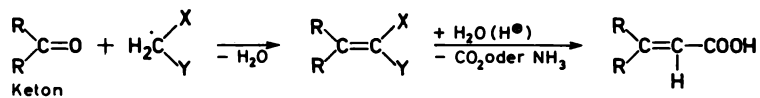
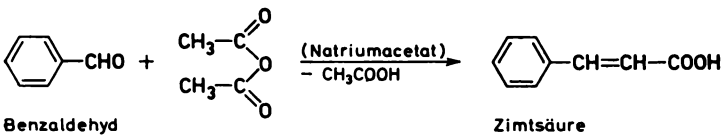
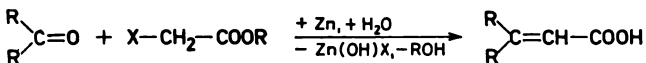


8. Umsetzung von Alkinen, Alkenen, Alkanen:



α , β -ungesättigte aliphatische Carbonsäuren**1. Umsetzung von β -Halogen-carbonsäuren:**

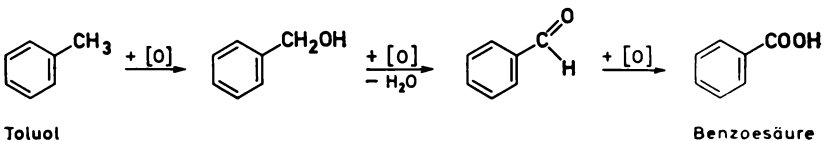
X=Halogen

B=Base ($\text{HO}^\ominus, \text{RO}^\ominus$ u.a.)**2. Knoevenagel-Synthese (↗ OCh 11.2.):**X=COOH
Y=CN CyanessigsäureX=CN
Y=CN MalodinitrilX=COOH
Y=COOH Malonsäure**3. Perkin-Synthese (↗ OCh 11.2.):****4. Reformatzki-Synthese (↗ OCh 11.2.):****Carbonsäuren mit aromatischen Resten**

Die Synthesemöglichkeiten sind im Bild 13.2 (↗ OCh 357) dargestellt.

1. Die S_E -Reaktionen mit Phosgen, Oxalylchlorid oder Phenylisocyanat führen über die Säurechloride bzw. -anilide zu Carbonsäuren.

2. Die Oxydation der Methylarene ist vor allem in der aromatischen und heterocyclischen Reihe eine beliebte Methode:



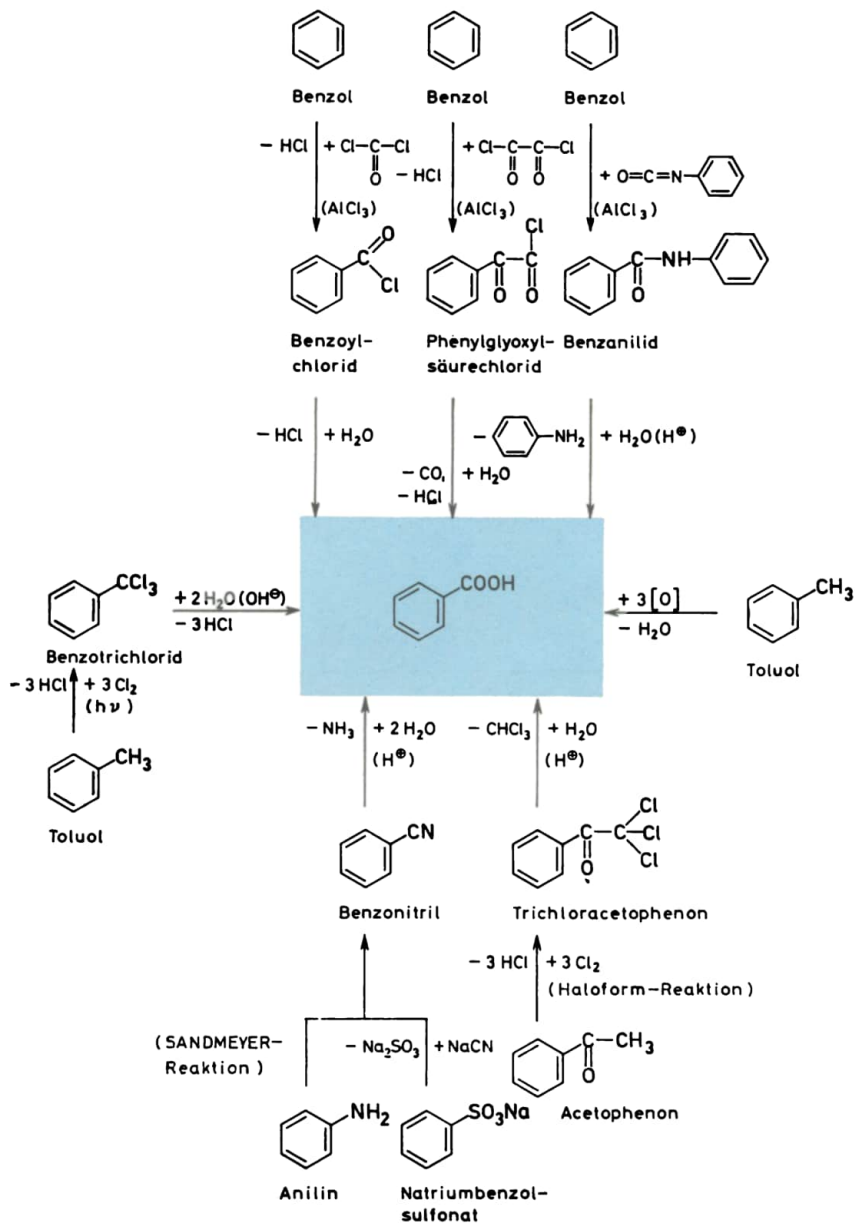
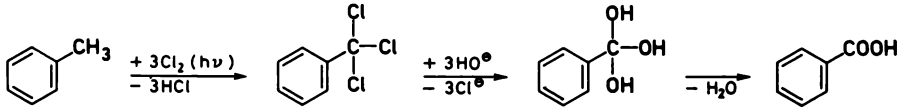
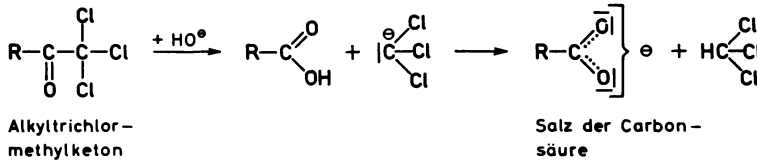


Bild 13.2. Synthesemöglichkeiten für Carbonsäuren mit aromatischen Resten

3. Die **Seitenkettenhalogenierung (Chlorierung, Bromierung)** von Methylarenen (radikalischer Mechanismus, \nearrow OCh 2.2.) führt zu Trichlormethylarenen, die durch nucleophilen Austausch mit OH^\ominus in Carbonsäuren übergehen:



4. Haloform-Reaktion:



5. Die **Sandmeyer-Reaktion** (\nearrow OCh 15.2.) von Aryldiazoniumsalzen mit CuCN oder die nucleophile Substitution der Sulfo-Gruppe durch CN^\ominus führt über die Nitrile durch Verseifung zu Carbonsäuren.

phE Tabelle 13.1. Physikalische Eigenschaften wichtiger Carbonsäuren

Carbonsäure	Formel	F. in °C	Kp. in °C	K_a (H_2O) bei 25 °C
Ameisensäure	HCOOH	8,4	100,7	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Essigsäure	CH_3-COOH	16,6	118,7	$1,75 \cdot 10^{-5}$
Chloressigsäure	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$	63	189	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Dichloressigsäure	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	6	194	$5 \cdot 10^{-2}$
Trichloressigsäure	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$	58	195	$1 \cdot 10^{-1}$
Propionsäure	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-22	141	$1,3 \cdot 10^{-5}$
n-Buttersäure	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-8	163	$1,5 \cdot 10^{-5}$
α -Chlorbuttersäure	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{COOH}$	-	101/15 mm	$1,4 \cdot 10^{-3}$
β -Chlorbuttersäure	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	44	116/22	$8,9 \cdot 10^{-5}$
γ -Chlorbuttersäure	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	16	196/22 mm	$3 \cdot 10^{-5}$
Cyanessigsäure	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	66	108/15 mm	$4 \cdot 10^{-3}$
Vynlessigsäure	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-39	163	$3,8 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 13.1 (Fortsetzung)

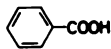
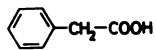
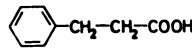
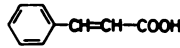
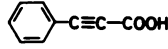
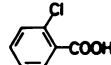
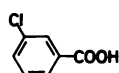
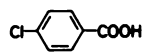
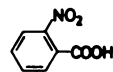
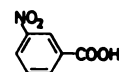
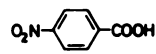
Carbonsäure	Formel	F. in °C	Kp. in °C	K _a (H ₂ O) bei 25 °C
Allylessigsäure	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₂ -COOH	-18	188	2,11 · 10 ⁻⁵
Benzoessäure		122	249	6,5 · 10 ⁻⁵
Phenyllessigsäure		76	265	5,5 · 10 ⁻⁵
β-Phenylpropionsäure		48,6	169/28 mm	2,19 · 10 ⁻⁵
trans-Crotonsäure	CH ₃ -CH=CH-COOH	72	189	2,03 · 10 ⁻⁵
Tetrolsäure	CH ₃ -C≡C-COOH	77	203	2,22 · 10 ⁻³
trans-Zimtsäure		135	300	3,65 · 10 ⁻⁵
Phenylpropioisäure		137	sbl	5,9 · 10 ⁻³
o-Chlorbenzoessäure		140	sbl	1,14 · 10 ⁻³
m-Chlorbenzoessäure		154	-	1,4 · 10 ⁻⁴
p-Chlorbenzoessäure		240	-	1,05 · 10 ⁻⁴
o-Nitrobenzoessäure		148	-	6,7 · 10 ⁻³
m-Nitrobenzoessäure		140	-	3,2 · 10 ⁻⁴
p-Nitrobenzoessäure		240	-	3,7 · 10 ⁻⁴
Oxalsäure	HOOC-COOH	189	-	K ₁ = 3,5 · 10 ⁻² K ₂ = 5,3 · 10 ⁻⁵
Malonsäure	HOOC-CH ₂ -COOH	136 (Zersetzung)	-	K ₁ = 1,71 · 10 ⁻³ K ₂ = 0,2 · 10 ⁻⁵
Bernsteinsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	185	-	K ₁ = 6,6 · 10 ⁻⁵ K ₂ = 0,2 · 10 ⁻⁵
Glutarsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	98	-	K ₁ = 4,7 · 10 ⁻⁵ K ₂ = 0,3 · 10 ⁻⁵

Tabelle 13.1. (Fortsetzung)

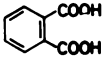
Carbonsäure	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>K</i> ₁ (H ₂ O) bei 25 °C
Maleinsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	130	-	$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 0,3 \cdot 10^{-6}$
Fumarsäure	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	200 (sbl)	-	$K_1 = 9,3 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 2,9 \cdot 10^{-5}$
Phthalsäure		231	-	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 0,38 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 13.2. Physikalische Eigenschaften einiger Ester, Säurehalogenide, Säureanhydride, Säureamide, Hydrazide, Azide und Hydroxamsäuren

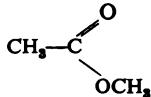
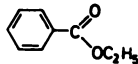
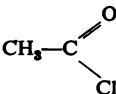
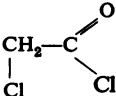
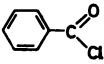
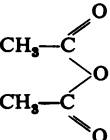
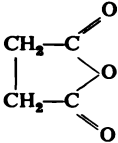
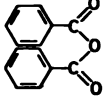
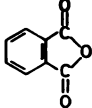
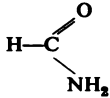
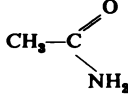
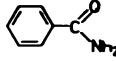
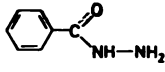
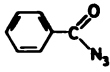
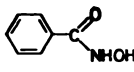
Verbindung	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Essigsäuremethylester		-98	57,2	0,933
Oxalsäurediäthylester	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	-40,6	185	1,078
Benzoesäureäthylester		-34,7	212,5	1,046
Acetylchlorid		-112	52	1,104
Chloracetylchlorid		-	108	1,495
Benzoylchlorid		-0,5	197	1,212
Essigsäureanhydrid		-73	139	1,082

Tabelle 13.2. (Fortsetzung)

Verbindung	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	ρ in g cm ⁻³
Bernsteinsäureanhydrid		119	261	1,104
Benzoesäureanhydrid		42	360	1,199
Phthalsäureanhydrid		132	284	1,527
Formamid		2	193	1,139
Acetamid		82	222	1,159
Benzamid		127	290	1,341
Benzhydrazid		112	Zersetzung	—
Benzazid		32	Zersetzung	—
Benzhydroxamsäure		131	Zersetzung	—

Carbonsäuren: Die *Kp.*-Werte liegen höher als die der Alkylhalogenide und Alkane.

Ester: Die *Kp.*-Werte der Methyl ester liegen meist 65 °C und die der Äthylester 42 °C tiefer als die der Säuren. Die *F.*-Werte der Methyl ester sind höher als die der Äthylester. Flüchtige Ester haben charakteristischen Fruchtgeruch. Die niederen Homologen sind wenig löslich, die höheren in Wasser unlöslich.

Säurehalogenide: Säurehalogenide und Alkylhalogenide unterscheiden sich wenig (bei gleicher Molmasse) und sind Flüssigkeiten.

Säureanhydride: Die K_p -Werte liegen höher als die der Säuren, Ester, Säurehalogenide und KW mit vergleichbaren Molmassen.

Säureamide: Mit Ausnahme des Formamids sind alle anderen Verbindungen bei Zimmertemperatur kristalline, feste Körper. Die K_p -Werte liegen höher als bei den Säuren.

Hydrazide, Azide und Hydroxamsäuren: Sie sind leicht zersetzliche Verbindungen.

IR-Spektren

Die Carbonsäuren zeigen keine OH-Bande bei 3640 cm^{-1} wie die Alkohole, sondern die assoziierte OH-Bande bei 3000 cm^{-1} . Die C=O-Bande bei 1740 cm^{-1} ist breit, entspricht im allgemeinen den Aldehyden und Ketonen. Bei Säurederivaten kann sie verschoben sein.

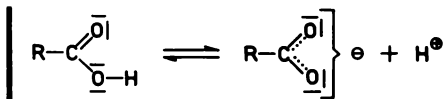
UV-Spektren

Säuren absorbieren im ultravioletten Licht bei kleineren Wellenlängen als Aldehyde und Ketone.

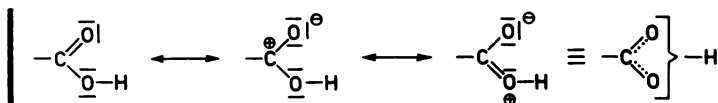
NMR-Spektren

Signale bei δ -Werten von 11 ppm (um 5,5 ppm – im Vergleich zu den Alkoholen – zu niedrigerem Feld verschoben).

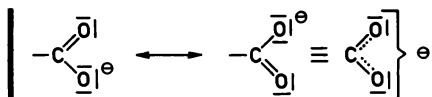
St Charakteristisch für Carbonsäuren in wässriger Lösung ist das Dissoziationsgleichgewicht:



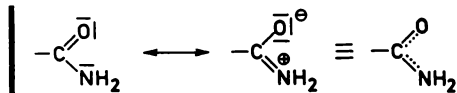
Der Dissoziationsgrad hängt von der Mesomeriestabilisierung der COOH-Gruppe ab, die durch Substituenten beeinflusst wird. Im Vergleich zu den Mineralsäuren ist die Dissoziation in wässriger Lösung gering ($K_a \approx 10^{-5}$), kann aber größer werden, wenn elektronenziehende Gruppen im Molekül vorhanden sind. K_a für Essigsäure ist um den Faktor 10^{10} größer als K_a von Äthanol. Der Unterschied kommt durch die Polarität der C=O-Gruppe zustande:



Die π -Elektronen sind delokalisiert. Dadurch wird die Abwanderung des Protons unter Bildung eines Carboxylat-Anions begünstigt:



Die Mesomerieenergie des Carboxylat-Anions ist größer als die der freien Säure, was wiederum die Lockerung der O—H-Bindung begünstigt. Beim Alkoholat-Anion fehlt diese Stabilisierung.

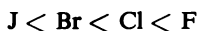


Durch die Mesomeriestabilisierung der Amide tritt im Vergleich zu den Aminen geringere Basizität auf.

Der induktive Effekt (*I*-Effekt)

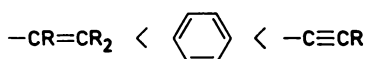
Der Dissoziationsgrad der Carbonsäuren ist abhängig von den Substituenten, die benachbart oder in größerer Entfernung von der COOH-Gruppe stehen, wobei die Größe des Einflusses von der Elektronegativität und von der Entfernung der „Störungsstelle“ abhängt (je größer die Entfernung, desto geringer der Einfluß).

Elektronenaffinität



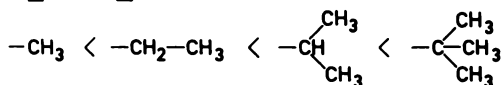
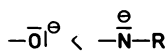
Im *n*-Butylbromid wird das α -C-Atom durch das Halogen stärker positiviert als die anderen.

Gruppen mit $-I$ -Effekt:

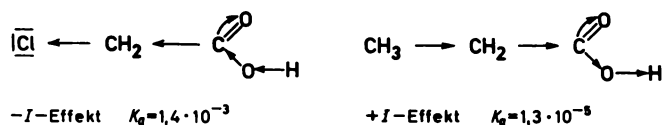


Ionen und ungesättigte Gruppen haben einen $-I$ -Effekt.

Gruppen mit $+I$ -Effekt:



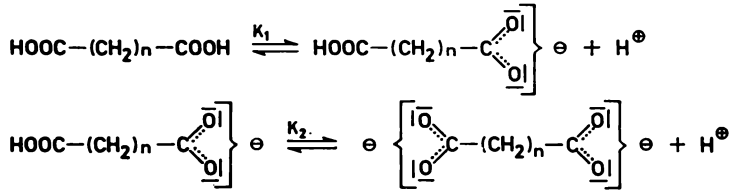
Die Unterschiede im $+I$ -Effekt der Alkylgruppen sind klein. Während Gruppen mit $-I$ -Effekt die Dissoziation der Carbonsäuren begünstigen (stärkere Säuren), erschweren Alkylgruppen diese Erscheinung, weil sie weniger elektronenziehend als H wirken (schwächere Säuren).



Durch den $-I$ -Effekt wird die Dissoziation der COOH-Gruppe über Einfachbindungen hinweg beeinflusst. Bei ungesättigten und aromatischen Carbonsäuren kommen die *M*-Effekte hinzu.

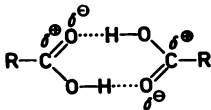
Der *M*-Effekt der COOH-Gruppe wirkt dem $-I$ -Effekt des ungesättigten oder aromatischen Systems entgegen. Ist der aromatische Ring z. B. durch einen $-M$ -Substituenten (NO_2) substituiert, dann erhöht sich durch den starken Elektronenzug der NO_2 -Gruppe die Polarität der O—H-Bindung.

Bei Dicarbonsäuren muß man 2 Gleichgewichte beachten:

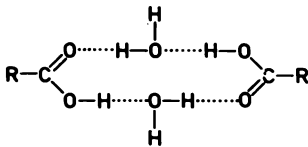


Im allgemeinen ist K_1 bei Dicarbonsäuren doppelt so groß wie bei gleichartigen Monocarbonsäuren. Während die Primärdissoziation durch die benachbarte COOH-Gruppe begünstigt wird (größer als Essigsäure), ist die Sekundärdissoziation durch das Carboxylat-Anion erschwert (kleiner als Essigsäure).

Carbonsäuren existieren in flüssiger oder gelöster Form meist als cyclische Dimere (Wasserstoffbrückenbindungen):

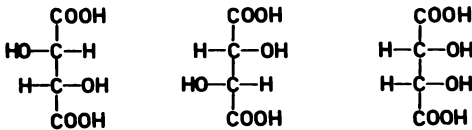


Deshalb lösen sich viele Carbonsäuren in H_2O (weil es mit eingelagert wird):



Mit steigender Größe des Alkylrestes nimmt die Löslichkeit in H_2O schnell ab, weil der Einfluß des hydrophoben Anteils immer größer wird und die Wasserstoffbrückenbindung negativ beeinflusst.

Viele Carbonsäuren, die asymmetrische C-Atome enthalten, zeigen optische Isomerie (Milchsäure Äpfelsäure, , Weinsäure. ua., / OCh 12.).



Während D- und L-Weinsäure Antipoden sind, ist Mesoweinsäure auf Grund des symmetrischen Baus optisch inaktiv (enthält zwei symmetrische Teile).

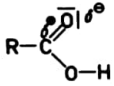
chE Grundreaktionstypen

1. Spaltung der O—H-Bindung in der COOH-Gruppe,
2. Angriff eines Nucleophils am Carboxyl-C-Atom,
3. Abspaltung von CO_2 aus der COOH-Gruppe (Decarboxylierung),
4. Wasserstoffsubstitution in der Seitenkette.

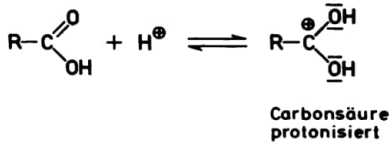
Spaltung der O—H-Bindung

Probleme der Dissoziation und Solvatation / OCh 13.2.

Reaktivität des Carboxyl-C-Atoms in Carbonsäuren



Die Positivierung des Carboxyl-C-Atoms in Carbonsäuren ist gering, wird aber durch Protonen erhöht:



Der Angriff kann bei Carbonsäuren nur durch Gruppen mit einer hohen Nucleophilie erfolgen:

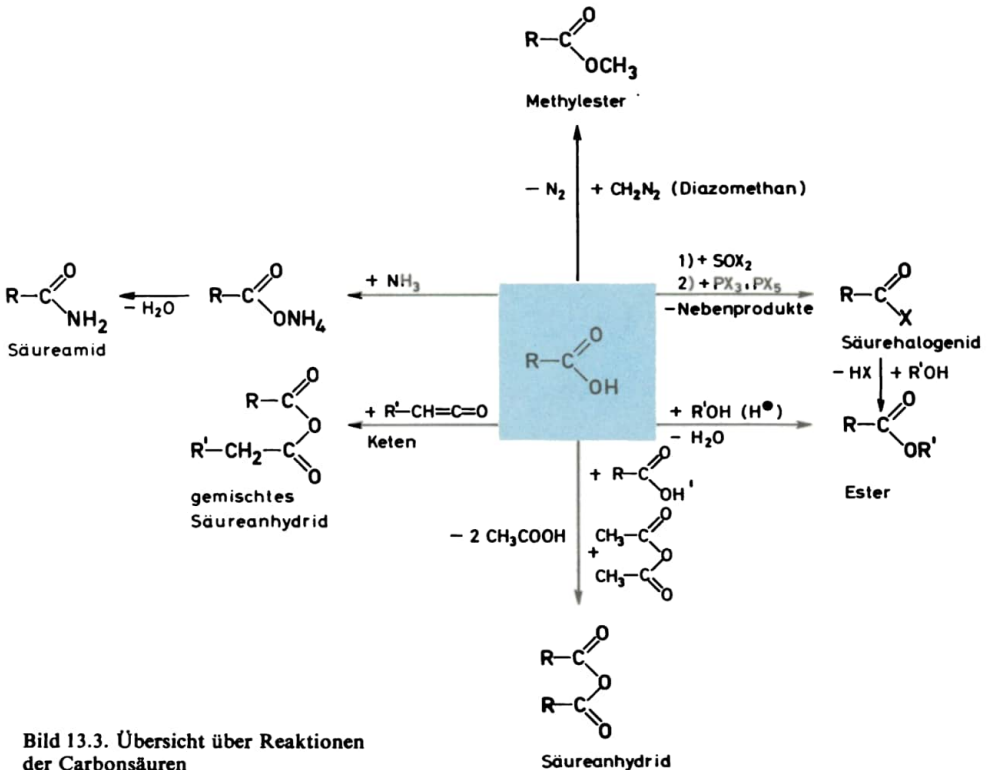
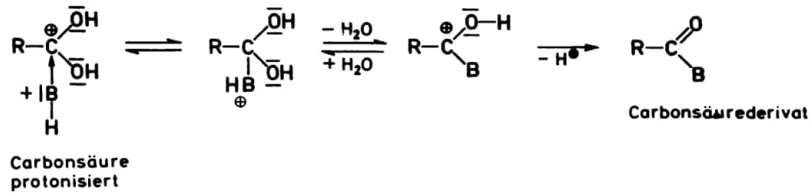
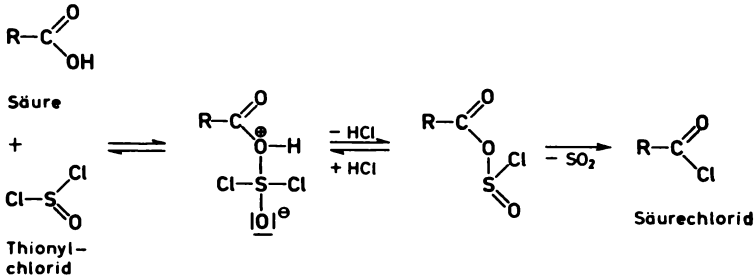


Bild 13.3. Übersicht über Reaktionen der Carbonsäuren

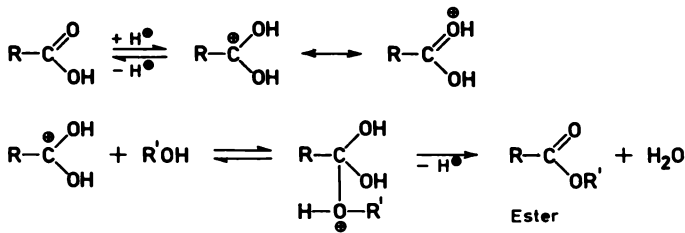
Umsetzung der Carbonsäuren mit SOCl_2

Es erfolgt zunächst Angriff an der O—H-Gruppe, dann Abspaltung von HCl sowie SO_2 und anschließend ein nucleophiler Angriff des Chlors am Carboxyl-C-Atom:



Auch die Umsetzung von PCl_3 und PCl_5 verläuft in dieser Weise.

Esterbildung

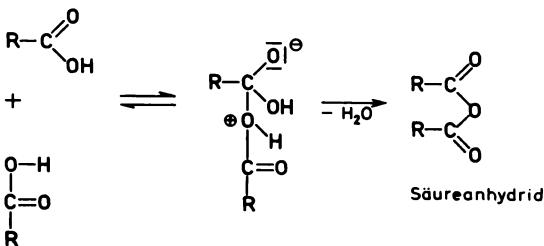


Reaktionen dieser Art sind Additions-Eliminierungs-Reaktionen und werden durch H^{\oplus} -Ionen katalysiert. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$K = \frac{[\text{R}-\text{COOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}]}$$

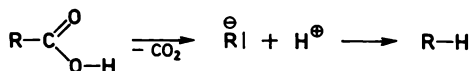
K beträgt bei der Veresterung von Essigsäure mit Alkohol etwa 4. Es entstehen nur 66% Ester. Die Veresterungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Größe und zunehmendem Volumen von R und auch R' ab (sterische Hinderung).

Anhydridbildung



Die einfachen aliphatischen Anhydride entstehen auf diese Weise nur bei hohen Temperaturen. Nach dieser Methode sind die Dicarbonsäureanhydride leicht zu gewinnen, indem man die Säure mit Essigsäureanhydrid umsetzt. Die beste Möglichkeit besteht in der Umsetzung der Carboxylat-Anionen mit dem Säurehalogenid. Gemischte Anhydride, in denen eine Gruppe die Acetylgruppe ist, erhält man am besten aus Carbonsäure und Keten.

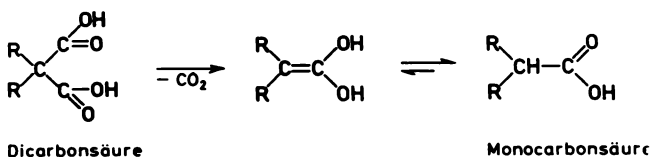
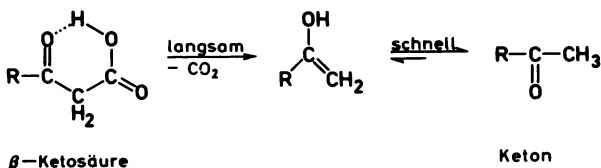
Decarboxylierung



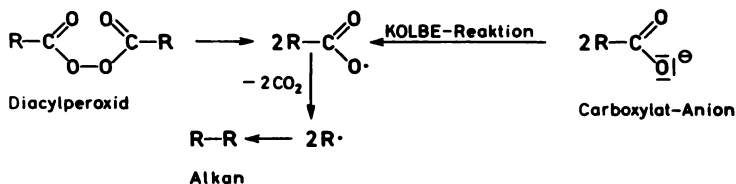
Sie stellt eine Heterolyse dar, bei der die Gruppe R mit ihrem Elektronenpaar abgespalten wird. Der Angriff des Protons auf Carbonsäuren ist eine S_E-Reaktion am gesättigten C-Atom.

Gesättigte, unsubstituierte Carbonsäuren zeigen weniger die Tendenz der CO₂-Abspaltung, weil die C—C-Bindung sehr stabil ist. Letztere kann durch Substituenten mit -I-Effekt (—NO₂, —C≡N, >C=O), vor allem in Nachbarschaft, sehr stark gelockert werden. So läßt sich Trichloressigsäure bereits durch Erhitzen der wäßrigen Lösung auf 70 °C in Chloroform überführen. Auch Nitroessigsäure geht leicht in Nitromethan über.

Charakteristisch ist die leichte Decarboxylierung der β-Ketosäuren und der Malonsäure bzw. ihrer Derivate:



Über Radikale verlaufende Decarboxylierungen:

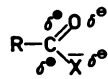


Reaktivität des Carbonyl-C-Atoms in Carbonsäurederivaten

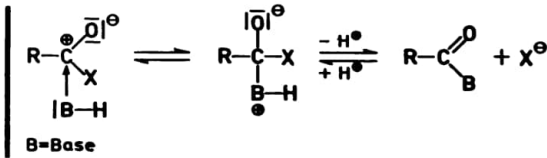


X = —OR, —Halogen, —NH₂, —O—CO—R, —NHNH₂, —N₃, —NHOH

In Säurederivaten ist die Positivierung des Carbonyl-C-Atoms im allgemeinen größer als in der freien Carbonsäure. Sie hängt von der EN der Atome X ab.

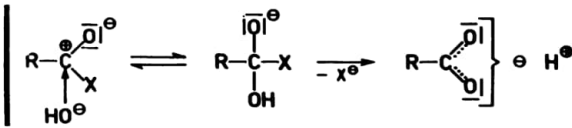


Der Angriff erfolgt analog den Carbonsäuren:



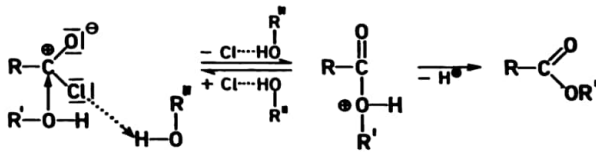
Verseifung von Säurederivaten

OH[⊖]-Ionen lassen aus den Säurederivaten in jedem Falle das durch Mesomerie stabilisierte, energiearme Carboxylat-Anion entstehen (irreversible Reaktion):



Die Protonen ergeben mit X[⊖] HX.

Säurehalogenide (vor allem die Chloride) haben ein stark positiviertes Carbonyl-C-Atom. Deshalb werden Basen sehr schnell addiert:



Diese Reaktion ist eine Additions-Eliminierungs-Reaktion und nicht als Synchronreaktion zu beschreiben.

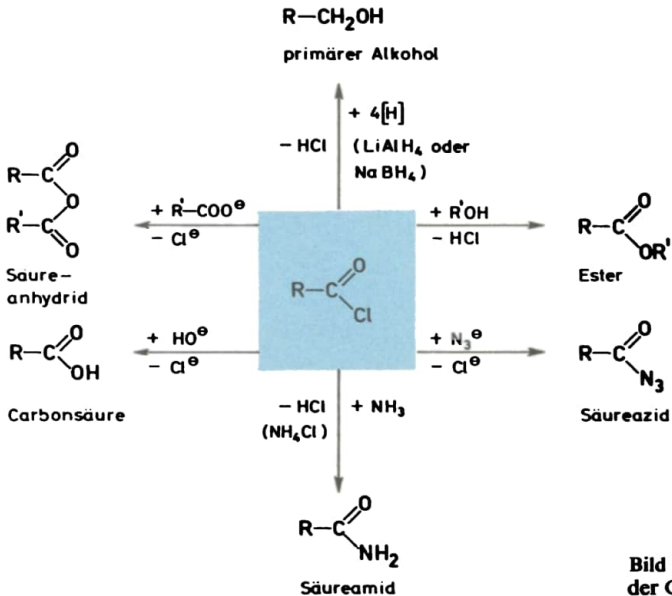
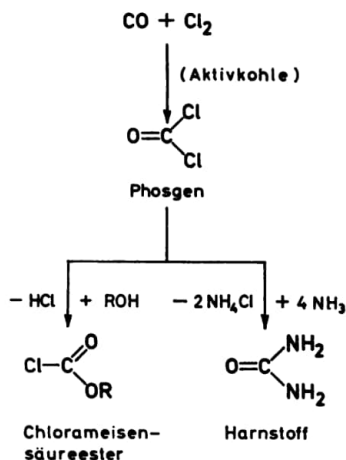


Bild 13.4. Übersicht über Reaktionen der Carbonsäurechloride

Reaktivität des Phosgens:



Die Ester sind nicht so reaktionsfreudig wie die Säurehalogenide (geringere Positivierung des Carbonyl-C-Atoms).

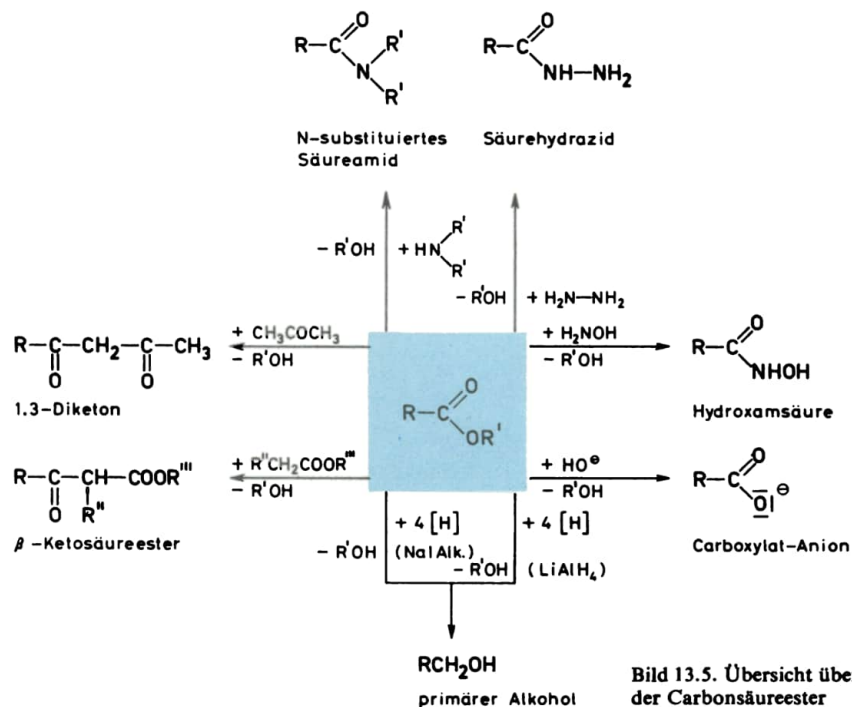
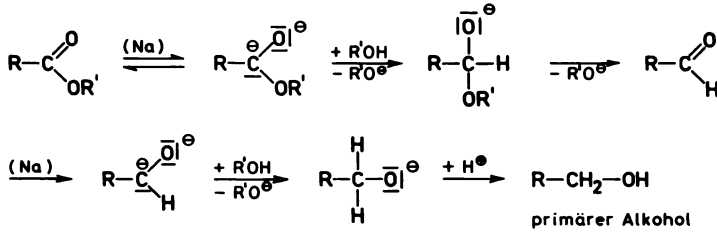
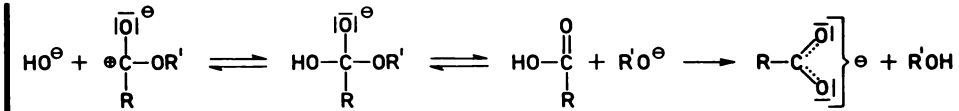


Bild 13.5. Übersicht über Reaktionen der Carbonsäureester

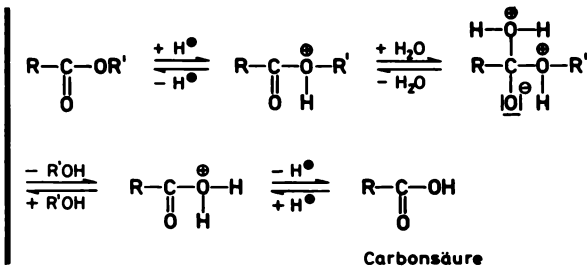
Alle Umsetzungen im Bild 13.5 laufen unter Abspaltung von R'OH ab.

Bouveault-Blanc-Reduktion:**Verseifung zu Carbonsäuren**

Die basische Esterhydrolyse verläuft nach dem B_{AC}2-Mechanismus:



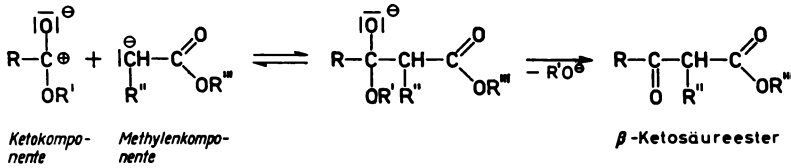
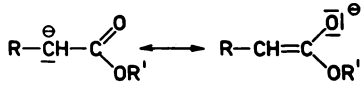
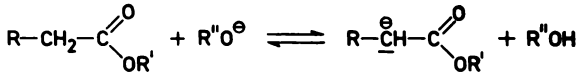
Dabei stellt das Anion eine echte Zwischenstufe dar (kein aktivierter Komplex wie bei den S_N2-Reaktionen). Diese Reaktion ist **irreversibel** (Bildung des Carboxylat-Anions). Die saure Esterhydrolyse ist im Gegensatz zur basischen reversibel, weil sie die Umkehrung der säurekatalysierten Veresterung ist (A_{AC}2-Mechanismus):



Dabei gelten folgende Bedingungen:

1. Alle Schritte sind reversibel.
2. Die Acyl-Sauerstoff-Bindung muß gelöst werden.
3. Der Übergangszustand muß aus Estermolekül, Wassermolekül und einem H[⊕]-Ion bestehen.
4. Die Lebensdauer der Zwischenstufe ist so groß, daß Sauerstoffaustausch mit dem Lösungsmittel eintreten kann.

Löst man einen Ester in einem Alkohol R''OH und gibt Säure zu, so wird der Ester R—COOR' in RCOOR'' umgewandelt (*Umesterung*).

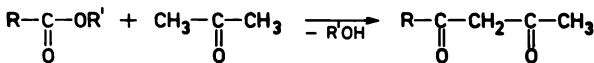
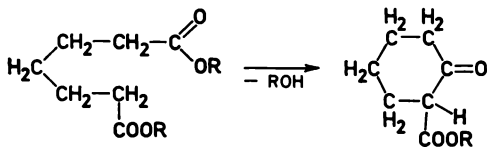
Esterkondensationen (Carbanionen als Zwischenstufen):

Dabei entsteht zunächst das Carbanion des β -Ketoesters, das nach dem Ansäuern in den freien Ester übergeht.

Tabelle 13.3. Übersicht über Keto- und Methylenkomponenten und deren Produkte (Esterkondensation)

Ketokomponente	Methylenkomponente	Produkt
Ameisensäureester	Essigester	Formylessigester
Oxalsäurediäthylester	Essigester	Oxalessigester
Benzoesäureester	Essigester	Benzoylessigester
Ameisensäureester	Phenylessigester	Formylphenylessigester
Essigester	Aceton	Acetylaceton

Umsetzungen der Ester mit Ketonen ergeben 1.3-Diketone:

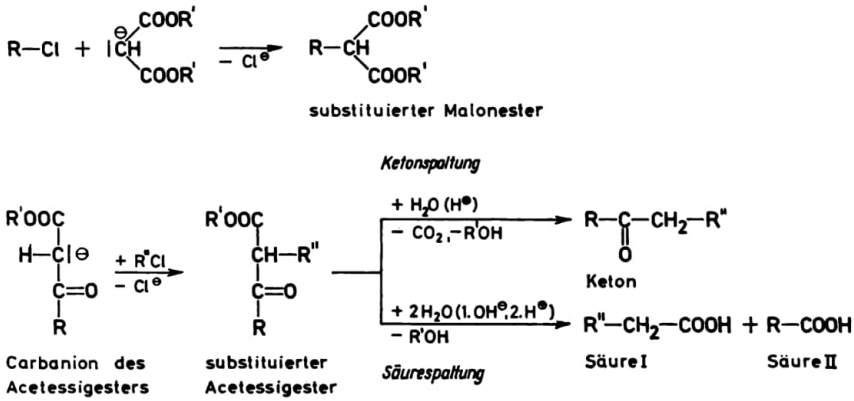
**Dieckmann-Kondensation (intramolekulare Esterkondensation):**

Adipinsäurediester

Cyclohexanon-2-carbonsäureester

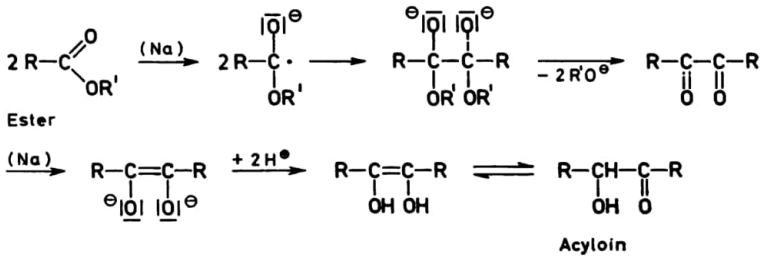
Natriumacetessigester oder -malonester gehen mit R-Cl Alkylierungsreaktionen ein.

Während die Alkylmalonester nach Hydrolyse und Decarboxylierung Monocarbonsäuren liefern, erlauben die Alkylacetessigester **Keton- und Säurespaltung**:

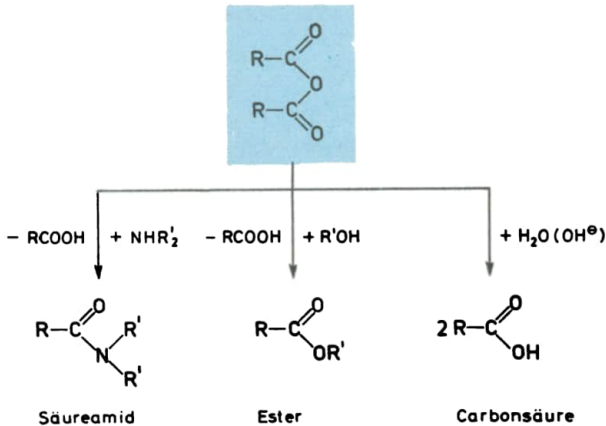


Nach dieser Methode werden auf einfache Weise Carbonsäuren oder Ketone erhalten.

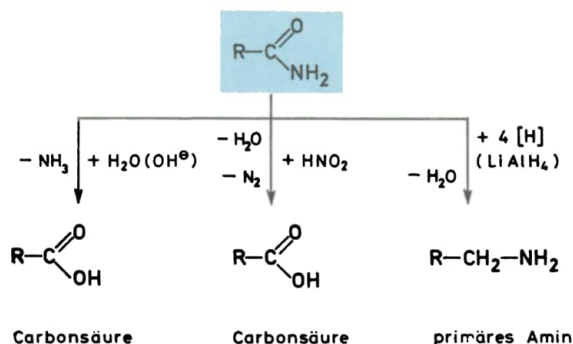
Acyloinkondensation:



Reaktionen der Säureanhydride:

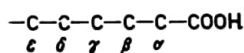


Umsetzungen der Säureamide:



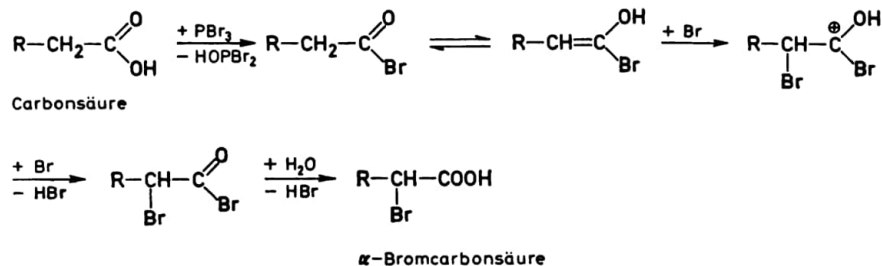
Bei der Reduktion von RCONHR' entstehen sekundäre, bei RCONR'_2 tertiäre Amine.

Reaktivität der Seitenkette von Carbonsäuren

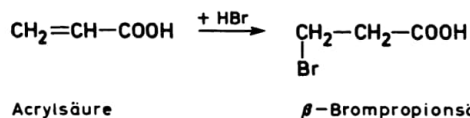
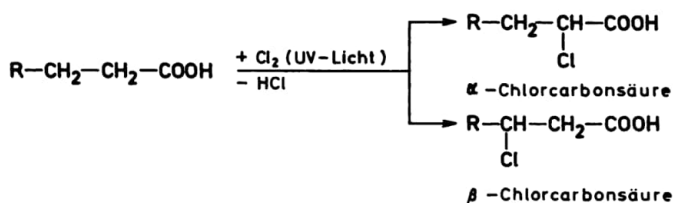


Durch die COOH -Gruppe werden die $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen (vor allem die am α -ständigen C-Atom) aktiviert.

Die Halogencarbonsäuren lassen sich nach der Methode von Hell-Volhard-Zelinsky herstellen:



Mit Cl_2 und UV-Licht entstehen teilweise auch β -Chlorverbindungen:



Halogencarbonsäuren stellen wichtige Zwischenstoffe für andere substituierte Carbonsäuren dar, da das Halogen nucleophil austauschbar ist (S_N -Reaktionen).

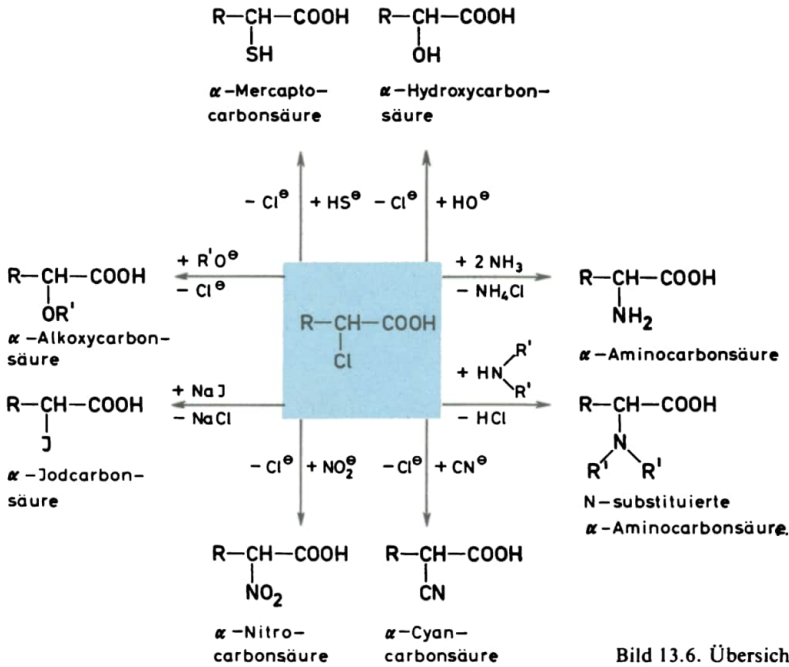
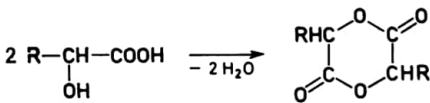


Bild 13.6. Übersicht über nucleophile Substitutionsreaktionen an α -Chlorcarbonsäuren

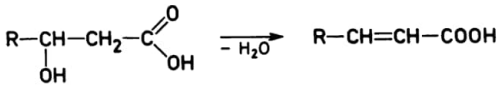
Hydroxycarbonsäuren

Milchsäure (α -Hydroxypropionsäure), Weinsäure (Dihydroxybernsteinsäure) und Glykolsäure (Hydroxyessigsäure) können H_2O abspalten:



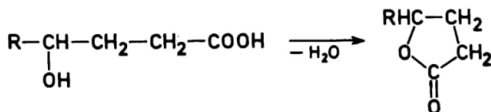
α -Hydroxycarbon-
säure

Lactid



β -Hydroxycarbonsäure

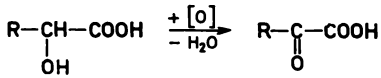
α, β -ungesättigte Carbonsäure



γ -Hydroxycarbonsäure

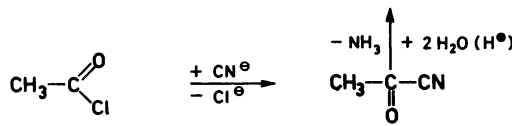
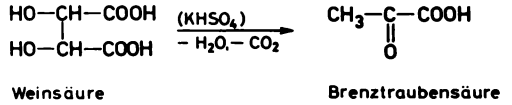
γ -Lacton

α -Hydroxysäuren ergeben α -Ketosäuren (Dehydrierung:)

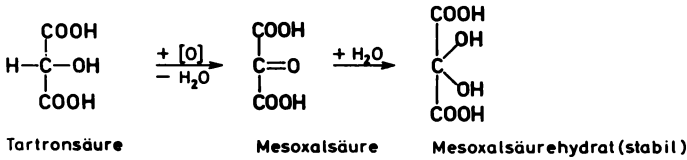


Ketosäuren

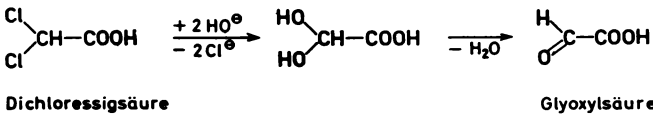
Brenztraubensäure gewinnt man besser aus Weinsäure oder Acetylcyanid:



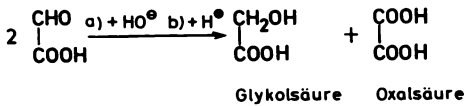
Mesoxalsäure entsteht durch Oxydation von Tartronsäure:



Durch Hydrolyse von Dichloressigsäure entsteht *Glyoxylsäure*:



Glyoxylsäure ergibt mit Alkalien eine intramolekulare CANNIZZARO-Reaktion:



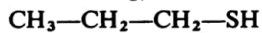
14. Schwefelverbindungen

14.1. Übersicht und Nomenklatur

- Bez**
- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1. Mercaptane (Thioalkohole, Thiole); | 5. Schwefelsäureester; |
| 2. Sulfide (Thioäther); | 6. Thioaldehyde, Thiocarbonsäuren und Thioamide; |
| 3. Sulfoxide und Sulfone; | 7. Dithio- und Polythioverbindungen; |
| 4. Sulfen-, Sulfin- und Sulfonsäuren; | 8. schwefelhaltige Heterocyclen. |

Der Name der einzelnen Schwefelverbindungen wird meist mit den Sauerstoffanalogen in Verbindungen gebracht und durch das Präfix „*thio*“ charakterisiert (Thioalkohole, Thioaldehyde, Thiocarbonsäuren, Thioäther, Dithiole u. a.). Daneben existieren noch Trivialnamen.

Bezeichnung, z. B.:

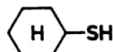


Propanthiol, Propylmercaptan, Thiopropylalkohol.

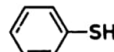
Etg Mercaptane



Methylmercaptan

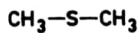


Cyclohexylmercaptan

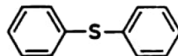


Thiophenol

Sulfide

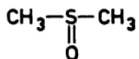


Dimethylsulfid

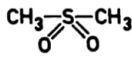


Diphenylsulfid

Sulfoxide und Sulfone

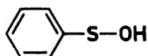


Dimethylsulfoxid

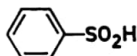


Dimethylsulfon

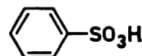
Sulfen-, Sulfin- und Sulfonsäuren



Benzolsulfensäure

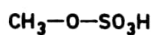


Benzolsulfinsäure

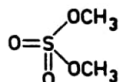


Benzolsulfonsäure

Schwefelsäureester

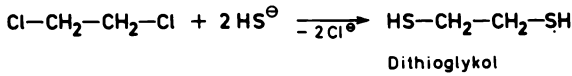
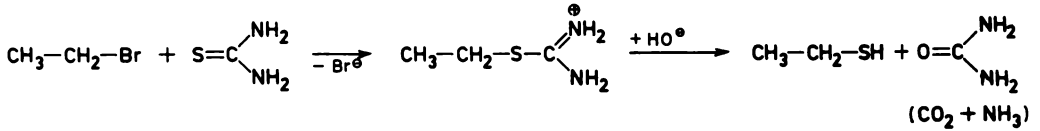
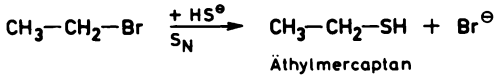


Methylsulfat

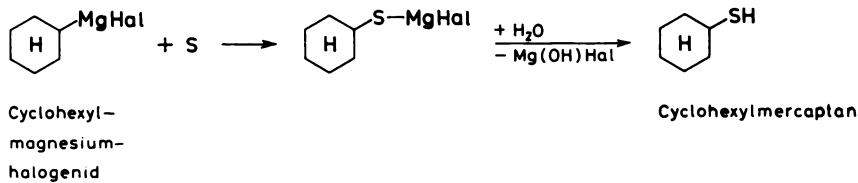


Dimethylsulfat

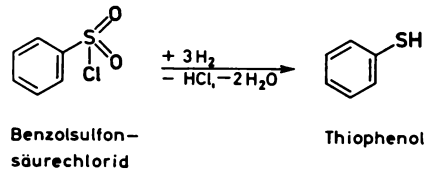
1. Umsetzung von Alkylhalogeniden:





2. Umsetzung von Grignard-Verbindungen:



3. Reduktion der Sulfonsäurechloride:



phE Tabelle 14.1. Physikalische Eigenschaften einiger wichtiger Mercaptane

Mercaptan	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
Methylmercaptan	CH ₃ -SH	-121	5,9	0,896
Äthylmercaptan	CH ₃ -CH ₂ -SH	-147	35	0,840
Thioglykol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$	-	55/9 mm	1,11
Thioglykolsäure	HS-CH ₂ -CH ₂ -COOH	-16	107/16 mm	1,32
Thiophenol		-14,9	169	1,072
Thiokresol-(o)		15	194	-

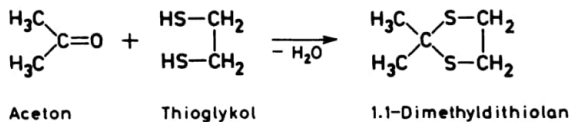
S_N-Reaktionen

Das Mercaptid-Anion geht leicht S_N-Reaktionen ein. Dabei entstehen Thioäther, Thioester usw. E-Reaktionen treten nicht auf.

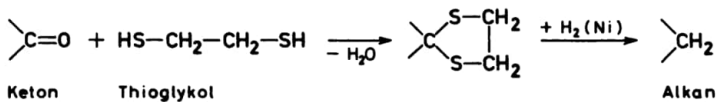
Oxydationsreaktionen

Während Alkohole leicht in Aldehyde und Carbonsäuren übergehen (Angriff des O erfolgt am C-Atom), findet bei Schwefelverbindungen eine Sauerstoffaddition am S statt. Dabei bilden sich *Sulfen-*, *Sulfin-* oder *Sulfonsäuren* bzw. Disulfide. Mercaptane lassen sich leichter oxydieren als Alkohole (Bindungsenergien: O—H = 111 kcal mol⁻¹, S—H = 83 kcal mol⁻¹).

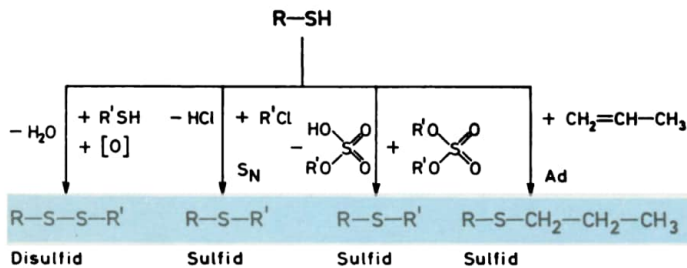
Thioketale



Die Addition erfolgt leichter als bei den Alkoholen, während die Hydrolyse nur schwer gelingt. Man kann über die Dithiolane Ketone zu Kohlenwasserstoffen reduzieren:



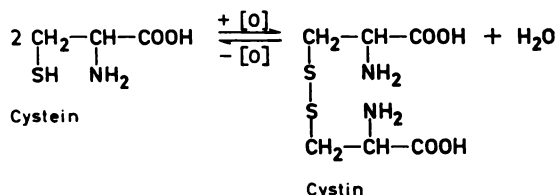
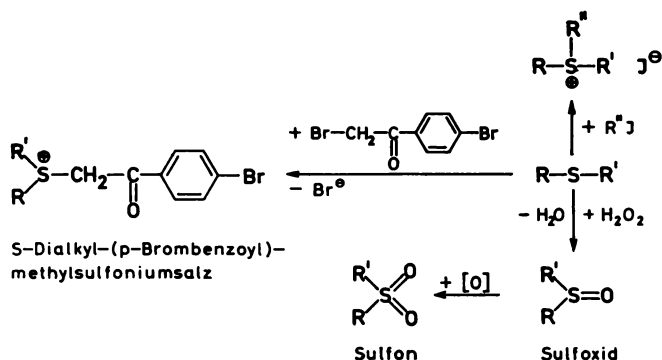
Dst Sulfide



Die Ausgangsverbindungen sind *Mercaptane*, die durch Additions-, Oxydations- oder S_N-Reaktionen in die Sulfide oder Disulfide umgewandelt werden können. Symmetrische Sulfide erhält man durch Einwirkung von Na₂S auf ein *Alkylhalogenid*.

phE Sie zeigen ähnliche physikalische Eigenschaften wie die Mercaptane (Methyläthylsulfid: *Kp.* = 67 °C, Diäthylsulfid *Kp.* = 92 °C) und sind keine Säuren, weil die Protonen fehlen. Sulfoniumsalze lassen sich in optische Isomere spalten, wenn die Substituenten verschieden sind.

chE



Dieses Redoxsystem spielt im physiologischen Geschehen eine entscheidende Rolle (↗ OCh 16.1.2.).

Sulfoxide und Sulfone

Dst Oxydation der Sulfide mit H_2O_2 .

phE **Dimethylsulfoxid (DMSO)** ist ein bekanntes Lösungsmittel für Reaktionen zwischen polaren und nichtpolaren Reaktanden. Es ist nicht vollständig inert, weil es bei höheren Temperaturen selbst mit vielen Verbindungen reagiert ($Kp_{25} = 86^\circ\text{C}$).
St Sulfone sind höhersiedende Substanzen.

Dimethylsulfon: $F. = 110^\circ\text{C}$, $Kp. = 238^\circ\text{C}$.

Sulfoxide mit verschiedenen Substituenten bilden optische Isomere.

IR-Spektren

Sulfoxide	1060 bis 1050 cm^{-1}	S—O-Valenzschwingung
Sulfone	1160 bis 1140 cm^{-1}	
	1350 bis 1300 cm^{-1}	

chE Es sind reaktionsträge Verbindungen, die sich unter bestimmten Bedingungen wieder zu Sulfiden reduzieren lassen.

Sulfen-, Sulfin- und Sulfonsäuren

Sulfensäuren $\text{R}-\text{S}-\text{OH}$

Die freien Säuren sind instabil, stabiler sind die Derivate:

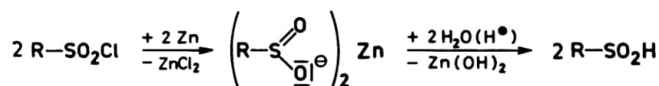
RSCl	RSOR'	RSNH_2	$(\text{RS})_2\text{O}$
Sulfensäure			
-chlorid	-ester	-amid	-anhydrid

Sulfinsäuren R—SO₂H

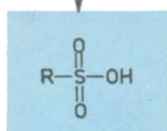
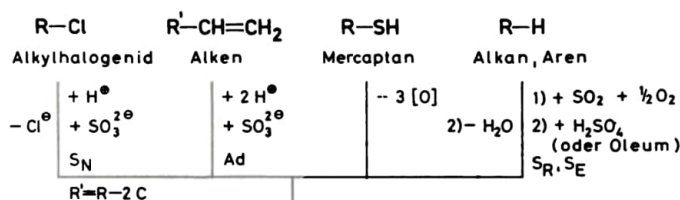
Dst 1. Umsetzung von Grignard-Verbindungen:



2. Umsetzung von Sulfonsäurechloriden:

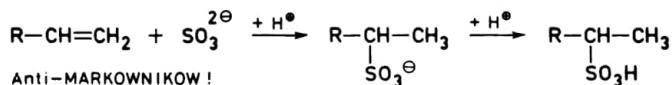
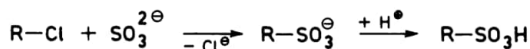


Sulfonsäuren



Sulfonsäure

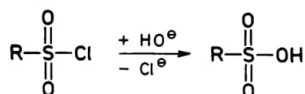
1. Umsetzung von Alkylhalogeniden oder Alkenen:



2. Oxydation von Mercaptanen ↗ OCh 14.2.

3. Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen KW.

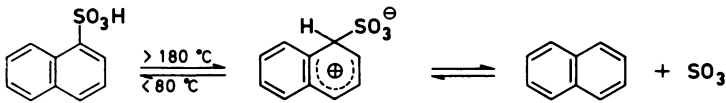
Die Sulfochlorierung (↗ OCh 2.2.) führt zunächst zu Sulfochloriden, die zu Sulfonsäuren verseift werden:



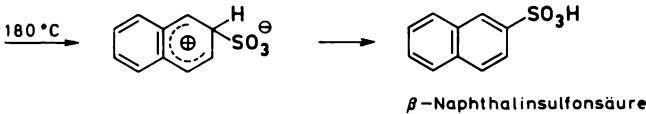
Diese Reaktion ist wichtig für höhere aliphatische Sulfonsäuren.

Aromatische Sulfonsäuren entstehen aus dem Aren mit H_2SO_4 , Oleum oder Chlorsulfonsäure durch S_E -Reaktion (s. OCH 6.2.).

Sulfurierung von Naphthalin:



α -Naphthalin-sulfonsäure



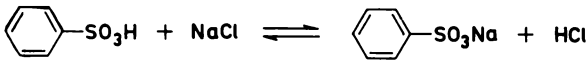
β -Naphthalinsulfonsäure

Bei Temperaturen $< 80^\circ\text{C}$ entsteht α -Naphthalinsulfonsäure (kinetisch kontrollierte Reaktion), bei *höheren* Temperaturen die stabile β -Naphthalinsulfonsäure (thermodynamische Kontrolle). Als Nebenprodukte bei der Sulfurierung entstehen **Sulfone**.

phE Während **Sulfensäuren** instabil sind, stellen **Sulfinsäuren** relativ starke Säuren ($K_\text{a} = 10^{-2}$) und **Sulfonsäuren** sehr starke Säuren (wie H_2SO_4 oder HClO_4) dar.

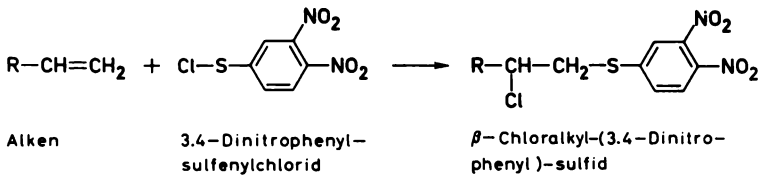
Im *IR-Spektrum* zeigen die Sulfonsäuren (wie Sulfone) 2 Banden: 1210 bis 1150 und 1060 bis 1030 cm^{-1} (\cong S—O-Valenzschwingung).

Sie sind sehr gut wasserlöslich und unlöslich in Kochsalzlösung (*Aussalzeffekt*):



Na-Salz der Benzolsulfonsäure

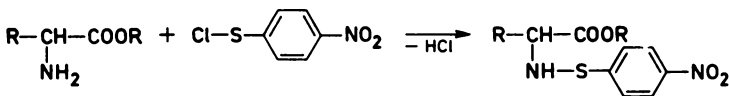
chE **Sulfensäurechlorid** reagiert mit Alkenen und Aminen:



Alken

3,4-Dinitrophenyl-sulfenylchlorid

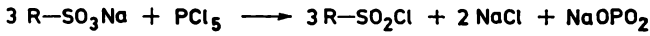
β -Chloralkyl-(3,4-Dinitrophenyl)-sulfid



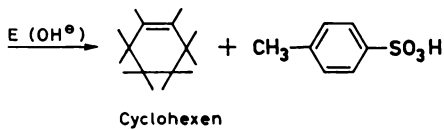
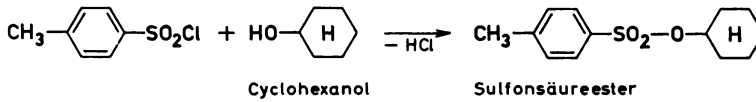
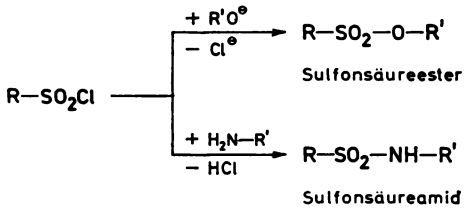
α -Aminosäure-ester

p-Nitrophenylsulfenyl-
-AS-ester (NPS-AS)

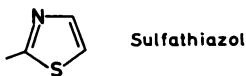
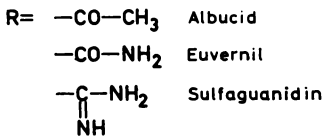
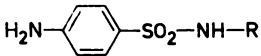
Sulfonsäuren lassen sich in Form der Salze in Sulfonsäurechloride überführen:



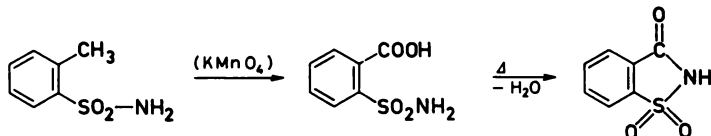
Sulfonsäure-
chlorid



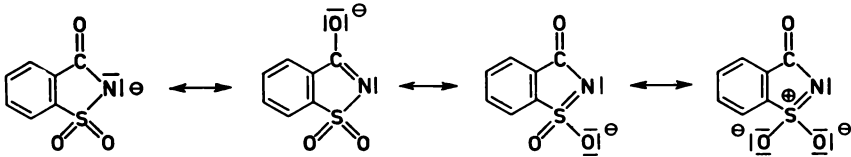
Bestimmte Sulfonamide zeigen bakterizide Eigenschaften:



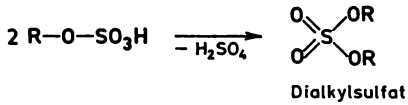
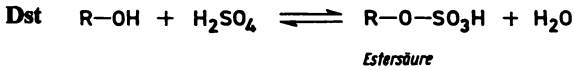
Saccharin



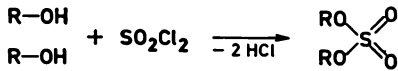
Mesomeriestabilisierung des Anions (als Na-Salz im Handel):



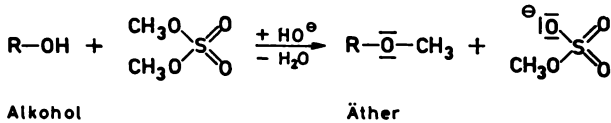
Schwefelsäureester



Dialkylsulfate entstehen einfacher aus Alkohol und SO_2Cl_2 :

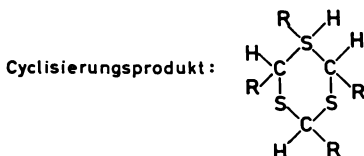
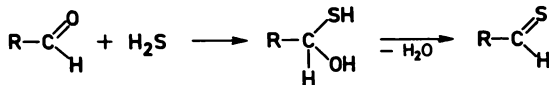


chE **Dimethylsulfat** wird zu *Methylierungen* von Alkoholen, Phenolen (Ätherbildung) und Carbonsäuren (Methylester) verwendet. Es ist ein sehr starkes Gift.

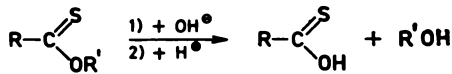


Thioaldehyde, Thiocarbonsäuren und Thioamide

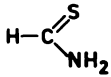
Dst **Thioaldehyde** entstehen aus Aldehyden und H_2S (unbeständig, cyclisieren leicht):



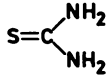
Durch Verseifung der Thiocarbonsäureester (aus Mercaptan und Säurechlorid) erhält man die **Thiocarbonsäuren**:



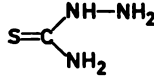
Thioamide



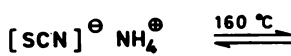
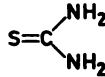
Thioformamid



Thioharnstoff



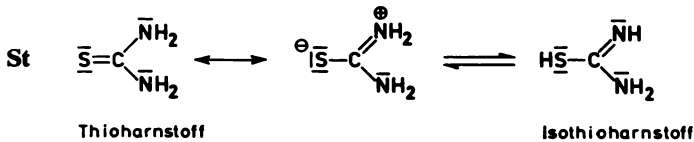
Thiosemicarbazid

Ammonium-
rhodanid

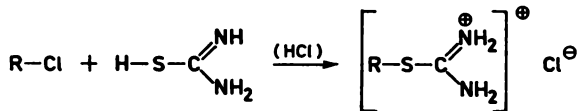
Thioharnstoff

phE Thioharnstoff: *F.* = 180 bis 182 °C

Thiosemicarbazid: *F.* = 181 bis 183 °C



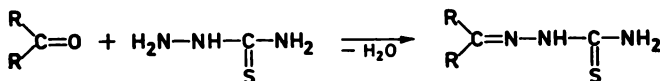
chE Thioharnstoff



S-Alkyl- oder S-Arylisothiuroniumchlorid

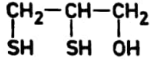
Im alkalischen Medium entstehen daraus *Mercaptane*.

Thiosemicarbazid

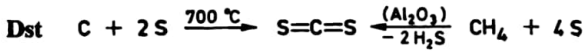
Thiosemicarbazone von
Aldehyden und Ketonen

Dithioverbindungen

2.3-Dimercaptopropanol

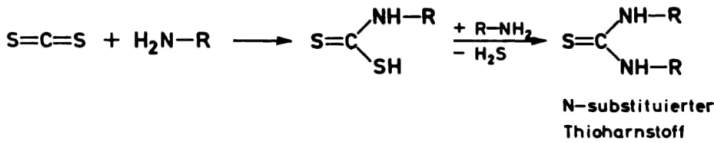
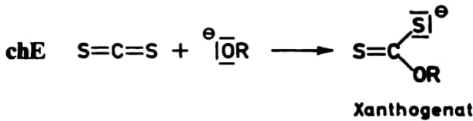


Im 1. Weltkrieg wurde es als Entgiftungsverbindung (*BAL*) gegen Chlorvinylarsendichlorid (*Lewisit I*) verwendet.

Schwefelkohlenstoff (CS_2)

phE $K_p = 46^\circ \text{C}$

Farblos, stark lichtbrechend, leicht brennbar.



Thiokohlensäuren



Thiolthion-
kohlensäure



Dithio-
kohlensäure



Trithio-
kohlensäure

15. Stickstoffverbindungen

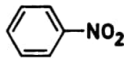
15.1. Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen

Etg Nitroverbindungen

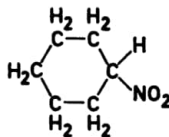
Bez $\text{R}-\text{NO}_2$



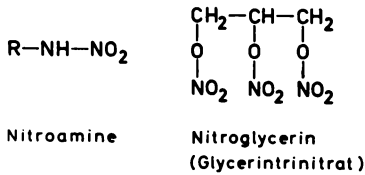
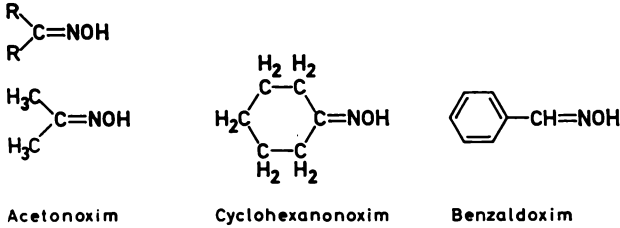
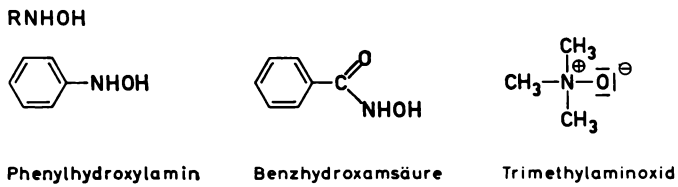
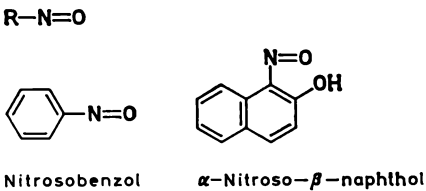
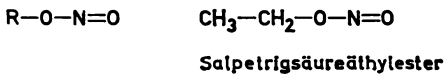
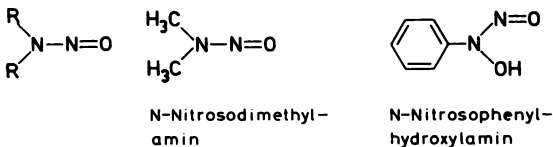
Nitromethan



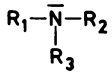
Nitrobenzol



Nitrocyclohexan

**Oxime****Hydroxylaminderivate****Nitroverbindungen****C-Nitroverbindungen****O-Nitroverbindungen****N-Nitroverbindungen**

Amine (Aminokohlenwasserstoffe, Derivate des NH_3)

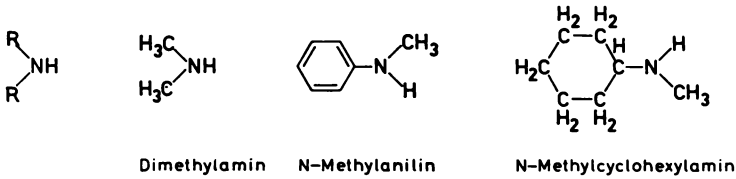


Der Name jeder Aminverbindung wird durch Anhängen der Silbe „-amin“ an den Stammkohlenwasserstoff gebildet. Gebräuchlich ist auch das Vorsetzen des Präfix „Amino“ vor den Kohlenwasserstoff. Polyaminoverbindungen werden durch *Di-*, *Tri-*, *Tetra-* usw. gekennzeichnet.

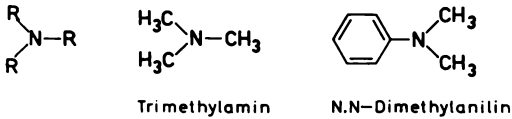
Primäre Amine



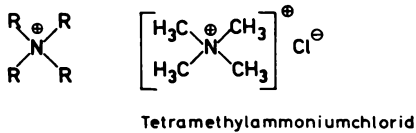
Sekundäre Amine



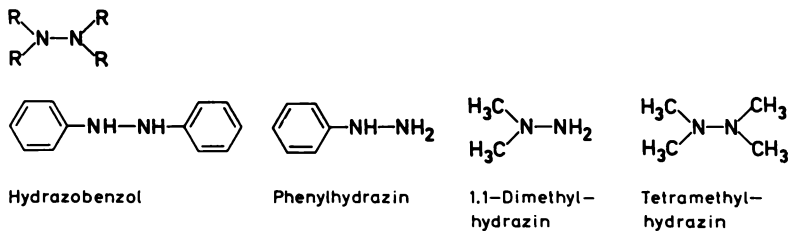
Tertiäre Amine

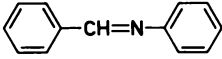
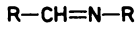


Quartäre Ammoniumsalze

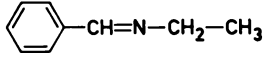


Hydrazinderivate

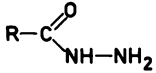


Azomethine – Schiffische Basen

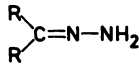
Benzylidenanilin



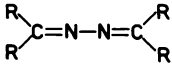
Benzylidenäthylamin

Weitere Hydrazinderivate

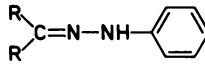
Carbonsäurehydrazide



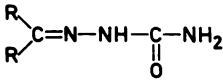
Hydrazone



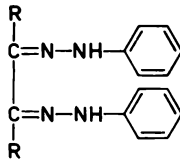
Azine



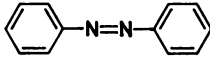
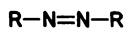
Phenylhydrazone



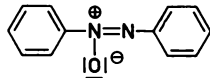
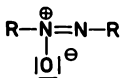
Semicarbazone



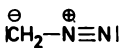
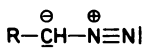
Osazone

Azoverbindungen

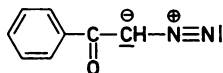
Azobenzol

Azoxyverbindungen

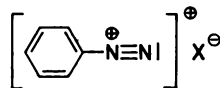
Azoxybenzol

Diazoverbindungen

Diazomethan

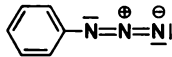
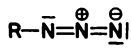


Benzoyldiazomethan



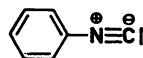
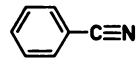
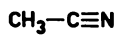
Diazoniumsalt

Azide



Phenylazid

Nitrile, Isonitrile

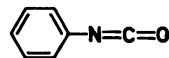
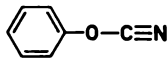
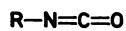
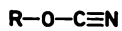


Acetonitril

Benzonitril

Isobenzonitril

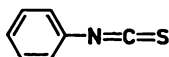
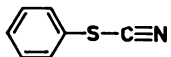
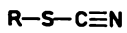
Cyanate, Isocyanate



Phenylcyanat

Phenylisocyanat

Thiocyanate, Isothiocyanate

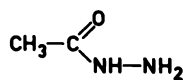
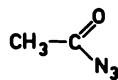
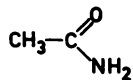


Phenylthiocyanat

Phenylisothiocyanat

Carbonsäurederivate (↗ OCh 13.)

Amide, Azide, Hydrazide



Acetamid

Acetazid

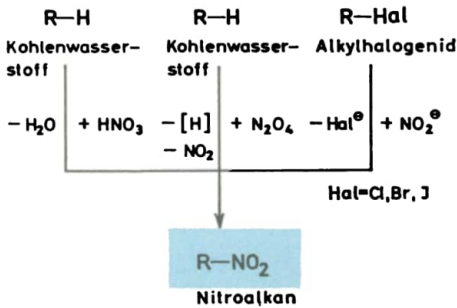
Acetylhydrazid

Vk Aminosäuren (↗ OCh 16.1.) und auch andere Aminoverbindungen sind in der Natur vorhanden.

15.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

15.2.1. Nitroverbindungen

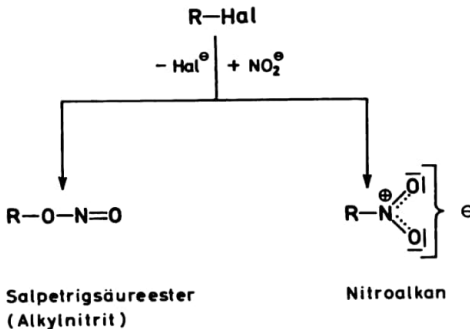
Dst Nitroalkane



1. Direkte Nitrierung

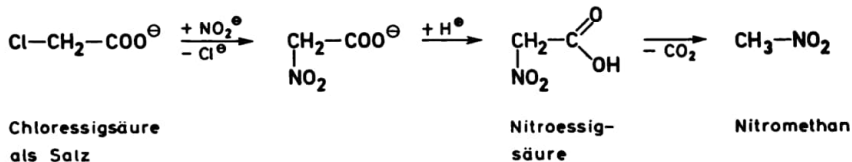
Diese Nitrierung der aliphatischen KW erfolgt meist in der Dampfphase (400 bis 450 °C). Sie ist eine Radikalkettenreaktion und läuft langsamer ab als die Nitrierung der Aromaten.

2. Alkylhalogenid und Nitrit:



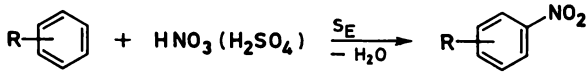
Regel nach KORNBLUM: S_N2-Reaktionen orientieren sich nach dem Partner mit der größten *nucleophilen Kraft* (Nitroalkan), S_N1-Reaktionen nach dem Partner mit größter *EN* (Ester).

Mit —Cl entstehen Nitroalkane, mit —Br sowie —J ein Gemisch und mit AgNO₂ in guter Ausbeute Ester.



Die Nitroessigsäure ist durch den starken —I-Effekt der Nitrogruppe nicht sehr stabil und decarboxyliert. Nitroglycerin (ein Salpetersäureester) entsteht aus Glycerin und HNO₃.

Nitroaromaten



(Mechanismus ↗ OCh 6.2.)

Sind bereits Substituenten im Kern enthalten, dann hängt es von ihnen ab, welche Position von der Nitrogruppe besetzt wird.

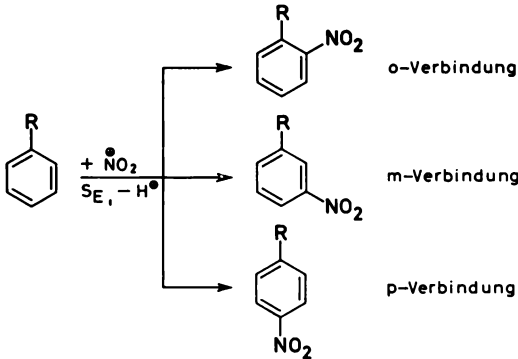
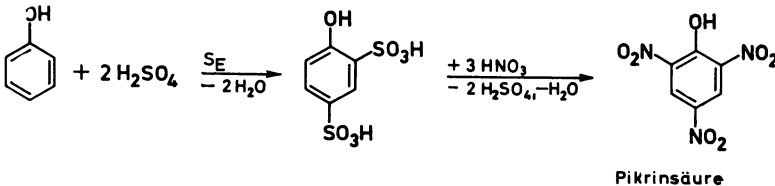


Tabelle 15.1. Übersicht über Substituenten und Nitrierungsmöglichkeiten am Benzol











Substituent	o-Verbindung in %	m-Verbindung in %	p-Verbindung in %
CH ₃	56,5	3,5	40
C(CH ₃) ₃	12	8,5	79,5
CH ₂ Cl	32	15,5	52,5
Cl	29,6	0,9	69,5
NO ₂	6,4	93,2	0,3
CF ₃	–	100	–
COOC ₂ H ₅	28,7	68	3,3

Phenole lassen sich sehr leicht nitrieren, wobei die Reaktion durch die anwesende H₂SO₄ meist über Sulfonsäuren verläuft:



Die Nitrierung der Aromaten erfordert eine geringere Aktivierungsenergie (S_E-Reaktion) als die nach einem radikalischen Mechanismus ablaufende Reaktion der Alkane.

phE Tabelle 15.2. Physikalische Eigenschaften und Strukturformeln einiger Nitroverbindungen

Verbindung	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
Nitromethan	CH ₃ -NO ₂	- 28,6	101	1,131
Nitropropan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NO ₂	-108	131	1,003
Nitropropan-(2)	CH ₃ -CH-CH ₃ NO ₂	- 93	120	1,024
β -Nitroäthylalkohol	O ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -OH	- 80	194	1,270
Nitrobenzol		+ 5,7	210	1,203
o-Nitrotoluol		- 3,2	222	1,162
m-Nitrotoluol		+ 16	233	1,157
p-Nitrotoluol	H ₃ C- 	+ 52	238	1,123
o-Nitranilin		+ 71	284	1,442
o-Nitrobenzaldehyd		+ 41	153/23 mm	-
Nitronaphthalin-(1)		+ 61	304	1,222
Nitronaphthalin-(2)		+ 79	165/15 mm	-
o-Nirophenol		+ 45	217	1,304
p-Dinitrobenzol	O ₂ N- 	+173	299	1,625


IR-Spektren

Nitroalkane: 1570 bis 1500 und 1370 bis 1300 cm⁻¹.

UV-Spektren: Absorption bei 270 nm.

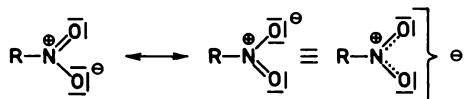
Nitroverbindungen haben ein großes Dipolmoment (μ).

Tabelle 15.3. Dipolmomente (μ) einiger Nitroverbindungen

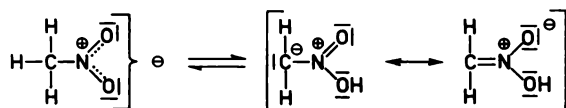
	CH_3NO_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NO}_2$	
μ in D	3,50	3,70	3,72	4,01

Die hohen μ -Werte sind durch den Anteil der polaren Struktur begründet. Beim Nitrobenzol kommt noch die Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem hinzu.

St Polare Struktur der Nitrogruppe:



Nitroalkane bilden mit NaOH Salze. Die erhöhte Acidität der C—H-Bindungen wird durch den $-I$ -Effekt der NO_2 -Gruppe hervorgerufen. Dabei entstehen die Nitronsäuren:



Nitromethan

Nitronsäure als Salz

Tautomeres Gleichgewicht: Lokalisierung des H-Atoms an verschiedenen Stellen des Moleküls.

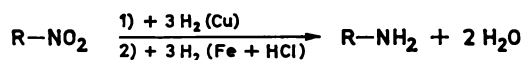
chE Nitrophenole zeigen erhöhte Acidität.

Tabelle 15.4. Acidität (pK_a) von o-, m-, p-Nitrophenol im Vergleich zum Phenol

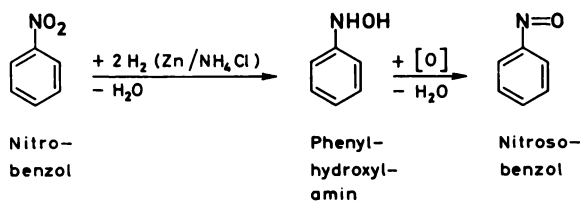
	Phenol	o-Nitrophenol	m-Nitrophenol	p-Nitrophenol
pK_a	9,91	7,23	8,35	7,16

Weitere Eigenschaften der Nitroverbindungen

1. Reduktion zu Aminen (in saurer Lösung):

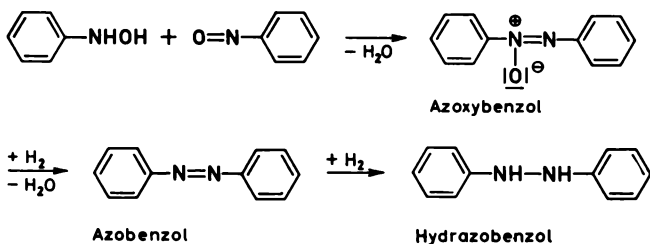


2. Reduktion in neutraler Lösung:

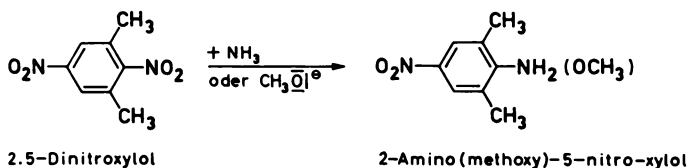


3. Reduktion im alkalischen Milieu

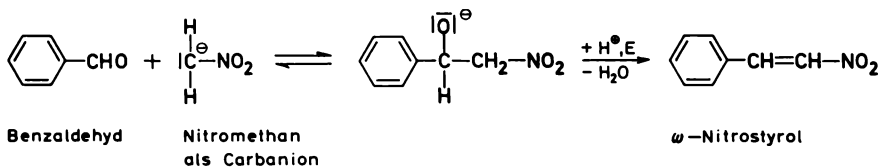
Dabei entstehen Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen, die weiter reagieren:



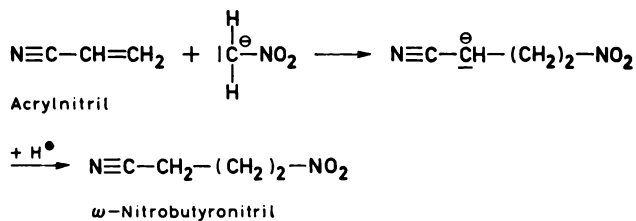
4. Nucleophiler Austausch der Nitrogruppe am aromatischen System:



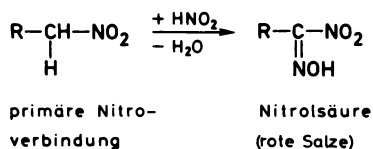
5. Aldolreaktion:

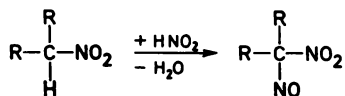


6. Michael-Addition:



7. Umsetzung der Nitroalkane mit HNO_2 :





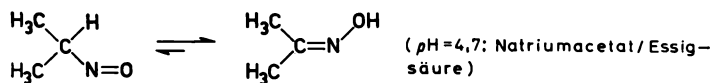
sekundäre
Nitroverbindung

Pseudonitrole (farblos,
in Lösung blau)

15.2.2. Oxime, Hydroxylaminderivate und Nitrosoverbindungen

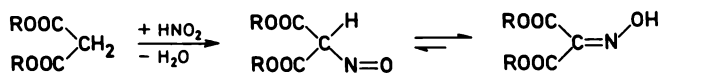
Oxime

Primäre und sekundäre aliphatische Nitrosoverbindungen sind instabil, wenn H-Atome am Bindungs-C-Atom vorhanden sind (*Nitroso-Oxim-Tautomerie*):



2-Nitrosopropan

Acetonoxim oder 2-Isonitrosopropan

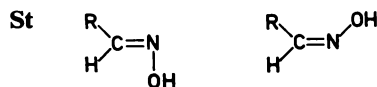


Malonester

Isonitrosomalonester

Dst Umsetzung von Aldehyden bzw. Ketonen mit H_2NOH (↗ OCh 11.2.) oder von **aktivierten** CH_2 -Gruppen mit HNO_2 (Isonitrosomalonester).

phE *UV-Spektren*: 190 und 290 nm (Acetoxim).

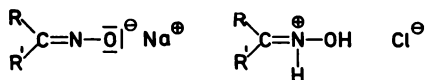


syn-Form

anti-Form

Diese Isomerie ist formal mit der *cis-trans*-Isomerie der Alkene zu vergleichen. Nur die *anti*-Form liefert durch Wasserabspaltung das Nitril.

Oxime sind schwache Basen und schwache Säuren:



Oxim-Anion

Oxim-Kation

$\text{R}' = \text{H}$

chE

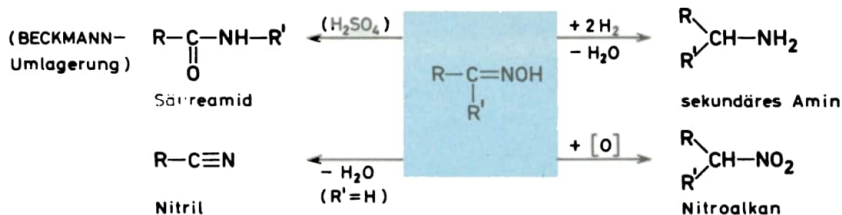


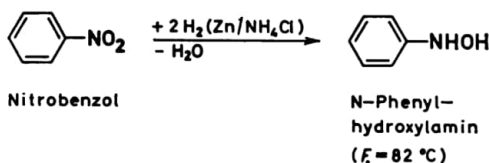
Bild 15.1. Übersicht über Reaktionen der Oxime

Hydroxylaminderivate

N-Alkyl- oder N-Arylhydroxylamine

N-Alkylderivate sind instabil und werden durch O_2 sofort oxidiert. N-Arylverbindungen sind beständiger.

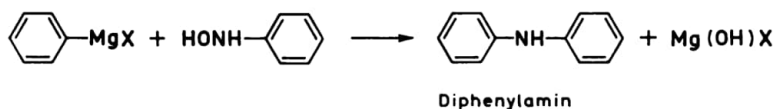
Dst



chE

1. Mit Nitrosobenzol entsteht Azoxybenzol.

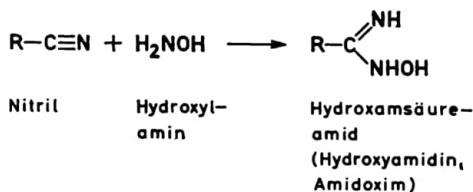
2. Mit GRIGNARD-Verbindungen erhält man sekundäre Amine:



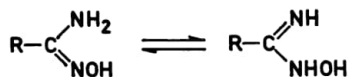
Hydroxamsäuren

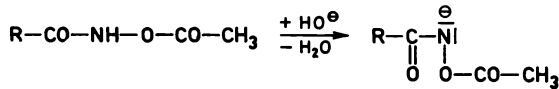
Dst Umsetzung von Carbonsäureestern oder -anhydriden mit H_2NOH (s. OCh 13.2.).

Derivate der Hydroxamsäuren:

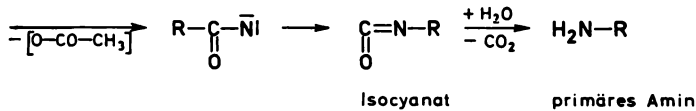
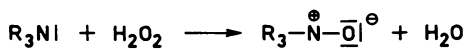
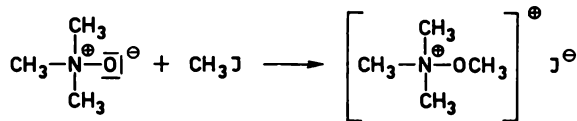


chE Sie sind sowohl *Basen* als auch *Säuren*:



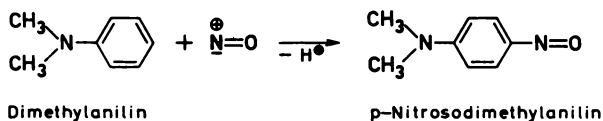
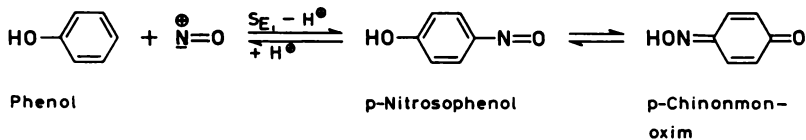
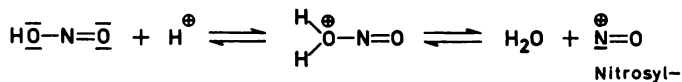
LOSSEN-Abbau:

O-Acetylhydroxamsäure

**Aminoxide**Sie sind die Derivate des hypothetischen „Ammoniak“-Oxids: $\text{H}_3\text{N}^\oplus\text{-O}^\ominus$.**Dst** Tertiäre Amine und H_2O_2 oder Persäuren:**phE** Trimethylaminoxid $\cdot \text{H}_2\text{O}$: *Kp.* = 96 °C.
Azoxybenzol \nearrow OCh 15.2.4.**chE** Aliphatische und aromatische Aminoxide sind schwache Basen:

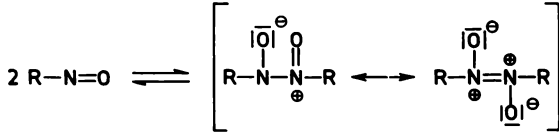
Trimethylaminoxid

Trimethylaminoxid-methojodid

C-Nitrosoverbindungen**Dst** 1. $\text{R-NHOH} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+\text{[O]}} \text{R-N=O}$ (Nitrosobenzol, *F.* = 68 °C)2. $\text{R-NH}_2 \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{+2\text{[O]}} \text{R-N=O}$ 3. Direkte Nitrosierung mit HNO_2 :

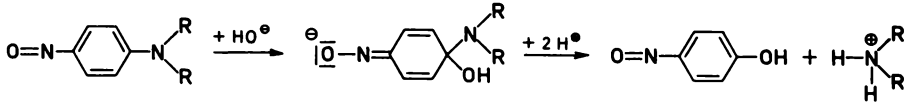
phE St Tertiäre aliphatische und aromatische Nitroverbindungen sind stabil und meist blau oder grün gefärbt (in der Gasphase und in Lösung), im festen Zustand farblos.

Die Farbe ist auf Dimerisierung zurückzuführen:



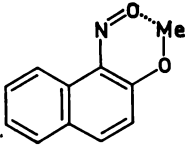
UV-Spektrum: 300 und 600 nm (Nitrosobutan).

- chE**
1. Reduktion zu Aminin,
 2. Oxydation zu Nitroverbindungen,
 3. Synthese sekundärer Amine:



p-Nitroso-
N,N-dialkylanilin

α -Nitroso- β -naphthol bildet mit Metallen *Chelate*:



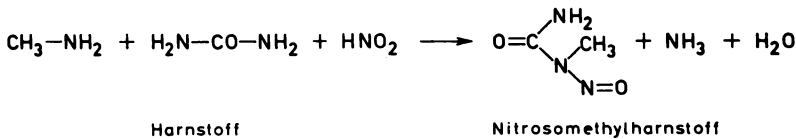
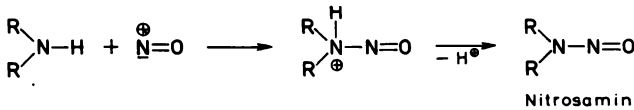
O-Nitrosoverbindungen

Dst Salpetrigsäureester oder Alkylnitrite entstehen aus den Halogeniden und einem Nitrit (\nearrow OCh 15.2.1.).

N-Nitrosoverbindungen

Nitrosamine

Dst Umsetzung von sekundären Aminin und HNO_2 :



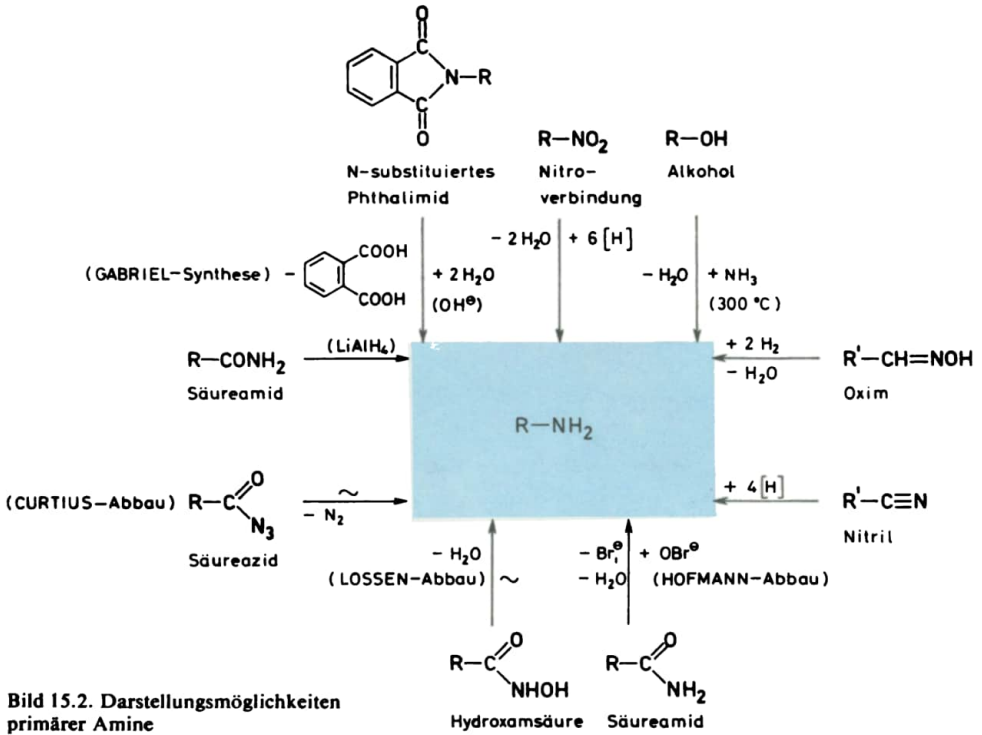
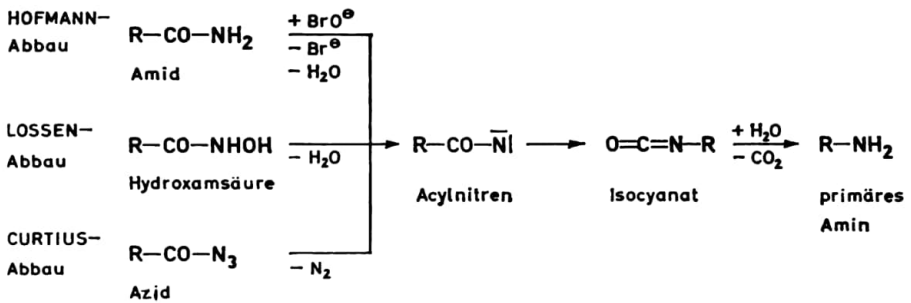


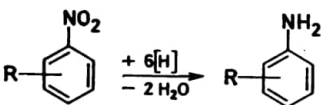
Bild 15.2. Darstellungsmöglichkeiten primärer Amine

2. Abbaureaktionen von Säurederivaten:



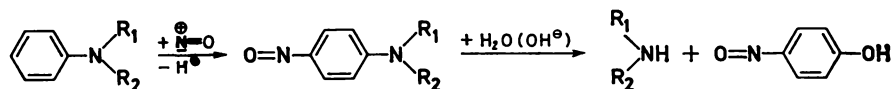
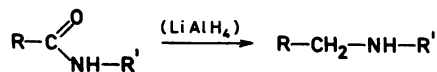
Nitrenbildung und Umlagerung zum Isocyanat laufen synchron.

3. Aromatische Amine werden durch Reduktion der Nitroverbindungen gewonnen:



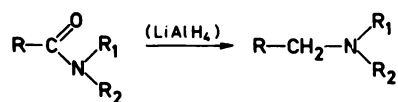
Sekundäre Amine

1. Umsetzung von p-Nitrosodialkyl- oder Arylaminen:

2. Reduktion N-substituierter Säureamide mit LiAlH_4 :

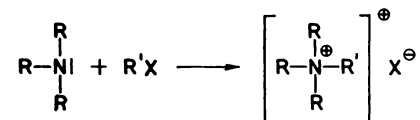
Säureamid

Tertiäre Amine

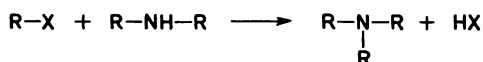
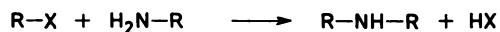
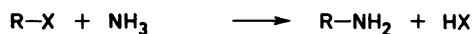


Säureamid

Quartäre Ammoniumsalze








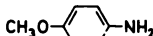

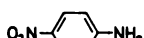
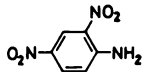
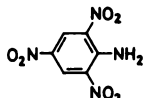
Ein *Gemisch* von primären, sekundären und tertiären Aminen sowie Ammoniumsalzen erhält man aus Alkylhalogeniden und NH_3 (S_N -Reaktion):



phE Tabelle 15.5. Physikalische Eigenschaften einiger Amine

Amin	Formel	$F.$ in °C	$K_p.$ in °C	K_B 25 °C, H_2O
Ammoniak	NH_3	- 77,7	- 33	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Methylamin	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	- 92,5	- 6,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Äthylamin	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	- 80,6	+ 16,6	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 15.5. (Fortsetzung)

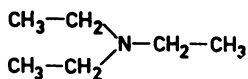
Amin	Formel	<i>F.</i> in °C	<i>Kp.</i> in °C	<i>K_B</i> 25 °C, H ₂ O
Diäthylamin	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2-\text{NH}$	- 50	+ 55,5	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Triäthylamin	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3-\text{N}$	- 11,5	+ 89,5	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Cyclohexylamin		-	+134	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Äthylendiamin	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	+ 8,5	+116	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Anilin		- 6,2	+184	$3,8 \cdot 10^{-10}$
o-Toluidin		- 24	+200	$2,4 \cdot 10^{-10}$
m-Toluidin		- 31	+203	$4,9 \cdot 10^{-10}$
p-Toluidin		+ 43,7	+200	$1,4 \cdot 10^{-9}$
p-Anisidin		+ 57,2	+243	$1,96 \cdot 10^{-9}$
p-Bromanilin		+ 66,4	Zersetzung	$5,5 \cdot 10^{-11}$
p-Nitranilin		+147,5	+331	$1,3 \cdot 10^{-13}$
2.4-Dinitroanilin		+187	-	$4,0 \cdot 10^{-19}$
2.4.6-Trinitroanilin		+188	explosiv	$5,1 \cdot 10^{-24}$

Die *Kp.*-Werte der niederen aliphatischen primären und sekundären Amine liegen im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen höher, doch tiefer (bei gleicher Molmasse) im Vergleich zu den Alkoholen.

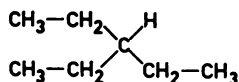
Es treten Wasserstoffbrückenbindungen auf: $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N} < \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$.

Amine sind besser wasserlöslich, weil die Wasserstoffbrücken zum Wasser stärker sind (↗ OCh 8.2.).

Bei tertiären aliphatischen Aminen besteht kein Unterschied im *Kp.*-Wert zu den KW mit gleicher Molmasse, weil keine Wasserstoffbrücken möglich sind:



Triäthylamin



3-Äthylpentan

Molmasse 102: $Kp.$ = 89,5 °CMolmasse 100: $Kp.$ = 93,3 °C**IR-Spektren**

Die N—H-Streckschwingung bei 3500 bis 3300 cm^{-1} hängt vom Assoziationsgrad ab. Die C—N-Schwingung bei 1300 cm^{-1} ist nur für aromatische Amine charakteristisch.

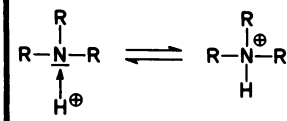
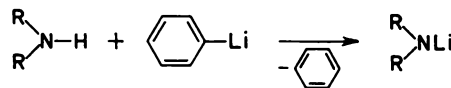
UV-Spektrum: 213 nm (Methylamin).

NMR-Spektren: δ -Werte von 2,7 ppm (H-—C—N).

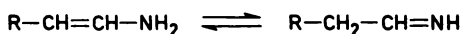
Die N—H-Bindung ist nicht einfach zu bestimmen. Sie befindet sich meist in der Nähe der C—CH₃-Bindung (δ = 1 ppm).

St Säure-Base-Gleichgewicht bei Aminen

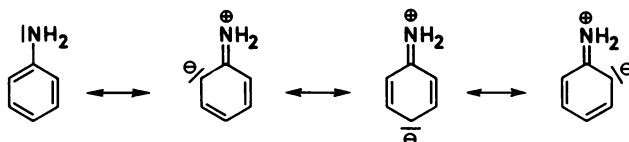
Amine sind sowohl Basen, weil sie Protonen übernehmen können (die meisten Reaktionen werden dadurch bestimmt), als auch Säuren:

Basencharakter**Säurencharakter**

Der saure Charakter ist im allgemeinen schwächer. Die Basizität nimmt bei aliphatischen Aminen in wässriger Lösung von primären zu sekundären Aminen zu und sinkt zu tertiären Aminen wieder ab (sterische Hinderung der Solvatation bei tertiären Aminen). Bei ungesättigten aliphatischen Aminen wird die Basizität durch den $-I$ -Effekt der Doppelbindung herabgesetzt (meist Umlagerung zu Iminen):



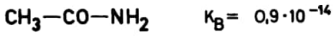
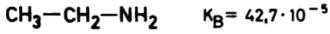
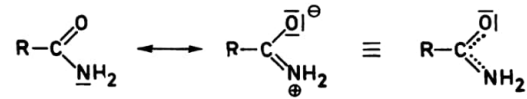
Bei aromatischen Aminen ist die Umlagerung zu Iminen nicht möglich. Das freie Elektronenpaar am N kann sich bei aromatischen Systemen über den Ring verteilen.



Es resultiert ein Energiegewinn von 3 kcal mol⁻¹.

Die Elektronendichte am N wird dabei herabgesetzt und somit die Protonenaddition erschwert. Anilin hat eine um den Faktor 10⁶ kleinere Basizitätskonstante als Cyclohexylamin.

Auch bei Säureamiden tritt ein Basizitätsverlust durch Mesomeriestabilisierung ein:



Dipolmomente

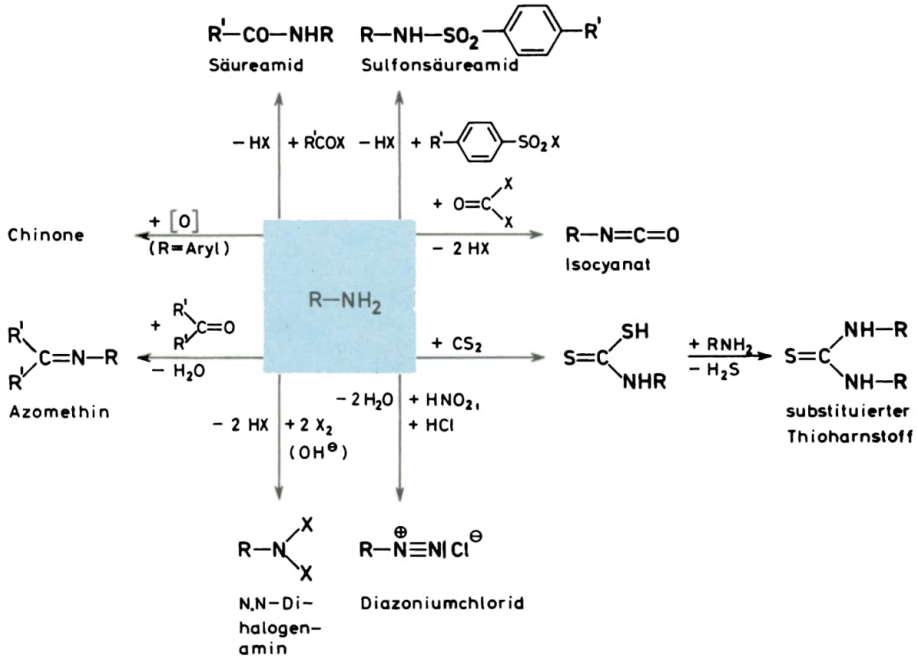
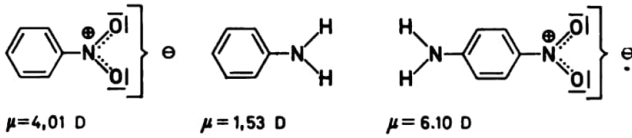
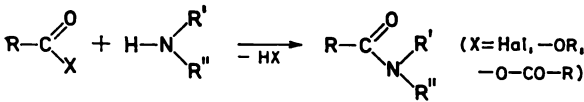
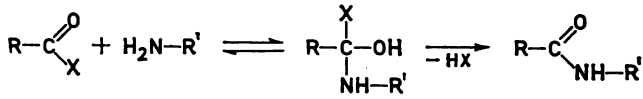
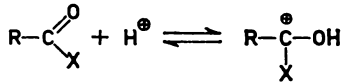


Bild 15.3. Übersicht über Reaktionen primärer Amine

X = Halogen

1. Acylierung der Amine zu substituierten Säureamiden:

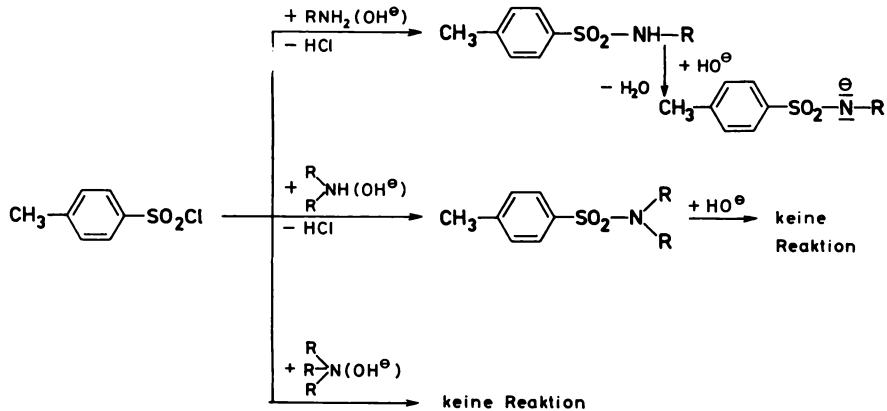


Die Acylierung wird durch *Protonen* katalysiert, weil das Carbonyl-C-Atom stärker positiviert ist. Bei der Umsetzung der Amine mit Säurechloriden setzt man erstere im Überschuß zu, um den Halogenwasserstoff als $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$ abzufangen.

2. Tosylierung zu Sulfonamiden

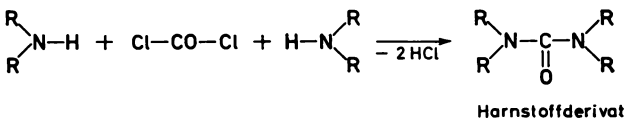
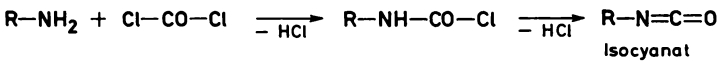
HINSBERG-Trennung der Amine

Man kann primäre, sekundäre und tertiäre Amine voneinander trennen:

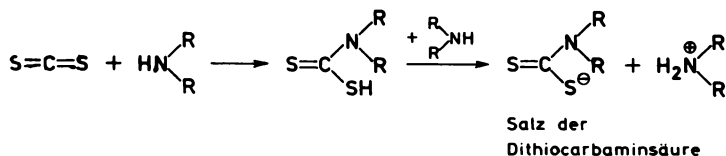
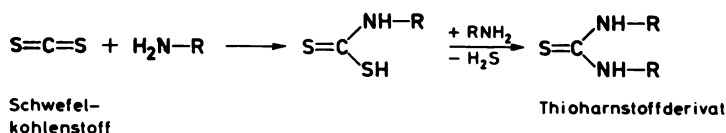


Primäre und sekundäre Amine bilden Tosylate, die sich mit NaOH abtrennen lassen. Tertiäre Amine reagieren nicht.

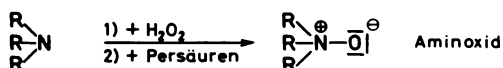
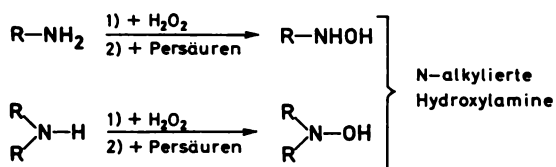
3. Umsetzung mit Phosgen zu Isocyanaten oder Harnstoffderivaten:



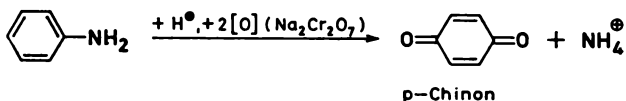
4. Umsetzung mit CS₂ zu N-Alkyldithiocarbaminsäuren und Thioharnstoffen:



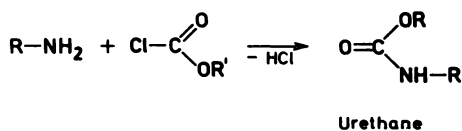
5. Oxydationsreaktionen:



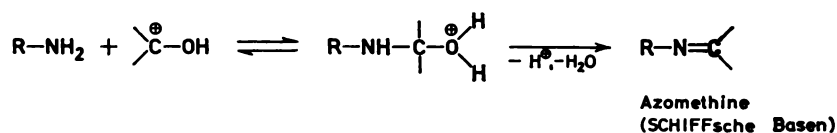
Mit KMnO₄ entstehen aus primären aromatischen Aminen die Nitroverbindungen oder Chinone:

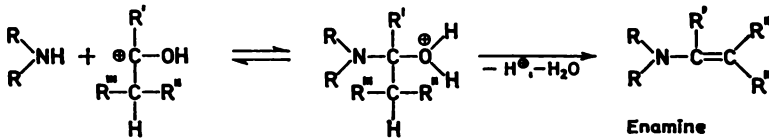


6. Umsetzung mit Chlorameisensäureester zu Urethanen:



7. Mit Aldehyden und Ketonen entstehen Azomethine, in bestimmten Fällen Enamine:

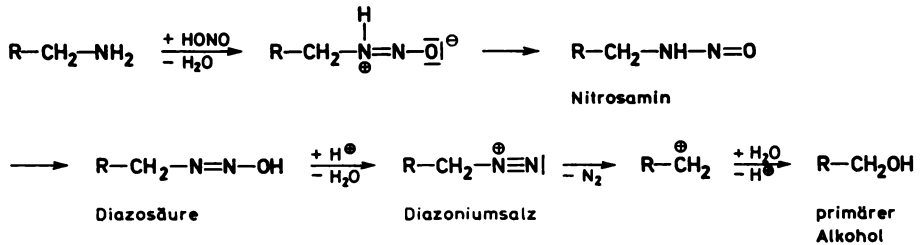




Benzaldehyd bildet „Aminale“ (↗ OCh 11.2.).

Aminale der aliphatischen Aldehyde spalten bei höheren Temperaturen ein Mol Amin ab und gehen in Enamine über.

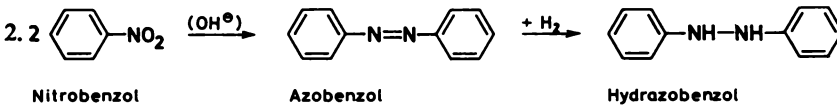
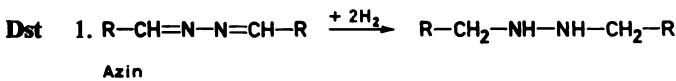
8. Umsetzung mit HNO₂:



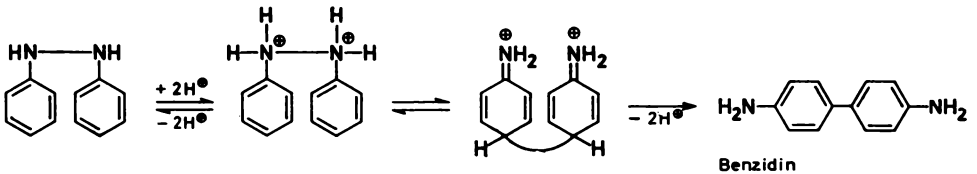
Bei primären aliphatischen Aminen sind sowohl die Nitrosamin- als auch die Diazoniumsalzstufen instabil, so daß immer die Alkohole entstehen. Nur aromatische Reste stabilisieren diese Verbindungen. Die Umsetzung der sekundären Amine bleibt auf der Stufe der Nitrosamine stehen, während tertiäre aromatische Amine die p-Nitroverbindungen ergeben (↗ OCh 15.2.2.).

15.2.4. Hydrazinderivate

Symmetrische Hydrazine

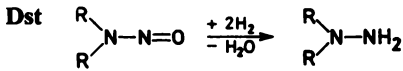


chE Sonderfall – Hydrazobenzol ergibt die Benzidin-Umlagerung:

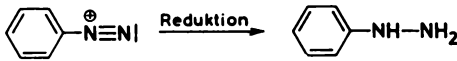


Nach der Protonisierung wird die N—N-Bindung gelöst, wobei die Ringe durch die π-Elektronen zusammengehalten werden. Es kommt zur Ausbildung einer δ-Bindung zwischen beiden p-ständigen Ring-C-Atomen.

Unsymmetrische Hydrazine



N-Nitrosamine

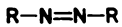


Diazoniumsalz

Phenylhydrazin

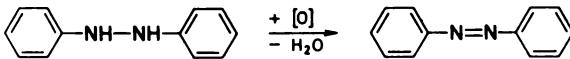
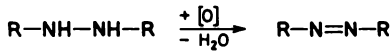
15.2.5. Azo- und Diazoverbindungen

Azoverbindungen

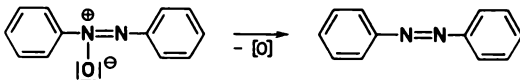


Azoverbindungen mit aliphatischen Resten sind instabil und zerfallen leicht in $\text{RH} + \text{N}_2$.
Stabiler sind aromatische Azoverbindungen.

Dst 1. Umsetzung von N, N'-Diarylhydrazinen:



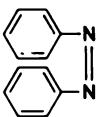
2. Umsetzung von N, N'-Diarylazoxyverbindungen:



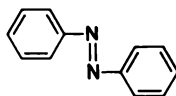
phE Farbige Substanzen ($-\text{N}=\text{N}-$ Gruppierung, die als Chromophor wirkt).

UV-Spektrum: 360 nm (Azopropan).

Azoverbindungen weisen *cis-trans*-Isomerie auf:



cis



trans

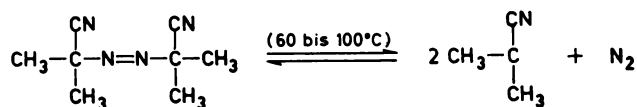
Auch N bildet untereinander Mehrfachbindungen aus.

Tabelle 15.6. Bindungsenergien einiger N—N- und C—N-Gruppierungen

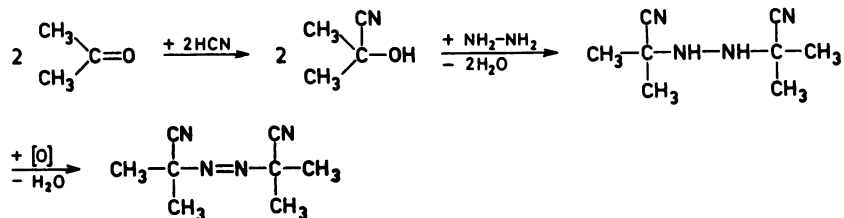
Gruppierung	Bindungsenergie in kcal mol ⁻¹	Gruppierung	Bindungsenergie in kcal mol ⁻¹
N—N	39	C—N	62
N=N	100,3	C=N	121
N≡N	226	C≡N	191

Während bei C—C-Mehrfachbindungen Additionsreaktionen dominieren, hat der Stickstoff die Tendenz, die N≡N-Bindung (N₂) auszubilden, weil sie die größte Stabilität besitzt.

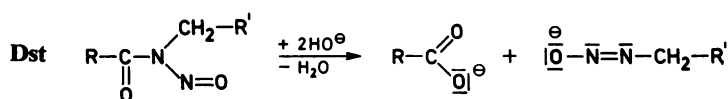
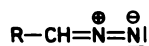
chE Azoverbindungen zerfallen leicht in freie Radikale und N₂:



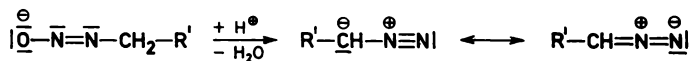
α,α' -Azo-bis-isobutyronitril



Diazoverbindungen



N-Nitroso-N-alkyl-amid



Diazomethan ↗ OCh 412 (Bild 15.4).

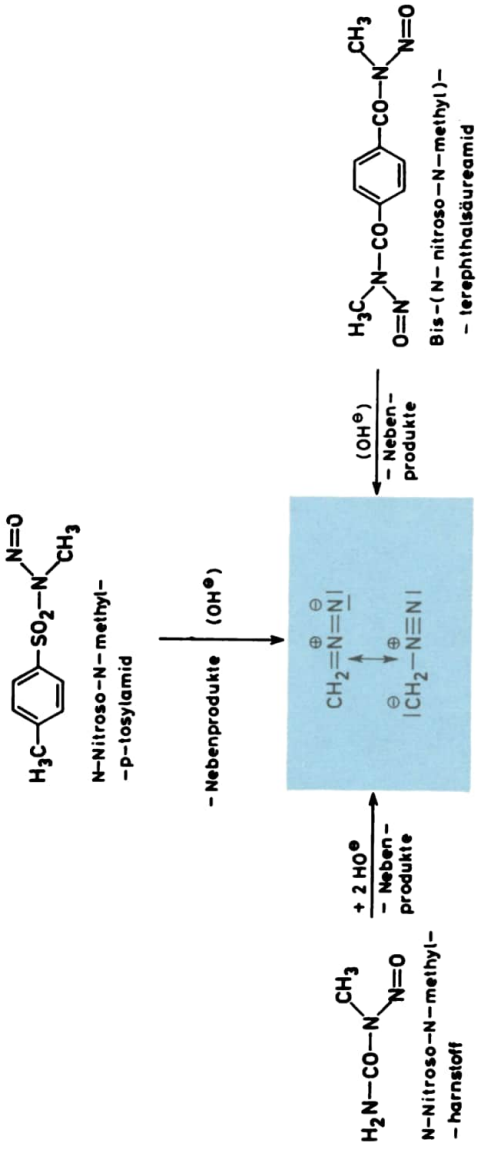
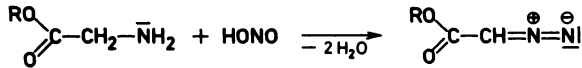
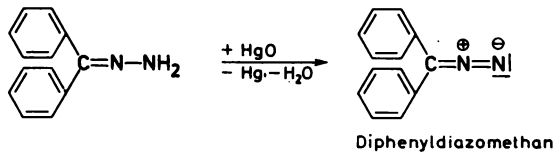
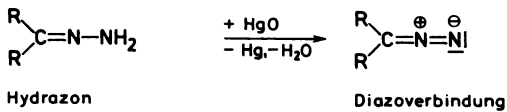
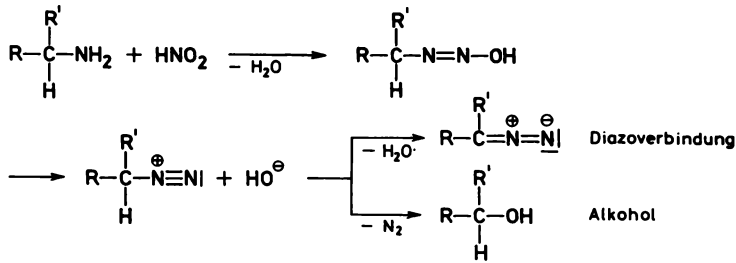


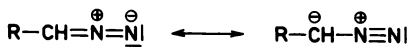
Bild 15.4. Möglichkeiten der Darstellung von Diazomethan

Diazoessigester:

Dieser Weg kann nur dann eingeschlagen werden, wenn Carbonyl-, Äthoxycarbonyl- oder CN-Gruppierungen die Diazobindung stabilisieren, sonst entsteht immer der Alkohol:



St Früher wurde die Ringstruktur angenommen. Elektronenbeugungsuntersuchungen zeigen aber eine *lineare* Anordnung:



Diazirin
 $\lambda_{\text{max}} = 321\text{nm}$

Diazomethan
 $\lambda_{\text{max}} = 412\text{nm}$

Diazirin zeigt wesentliche Unterschiede im Reaktionsverhalten (farblos, reagiert nicht mit verd. Säuren, Basen oder Brom).

Diazomethan ($Kp. = -23^\circ\text{C}$) ist eine reaktionsfähige, gasförmige, giftige, gelbe Verbindung.

chE Reaktionen unter N_2 -Abspaltung

Diazoverbindungen besitzen nucleophile Eigenschaften, die durch Protonenaddition begünstigt werden.

Die Übersicht über Reaktionen der Diazoverbindungen unter N_2 -Abspaltung ist im Bild 15.5 (\nearrow OCh 414) dargestellt.

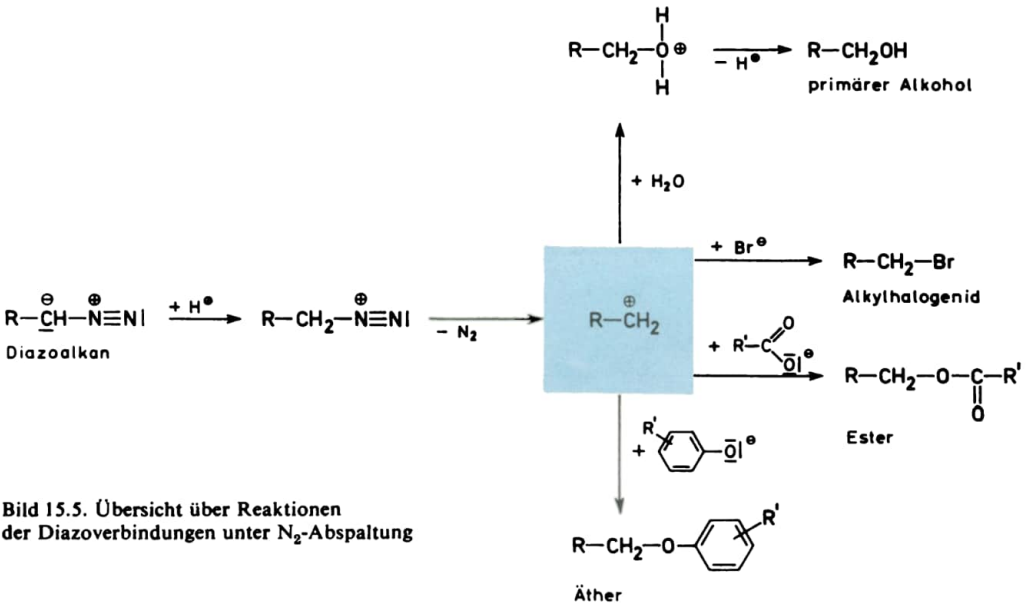


Bild 15.5. Übersicht über Reaktionen der Diazoverbindungen unter N₂-Abspaltung

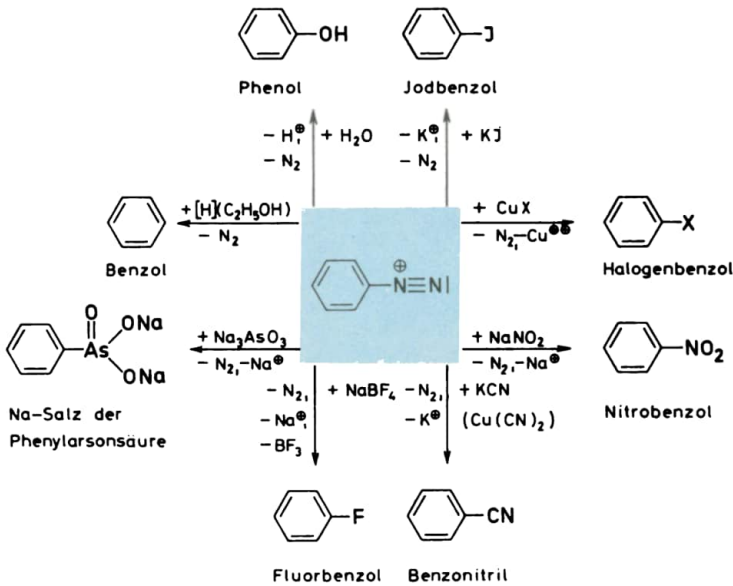
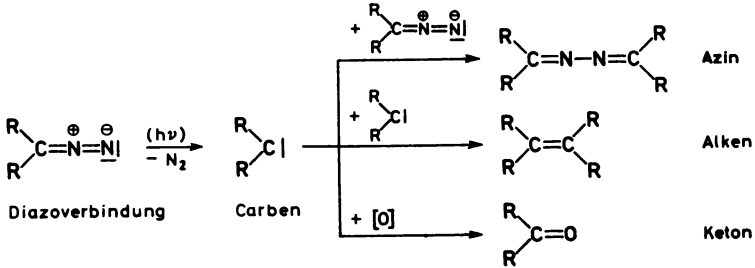


Bild 15.6. Übersicht über Reaktionen der Phenyldiazoniumsalze

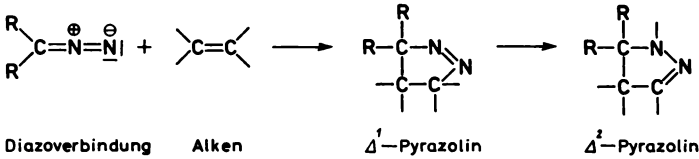
X = Halogen

Mit Säurechloriden entstehen *Diazoketone*, die sich über Carbene in Carbonsäuren umlagern lassen (**Arndt-Eistert-Synthese**, ↗ OCh 13.2.):

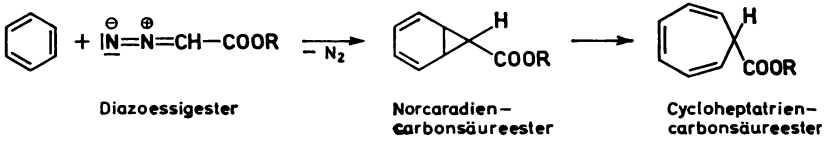


Addition an ungesättigte Verbindungen

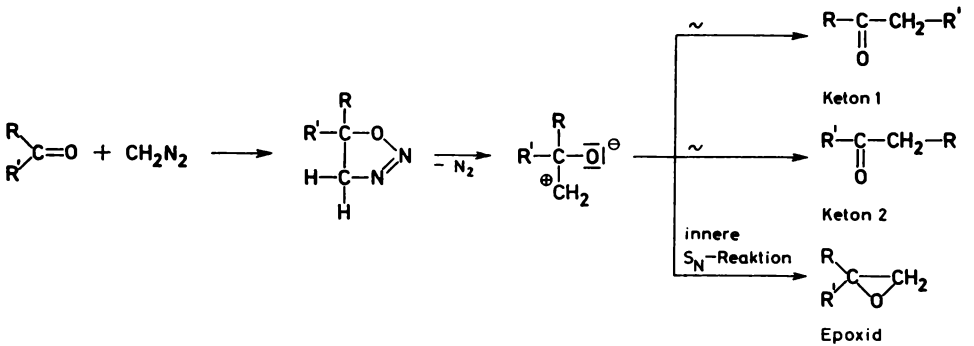
1. Addition an Alkene:



2. Addition an Aromaten:



3. Addition an Carbonylverbindungen:



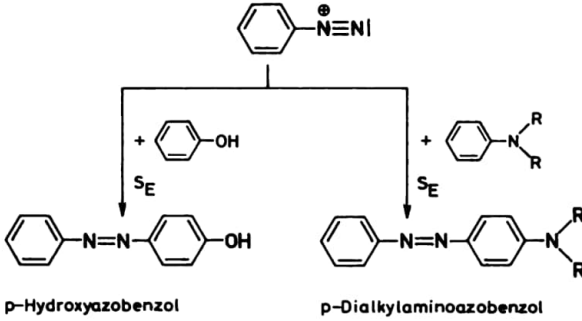
Diazoniumsalze

Dst Beständig sind in Lösung <0 °C nur die Salze mit aromatischen Substituenten.

chE Phenyldiazoniumsalze ↗ OCh 414 (Bild 15.6).

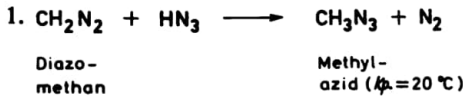
Sandmeyer-Reaktionen führen zu Cl-, Br-, NO₂-, CN-Verbindungen, die **Schiemann-Reaktion** zu F-Verbindungen und die **Bart-Reaktion** zur Phenylarsensäure.

Kupplungsreaktionen mit Aminen oder Phenolen:

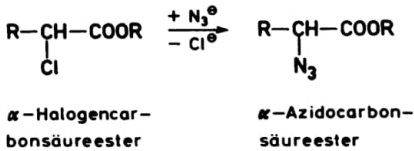


15.2.6. Azide

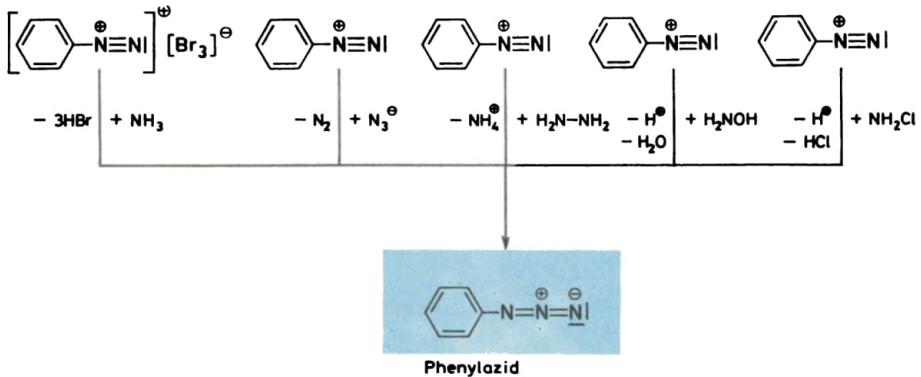
Dst Alkylazide

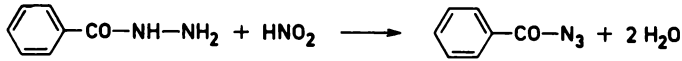


2. Stabiler sind α - oder β -Azidocarbonsäureester:

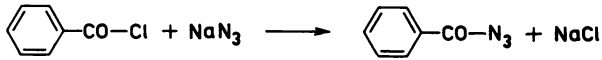


Arylazide

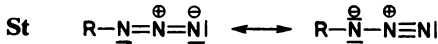


Acylazide

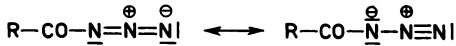
Hydrazid



Säurechlorid



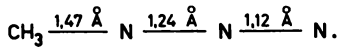
Alkyl- und Arylazide



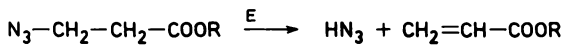
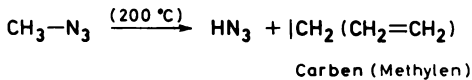
Acylazide

Durch Elektronenbeugungsversuche wurde die lineare Anordnung bestätigt. N_3^\ominus verhält sich wie ein Chlor-Anion, deshalb nennt man es Pseudohalogen.

Für Methylazid ($\angle \text{C-N-N} = 120^\circ$) ergeben sich folgende Bindungslängen:



chE Die Beständigkeit der Azide hängt davon ab, ob R (Aryl-, Acyl-) Beiträge zur Mesomeriestabilisierung liefert. Azide sind meist explosiv.

Alkylazide

Aliphatische Azidogruppen können hydrolytisch abgespalten werden.

Arylazide

Arylazide lassen sich nur dann hydrolysieren, wenn Substituenten im Ring vorhanden sind, die die Hydrolyse begünstigen ($-I$ - oder $-M$ -Substitution).

Die Übersicht über Reaktionen des Phenylazids ist im Bild 15.7 (\nearrow OCh 418) dargestellt.

Acylazide spalten leicht N_2 ab. Das Acylnitren lagert sich zum Isocyanat um (LOSSEN-, HOFMANN- und CURTIUS-Abbau von Säurederivaten, \nearrow OCh 15.2.3.).

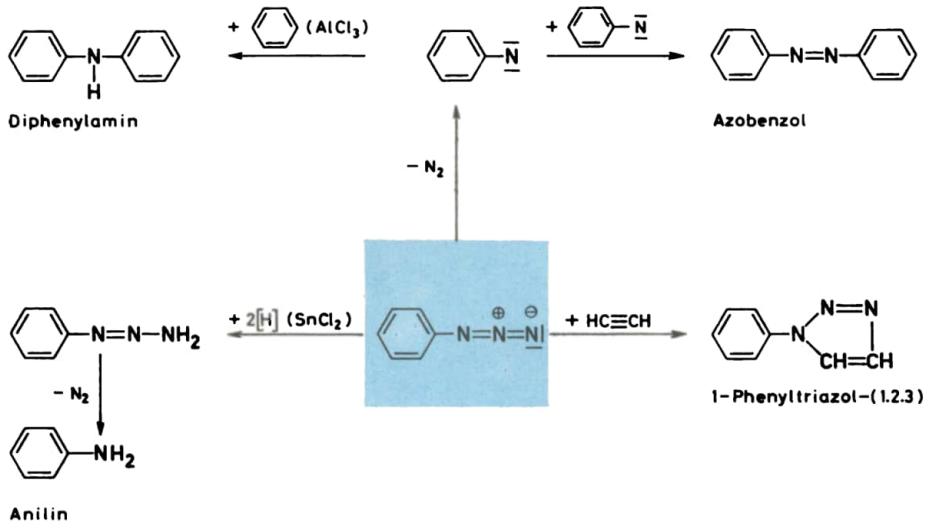


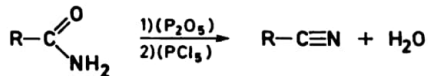
Bild 15.7. Übersicht über Reaktionen des Phenylazids

15.2.7. Nitrile und Isonitrile

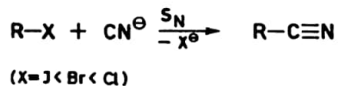
Dst Nitrile

↗ OCh 419 (Bild 15.8).

1. Umsetzung von Säureamiden:



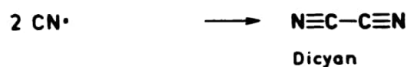
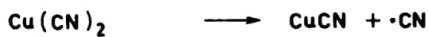
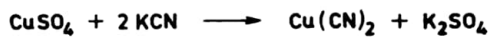
2. Umsetzung von Alkylhalogeniden:



3. Umlagerung aus Isonitrilen:



Die Cyangruppe wird meist mit KCN eingeführt. Blausäure (HCN) kann nach dem ANDRUSSOW-Verfahren aus CH₄ + NH₃ hergestellt werden.



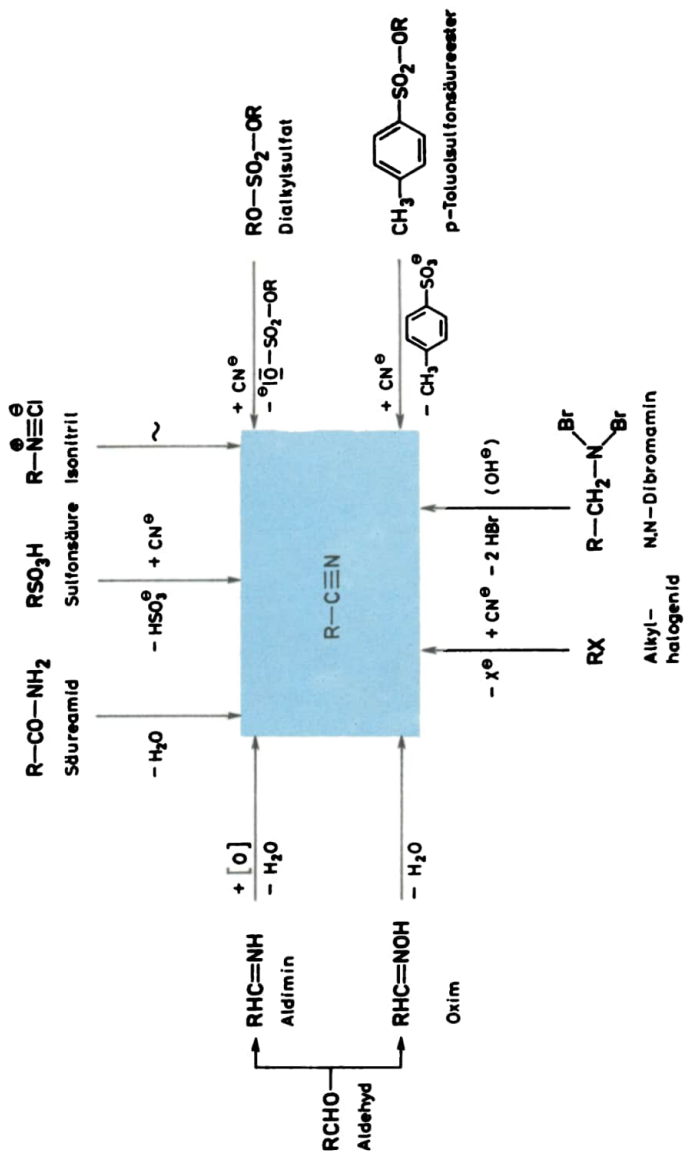


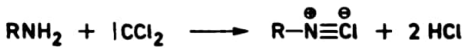
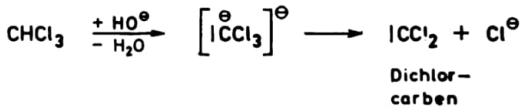
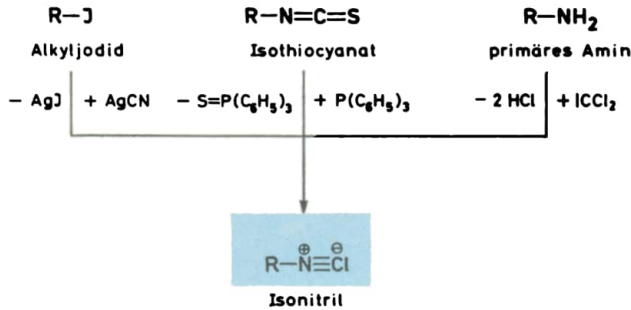
Bild 15.8. Möglichkeiten der Darstellung von Nitrilen

X = Halogen


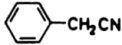

Cyanhydrine sind Hydroxynitrile (↗ OCh 11.2.).

Aromatische Nitrile werden nach SANDMEYER (↗ OCh 15.2.5.) oder aus den Sulfonsäuren (als K-Salze) mit KCN hergestellt.

Isonitrile



phE Tabelle 15.7. Physikalische Eigenschaften einiger Nitrile

St	Nitril	Formel	F. in °C	Kp. in °C	ρ in g cm ⁻³
	Blausäure	HCN	- 13,4	26	0,688
	Acetonitril	CH ₃ -CN	- 45	81,6	0,782
	Propionitril	CH ₃ -CH ₂ -CN	- 92	97	0,781
	n-Butyronitril	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CN	- 112	118	0,794
	Benzonitril	 -CN	- 13	191	1,005
	Benzylcyanid	 -CH ₂ CN	- 24	233	1,018
	Methylisocyanid	CH ₃ -N [⊕] ≡C [⊖]	- 45	59	0,734
	Äthylisocyanid	CH ₃ -CH ₂ -N [⊕] ≡C [⊖]	- 66	79	0,744
	Phenylisocyanid	 -N [⊕] ≡C [⊖]	-	166	0,977

Nitrilgruppierung

Nucleophile Verbindungen addieren sich am C-Atom, elektrophile am N-Atom.

Bild 15.9. Übersicht über Reaktionen der Nitrile
X = Halogen

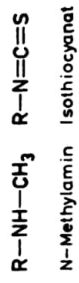
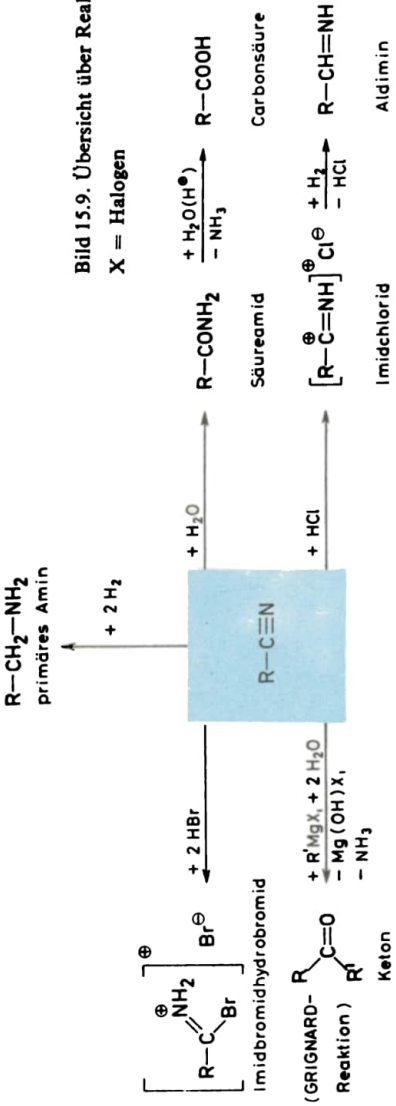
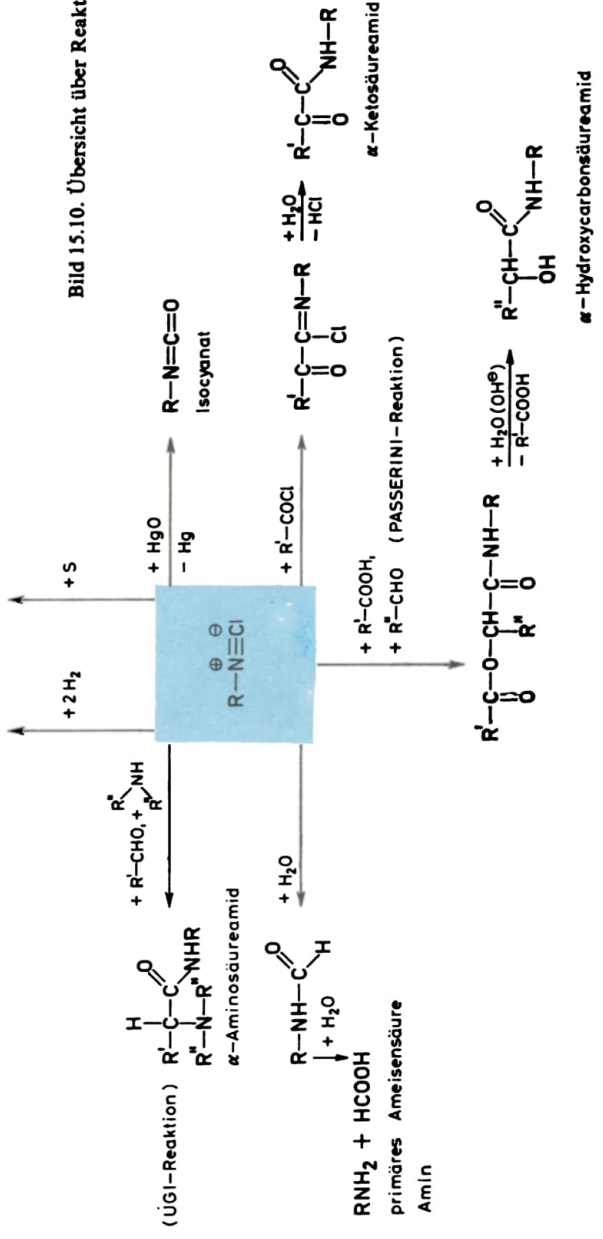
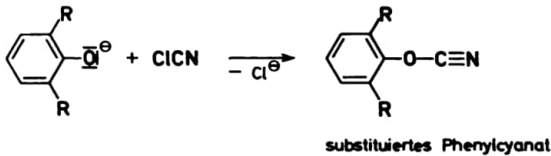


Bild 15.10. Übersicht über Reaktionen der Isonitrile

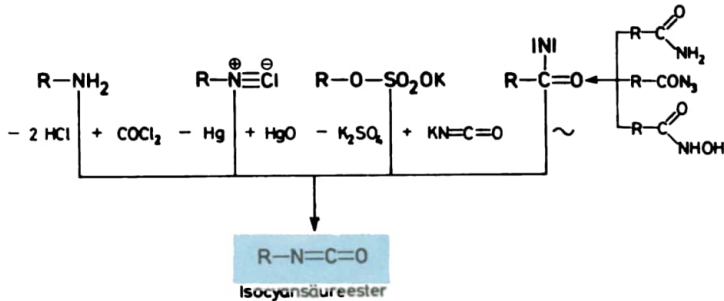


Sterisch gehinderte Aromaten liefern mit Phenol und Chlorcyan die Cyansäureester:



Cyansäureester sind instabile Verbindungen, die leicht in die Isoform übergehen.

Isocyansäureester



phE Die Cyansäure ($\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$) ist sehr unbeständig ($Kp_{0,01} = -64^\circ\text{C}$).

Neopentylisocyanat $Kp_{185} = 123^\circ\text{C}$

Phenylisocyanat $Kp. = 162^\circ\text{C}$

St Die Isocyansäure ($\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) zeigt im *IR-Spektrum* Imidstruktur.

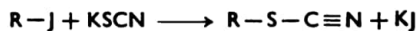
chE Cyansäureester $\nu_{\text{Och}} 424$ (Bild 15.11).

Isocyansäureester $\nu_{\text{Och}} 424$ (Bild 15.12).

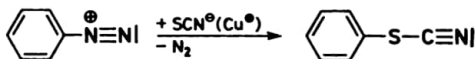
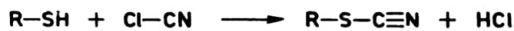
15.2.9. Thio- und Isothiocyansäureester

Dst Thiocyansäureester

1. Alkyljodide und Kaliumrhodanid:



2. Mercaptan und Chlorcyan:



Phenylthiocyansäureester

Thiocyansäureester sind stabile Verbindungen, die sich aber in der Hitze in die Isoverbindungen umlagern lassen.

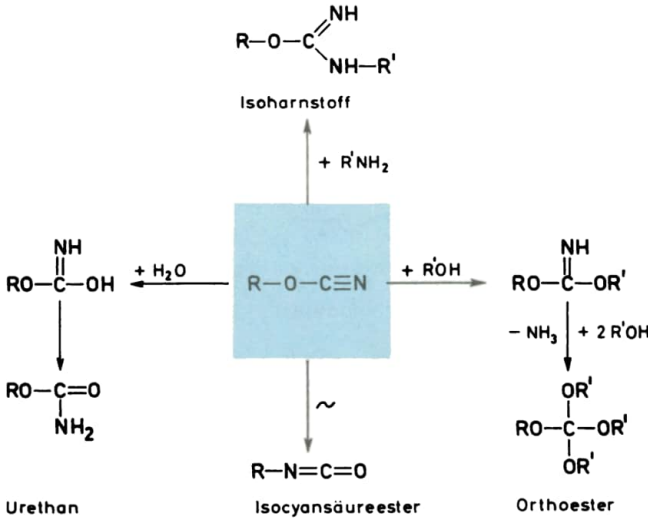


Bild 15.11. Übersicht über Reaktionen der Cyansäureester

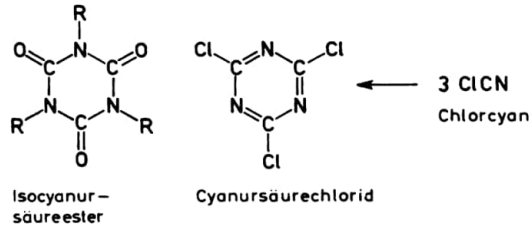
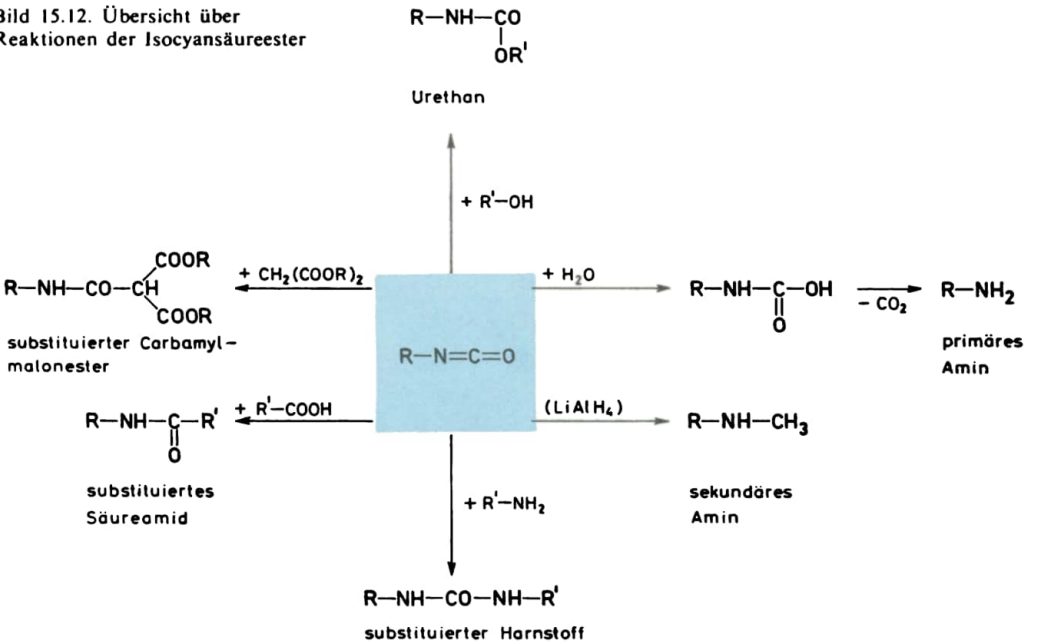
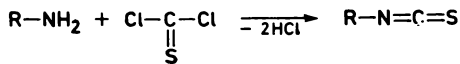
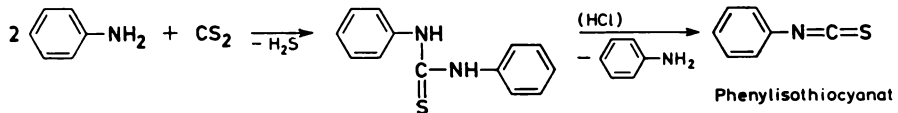
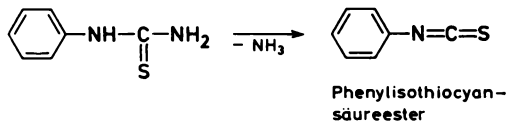
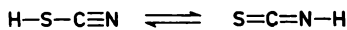
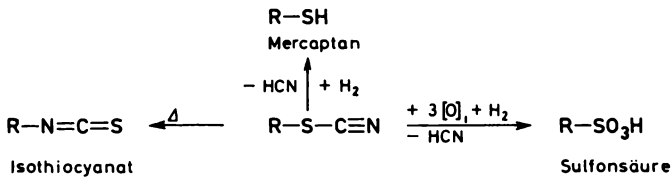


Bild 15.12. Übersicht über Reaktionen der Isocyansäureester



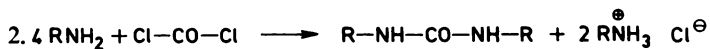
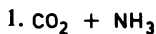
Isothiocyansäureester**1. Amin und Thiophosgen:****2. Amin und CS₂:****3. Umsetzung von Phenylthioharnstoff:**

St Im Gegensatz zu den Sauerstoffanalogen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Thiocyanensäure:

**chE Thiocyanat-säureester**

Aromatische Thiocyanat-säureester lagern sich beim Erwärmen nicht in die Isoverbindungen um. Die nucleophile Addition ist weniger begünstigt.

Isothiocyanat-säureester (Senföle) ↗ OCh 426 (Bild 15.13).

15.2.10. Weitere Stickstoffverbindungen**Dst Harnstoff**

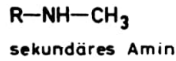
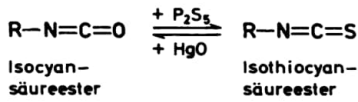
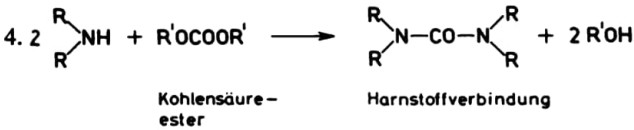
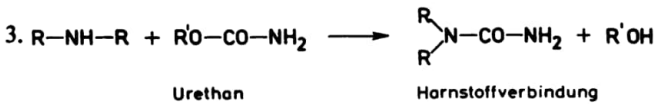
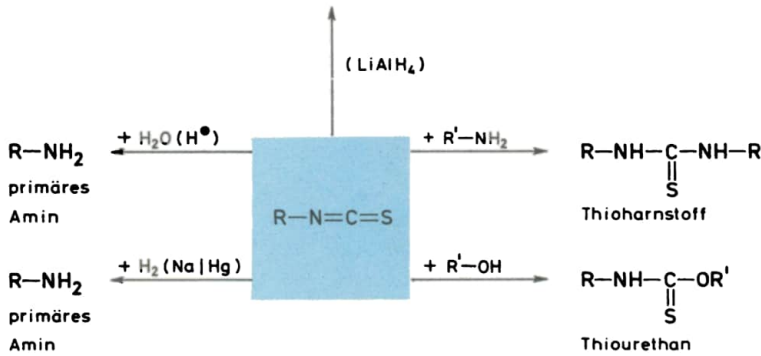
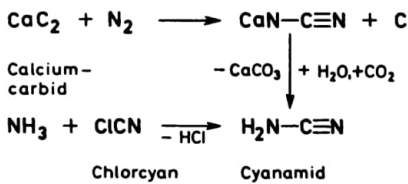


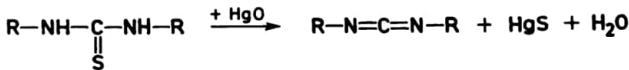
Bild 15.13. Übersicht über Reaktionen der Isothiocyansäureester



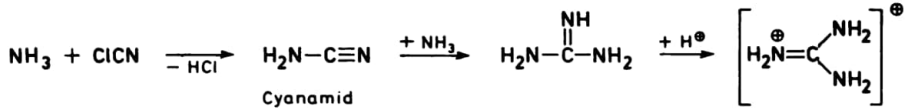
Cyanamid



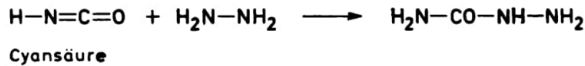
Carbodiimide



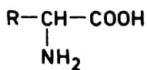
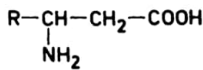
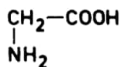
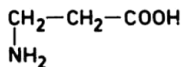
substituierter Thio-
harnstoff

Guanidin

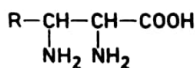
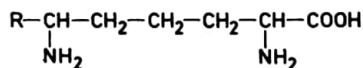
Guanidin ist eine starke Base wie NaOH, da durch Addition eines Protons ein durch Mesomerie stabilisiertes Kation entsteht.

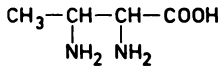
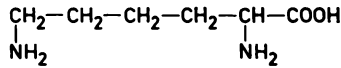
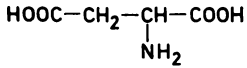
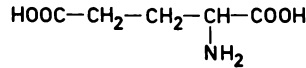
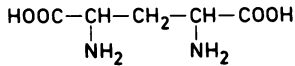
Semicarbazid**16. Aminosäuren, Peptide und Proteine****16.1. Aminosäuren****16.1.1. Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen**

- Bez**
1. Spezifische Bezeichnungen für jede Aminosäure, bezogen auf Entdeckung oder Vorkommen;
 2. Bezeichnung „*Amino*“ mit Angabe der Stellung (α , β) vor die entsprechende Carbonsäure (z. B.: α -Aminopropionsäure usw.)

Etg Monoaminomonocarbonsäuren α -Aminosäuren β -AminosäurenAminoessigsäure
(Glycin, Glykokoll) β -Aminopropionsäure
(β -Alanin)

Außerdem gibt es noch γ -, δ -, ϵ -Aminosäuren, je nach Stellung der Aminogruppe. Der Rest R kann aliphatisch, aromatisch, alicyclisch oder heterocyclisch sein.

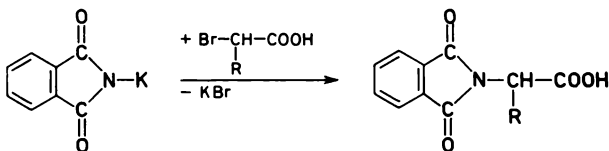
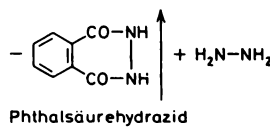
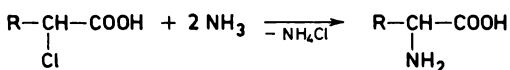
Diaminomonocarbonsäuren α , β -Diaminosäuren α , ϵ -Diaminosäuren

 α,β -Diaminobuttersäure α,ϵ -Diaminocaprinsäure
(Lysin)**Monoaminodicarbonsäuren** α -Aminobernsteinsäure
(Asparaginsäure) α -Aminoglutarinsäure
(Glutaminsäure)**Diaminodicarbonsäuren** α,α' -Diaminoglutarinsäure

Vk α -Aminosäuren (L-Konfiguration) sind Grundbestandteile der Peptide und Proteine. Auch andere Aminosäuren kommen vor (β -Alanin, γ -Aminobuttersäure u. a.). Jedes Tier benötigt bestimmte Aminosäuren, die unentbehrlich sind und die vom tierischen Organismus aus normal zugänglichen Stoffen nicht synthetisiert werden können (Rose). Der Mensch benötigt 9 Aminosäuren (essentielle Aminosäuren).

16.1.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst Die Möglichkeiten der Darstellung für α -Aminosäuren sind im Bild 16.1 (↗ OCh 429) dargestellt.

1. Umsetzung von Halogencarbonsäuren:

Phthalimid-Kalium

N-Phthalyl- α -Aminocarbonsäure

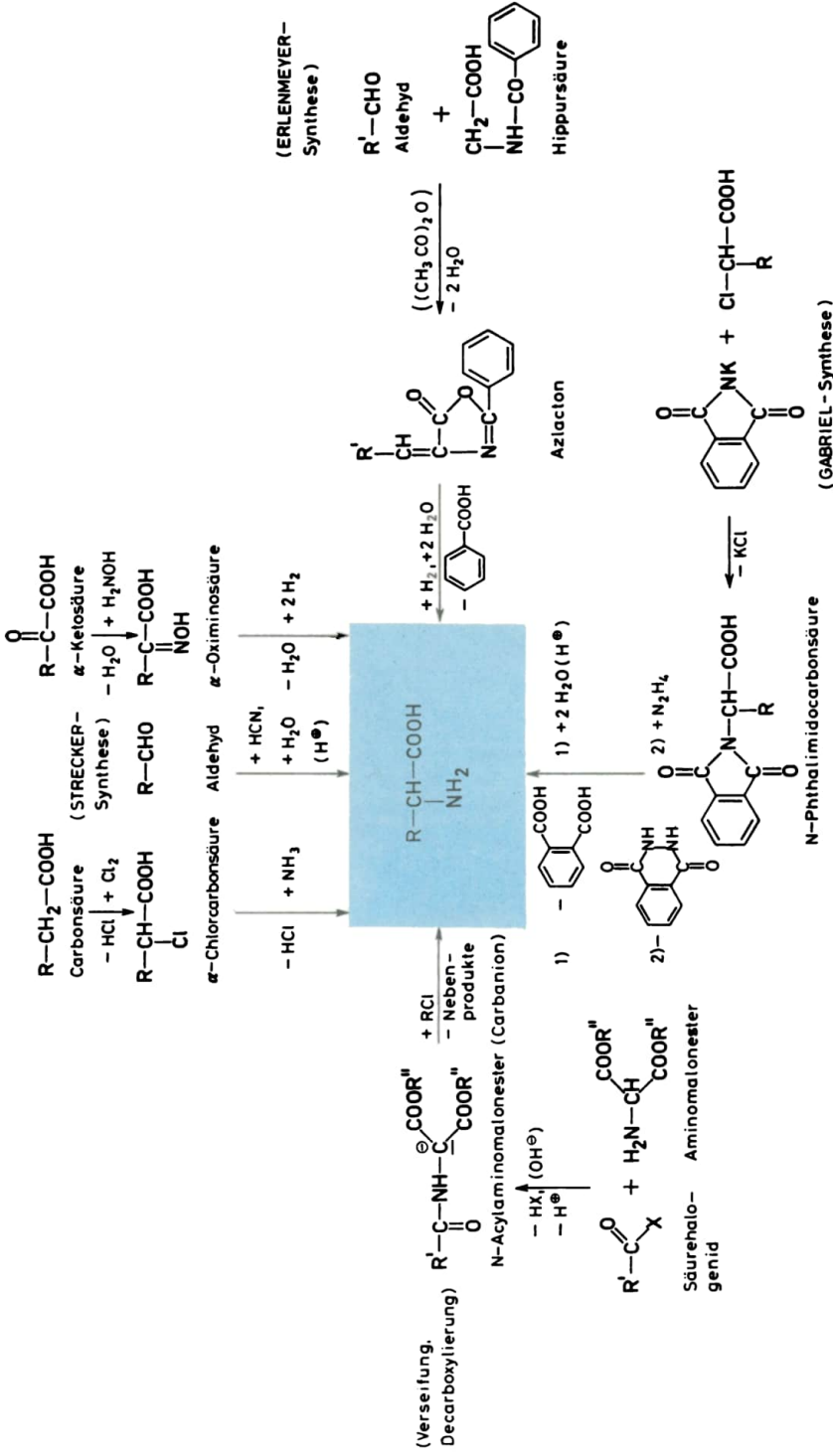


Bild 16.1. Möglichkeiten der Darstellung für α -Aminosäuren

X = Halogen

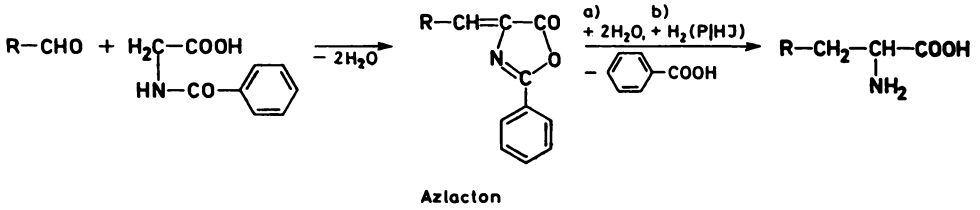
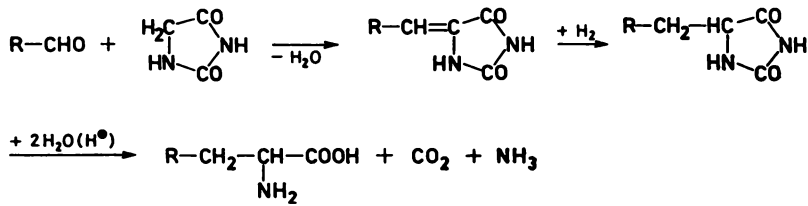
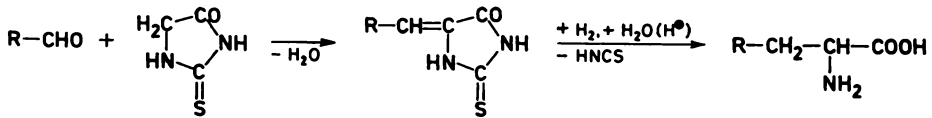
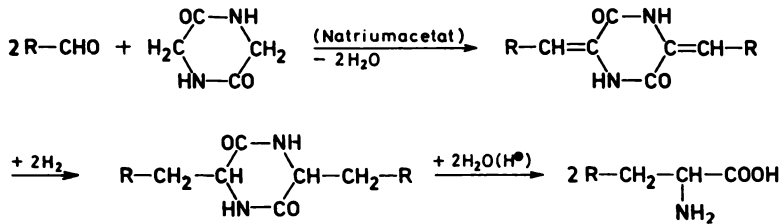
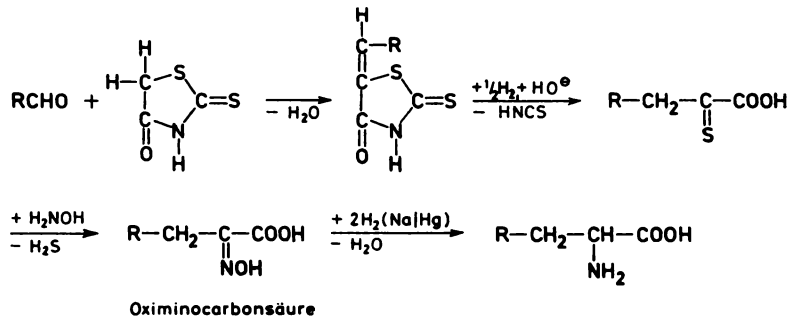
Aldehyd + Hippursäure:*Aldehyd + Hydantoin:**Aldehyd + Thiohydantoin:**Aldehyd + 2.5-Dioxopiperazin:**Aldehyd + Rhodanin:*

Tabelle 16.1. (Fortsetzung)

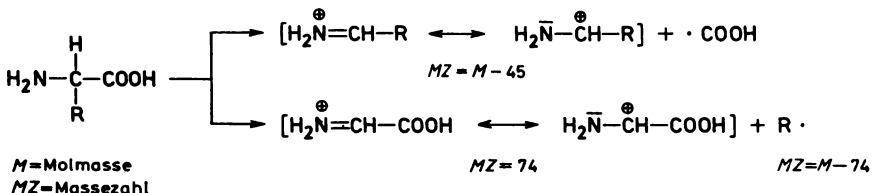
Aminosäure	Abkürzung	Formel	$M_D^1)$ (L-Isom.)	pK_{a1}	pK_{a2}
Cystin	Cy-S Cy-S	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	- 509 (HCl)	2,05	8,0
Tyrosin	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	- 18	2,20	9,11
Prolin	Pro	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	- 99,2	1,99	10,6
4-Hydroxyprolin	Hypro	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{HC}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	- 99,6	1,92	9,73
Tryptophan	Try	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}-\underset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	- 68,6	2,38	9,39
Histidin	His	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	- 59,8	1,82	9,17
Methionin	Met	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	- 14,9	2,28	9,21

¹⁾ M_D molekulares Drehvermögen

IR-Spektren: Banden bei 3070 und 1600 bis 1500 cm^{-1} , NH_3 -Gruppen und $-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \ominus$.

UV-Spektren: AS mit aliphatischen Resten zeigen bis 220 nm keine Absorption. Try, Tyr, Phe (AS mit aromatischen Ringen) absorbieren >250 nm.

MS:

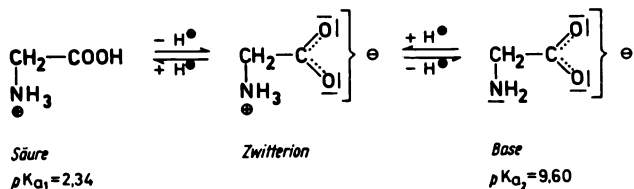


Bruchstücke: $MZ = (M - 45), 74, (M - 74)$.

Chromatographie

Durch Gelfiltration, Papier-, Dünnschicht-, Ionenaustausch- und Gaschromatographie (Ester) können AS qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Das ist wichtig für die Sequenzanalyse von Peptiden und Proteinen.

St Für Gly gilt folgendes Säure-Base-Gleichgewicht:



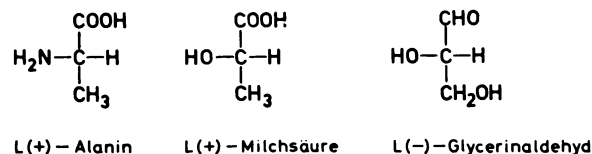
Bei niedrigem p_H -Wert liegt die Aminosäure als Säure, bei hohem als Base vor, während bei einem bestimmten Wert ein Zwitterion zu definieren ist (isoelektrischer Punkt). Hier liegen äquimolare Mengen von Säure und Base vor. Aminosäuren sind deshalb Ampholyte. Sie bilden im sauren und basischen Milieu Salze (gute Wasserlöslichkeit), während im Bereich des isoelektrischen Punktes geringere Wasserlöslichkeit zu verzeichnen ist.

Die pK_{a1} -Werte (Säuren) liegen zwischen 1 und 3, die pK_{a2} -Werte zwischen 9 und 10. In Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen treten gewisse Verschiebungen auf. Immerhin ist beim Gly pK_{a1} (2,34) kleiner als bei der Essigsäure (4,7), d. h., das Ammoniumsalz ist durch den $-I$ -Effekt der NH_3 -Gruppierung stärker sauer. β -Alanin hat als β -Aminosäure den pK_{a1} -Wert von 3,6.

Die Werte der spezifischen Drehung streuen sehr weit. Dabei fällt auf, daß Aminosäuren mit cyclischen Systemen (Phe, His, Try, Pro usw.) stark negative Drehwerte haben.

Die **Zwitterionenstruktur** erklärt den relativ hohen K_p -Wert, die geringe Flüchtigkeit und die mäßige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

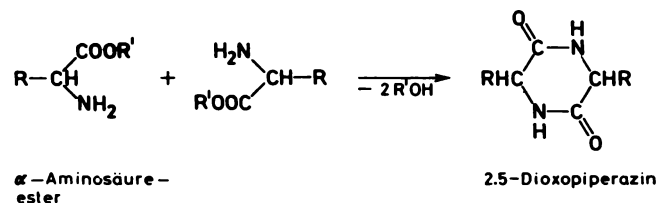
Chemische Umwandlungsreaktionen haben bewiesen, daß L(+)-Alanin, L(+)-Milchsäure und L-Glycerinaldehyd die gleiche Konfiguration haben.

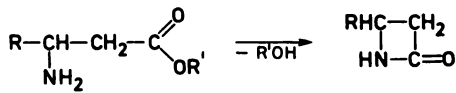
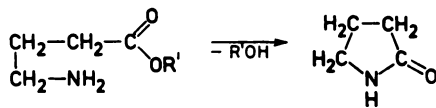
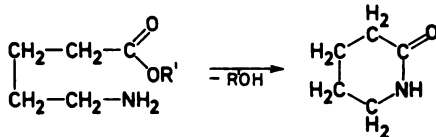
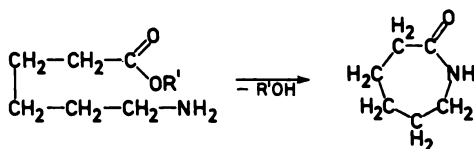


chE Die Übersicht über Reaktionen der α -Aminosäuren ist im Bild 16.2 (S. 435) dargestellt.

Die Umsetzungen können an der **COOH-Gruppe** (Veresterung, Decarboxylierung), an der **NH₂-Gruppe** (Acylierung, Reaktion mit HNO_2) und an beiden stattfinden (Cyclisierung, Ninhydrinreaktion).

β -, γ -, δ -, ϵ -Aminosäuren (am besten die Ester) geben cyclische Verbindungen (Lactame) verschiedener Ringgröße:



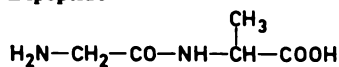
 β -Aminosäureester β -Lactam
(Acetidinon) γ -Aminosäureester γ -Lactam
(γ -Butyrolactam,
 α -Pyrrolidon) δ -Aminosäureester δ -Lactam
(δ -Valerolactam,
 α -Piperidon) ϵ -Aminosäureester ϵ -Lactam
(ϵ -Caprolactam)

16.2. Peptide

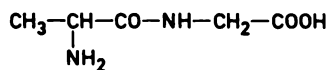
16.2.1. Übersicht, Nomenklatur und Vorkommen

Etg Lineare Peptide

Dipeptide



Glycyl-Alanin (Gly-Ala)



Alanylglycin (Ala-Gly)

Tripeptide

Gly-Ala-Gly

Leu-Gly-Ala

Dabei stehen links *AS* mit freier NH_2 -Gruppe (N-terminale *AS*) und rechts solche mit freier COOH -Gruppe (C-terminale *AS*).

Cyclische Peptide

Homodet cyclische Peptide: nur Peptide,

heterodet cyclische Peptide: außer Peptiden noch andere Bausteine.

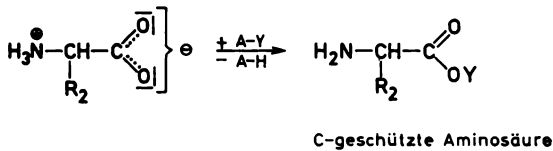
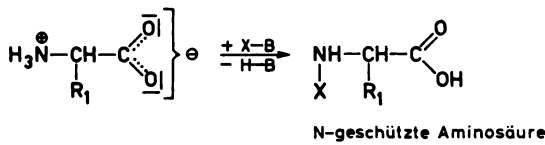
Cyclisches Hexapeptid: Val–Leu–Phe–Leu–Ala–Pro.

Vk Peptide kommen in der Natur als lineare Oligopeptide (z. B.: Glutathion), als Cyclopeptide (z. B.: Oxytocin) oder in Proteinen (bestehend aus vielen Peptidketten, z. B. Insulin) vor.

16.2.2. Darstellung, physikalische Eigenschaften, Struktur und Reaktivität

Dst Allgemeines Schema einer Peptidsynthese

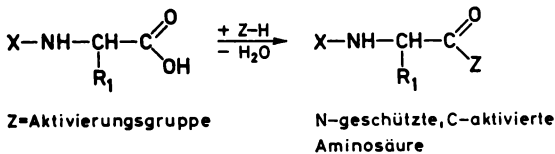
1. Stufe – Darstellung geschützter Aminosäuren:



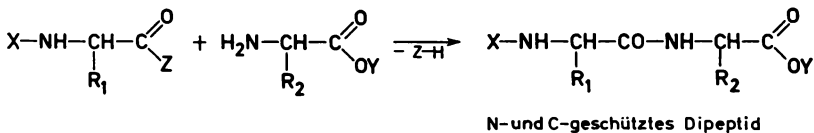
X=N-Schutzgruppe, Y=C-Schutzgruppe

2. Stufe – Aktivierung der geschützten Aminosäuren

Im allgemeinen erfolgt eine Aktivierung der N-geschützten *AS*:



3. Stufe – Knüpfung der Peptidbindung:



4. Stufe – Abspaltung der Schutzgruppen:

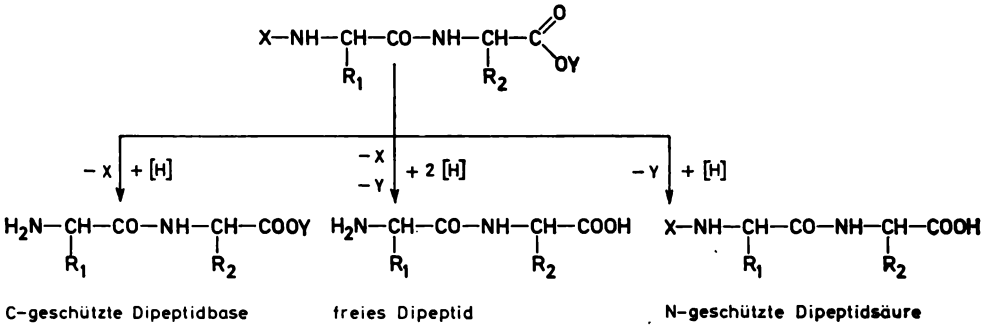


Tabelle I6.2. Einführung und Abspaltung der Schutzgruppen

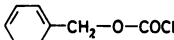
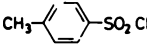
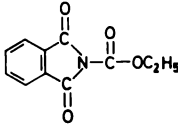
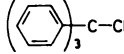
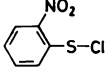
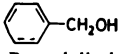
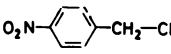
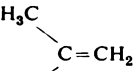
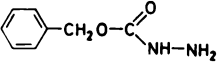
Schutzgruppe	Abkürzung	Verbindung, mit der die Schutzgruppe eingeführt wird	Bedingungen der Abspaltung
<i>n-Schutzgruppen</i>			
Benzoyloxycarbonyl-	CbO, Z	 Benzoyloxycarbonylchlorid	HBr/Eisessig Na/NH ₃ flüss. H ₂ /Pd
tert.-Butyloxycarbonyl-	BOC	(CH ₃) ₃ C-O-CO-N ₃ tert.-Butyloxycarbonylazid	HBr/Eisessig CF ₃ COOH HCl/CH ₃ OH
p-Toluolsulfonyl-	Tos	 p-Toluylsulfochlorid	Na/NH ₃ flüss. NaOH
Phthalyl-	Phth	 N-Äthoxycarbonylphthalimid	N ₂ H ₄
Trifluoracetyl-	TFA	(CF ₃ -CO) ₂ O Trifluoressigsäureanhydrid	Na/NH ₃ flüss. NaOH
Triphenylmethyl-	Trityl	 Triphenylchlormethan	HBr/Eisessig CF ₃ COOH H ₂ , HCl/CH ₃ OH
o-Nitrosulfonyl-	Nps	 o-Nitrosulfonylchlorid	HBr/Eisessig CF ₃ COOH HCl/CH ₃ OH
<i>C-Schutzgruppen</i>			
Methyl-, Äthylester	- OMe OET	CH ₃ OH CH ₃ CH ₂ -OH	OH [⊖] , H [⊕]

Tabelle 16.2. (Fortsetzung)

Schutzgruppe	Abkürzung	Verbindung, mit der die Schutzgruppe eingeführt wird	Bedingungen der Abspaltung
Benzylester	--OBzl	 Benzylalkohol	HBr/Eisessig Na/NH ₃ flüss. HBr/CF ₃ COOH
p-Nitrobenzylester	--O--Nb	 p-Nitrobenzylchlorid	H ₂ , OH [⊖]
tert.-Butylester	--OBu	 Isobutylene	HBr/Eisessig CF ₃ COOH
Hydrazid	--ONHNH ₂	 Benzoyloxycarbonylhydrazid	

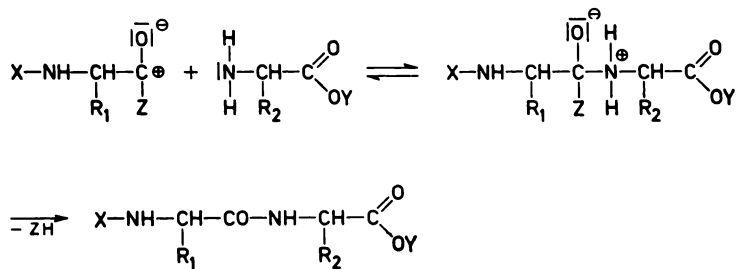
Dazu gibt es für weitere funktionelle Gruppen (OH, SH, Guanidyl) spezielle Schutzgruppen.

Die Einführungsreaktion der N-Schutzgruppen stellt eine *N-Acylierung* dar (aus *AS* im alkalischen Milieu oder aus *AS*-estern). Die C-Schutzgruppen werden durch Veresterungsreaktionen eingeführt (aus *AS* oder N-Acyl-*AS*).

Eine Schutzgruppe muß die Eigenschaft besitzen, sowohl bei der Einführung als auch bei der Abspaltung ein Minimum an Racemisierung zu gewährleisten.

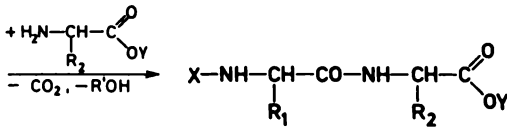
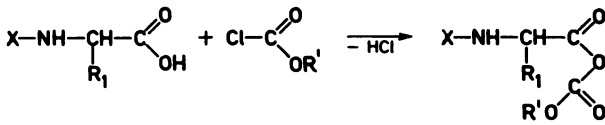
Peptidsynthese

Jede Peptidsynthese läuft nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ab, wobei zunächst der nucleophile Angriff der Aminogruppe an das positiviert C-Atom der Carbonylgruppe der 2. Aminosäure erfolgt:



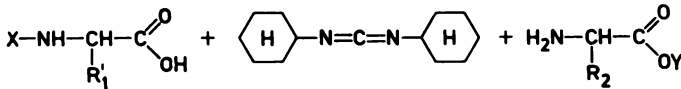
Wichtig ist, daß man die Aktivierungsgruppe Z so wählt, daß ein stark positiviertes Carbonyl-C-Atom existiert, damit der nucleophile Angriff der 2. *AS* leicht, d. h. mit einer möglichst kleinen Aktivierungsenergie erfolgen kann.

Peptidsynthese über die gemischten Anhydride



N- und C-geschütztes Dipeptid

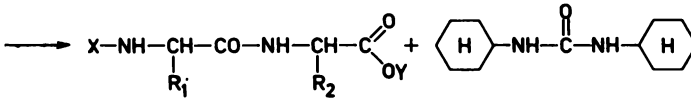
Carbodiimid-Methode



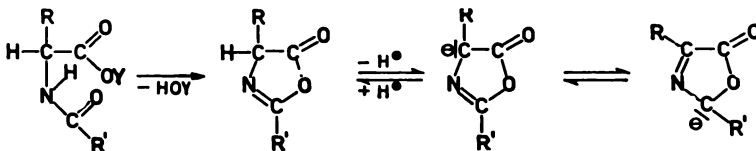
N-geschützte AS

Dicyclohexylcarbodiimid

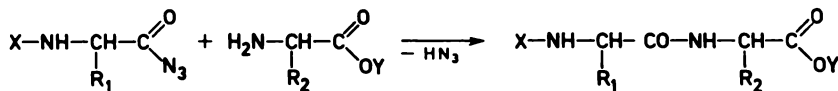
C-geschützte AS



Die basenkatalysierte Racemisierung bei Peptidsynthesen verläuft über ein instabiles *Azlacton*, das unter dem Einfluß der Base leicht Protonen abspaltet:



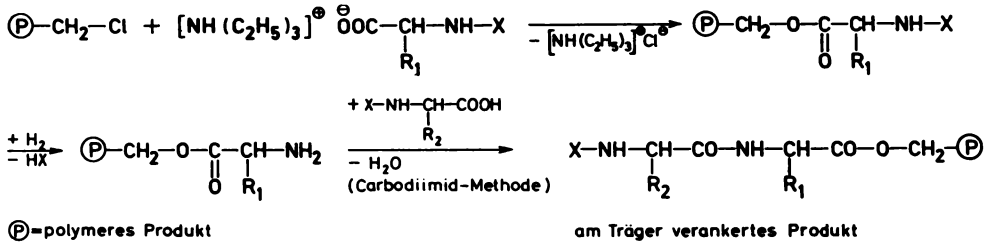
Azid-Methode



N-geschütztes
AS-Azid

Die Azid-Methode gilt heute noch als die Methode mit der geringsten Racemisierung. Auch einige aktivierte Ester reagieren in der gleichen Weise (N-Acylaminosäure-8-hydroxychinolyester).

Peptidsynthese an polymeren Trägern (Merrifield-Synthese):



Ein chlormethyliertes Copolymerisat (98% Styrol + 2% Divinylbenzol) wird mit einer N-Acyl-AS umgesetzt. Durch Abspaltung der N-Schutzgruppe erhält man eine AS mit freier NH₂-Gruppe, die an einem festen Träger haftet. Nach durchgeführter Peptidsynthese wird die N-Schutzgruppe wieder entfernt und eine weitere Peptidsynthese durchgeführt.

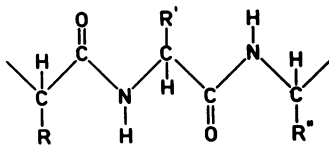
Inzwischen ist diese Methode weitgehend automatisiert worden. Polypeptide (Bradykinin, Insulin) sind nach diesem Verfahren in guten Ausbeuten erhalten worden.

phE Bei Säureamiden ist der C—N-Abstand kleiner (1,32 Å) als bei Aminen (1,47 Å), \nearrow OCh 15.2.3.).

St Durch die Beteiligung der polaren Grenzstruktur

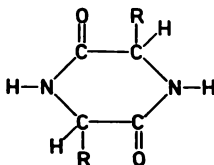


erhält die C—N-Bindung Doppelbindungscharakter. Somit ergibt sich die Möglichkeit der *cis-trans*-Anordnung.

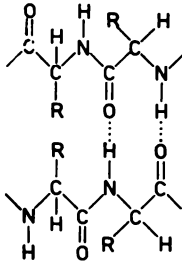


trans-Anordnung

Nur bei cyclischen Peptiden liegen *cis*-Anordnungen vor:



Die Peptidketten werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten:

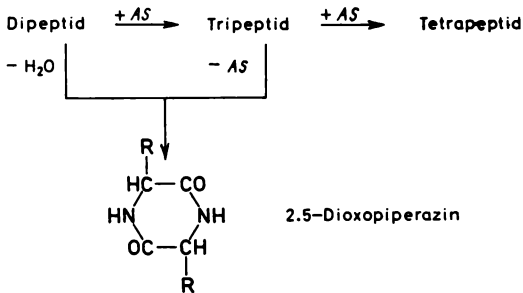


Bindungsenergie der $\text{—N—H} \cdots \text{O=C}$ -Bindung in wässriger Lösung: $1,50 \text{ kcal mol}^{-1}$,
Abstand $\text{—N—H} \cdots \text{O=C}$: $2,8 \text{ \AA}$.

Weitere Wasserstoffbrückenbindungen sind mit OH-, SH-, COOH-Gruppen von den Seitenketten der Aminosäuren möglich. Auch zwischen den hydrophoben Seitenketten kommt es zur Wechselwirkung (hydrophobe Bindung). Bei Polypeptiden ergibt sich eine spiralförmige Anordnung der Peptidketten (*Helix*). Diese Strukturen wurden durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt.

Die α -*Helix* enthält $3,7 \text{ AS}$ -Reste pro Windung und ist am stabilsten (γ -*Helix* $5,1$ und π -*Helix* $4,4 \text{ AS}$ pro Windung).

chE



Die Reaktivität der Peptide wird durch die Möglichkeit des Aufbaus höherer linearer oder cyclischer Peptide nach den Methoden der Peptidsynthesen bestimmt. Der hydrolytische Abbau (H^+ , OH^-) führt wieder zu Aminosäuren (B_{AC2} - bzw. A_{AC2} -Mechanismus).

16.3. Proteine, Enzyme, DNS

Etg **Globuläre Proteine**, leicht löslich in Wasser, Kugelgestalt;
fibrilläre Proteine, unlöslich in Wasser, Faserstruktur.

Proteine sind hochmolekulare Verbindungen, die durch Verknüpfung einzelner Polypeptidketten über Wasserstoffbrückenbindungen entstehen. Dabei liegt die Polypeptidkette als α -*Helix* vor.

St **Primärstruktur**: gibt die Sequenz (Zusammensetzung und Reihenfolge der Aminosäuren im Polypeptidverband) an;

Sekundärstruktur: gibt an, wie die Ketten gelagert sind (α -*Helix* usw.);

Tertiärstruktur: bringt die durch intramolekulare Seitenkettenwechselwirkungen hervorgerufene räumliche Anordnung der Polypeptidkette zum Ausdruck;

Quartärstruktur: Assoziation von mehreren Polypeptidketten zu definierten Komplexen. Bei der Strukturaufklärung von Proteinen kommt es zunächst auf eine Sequenzanalyse an, die die Anordnung der Aminosäuren ermittelt (EDMAN-Abbau, heute automatisiert). Physikalische Methoden (z. B. Röntgenstrukturuntersuchungen) geben Auskunft über Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur.

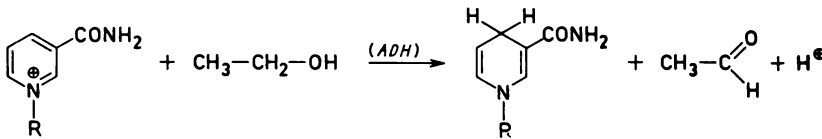
Protein	MM · 10 ³	Vorkommen
Insulin	6	Pankreas
Ribonuclease	13	Pankreas
α-Chymotrypsin	25	Pankreas
Globin im Hämoglobin	667	rote Blutkörperchen
Katalase	250	
Fibrinogen	330	Blutplasma
Tabakmosaikvirus	41 000	infektiöse Tabak- oder Tomatenpflanze

Tabelle 16.3. Vorkommen und Molmasse einiger Proteine

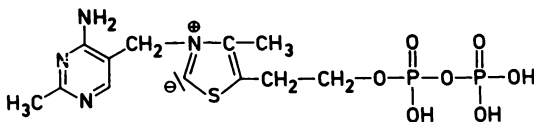
Enzyme

Sie katalysieren chemische Reaktionen mit hoher Spezifität. Enzyme können reine Proteine sein, aber auch noch niedermolekulare Verbindungen enthalten. Letztere bezeichnet man als Coenzyme oder prosthetische Gruppen.

γ-Chymotrypsin ist ein proteolytisches Enzym von der Molmasse 25000 und hydrolysiert Säurederivate (Amide, Ester, Hydrazide u. a.). Es greift in der Mitte einer Polypeptidkette an und spaltet sie, während Aminopeptidasen und Carboxypeptidasen N-terminale oder C-terminale Aminosäuren abspalten. Ein typisches Coenzym ist Nicotinsäureamid-adenin-nucleotid (NAD^{\oplus}). Es oxydiert Alkohole zu Aldehyden und wird dabei zu $NADH$ reduziert.



NAD^{\oplus} ist das Coferment der Alkoholdehydrogenase (ADH), Thiamin (Vitamin B_1) das der Carboxylase (decarboxyliert Brenztraubensäure zu Acetaldehyd und CO_2). Dabei erfolgt der Angriff des Substrates in 2-Stellung des Thiazolringes:

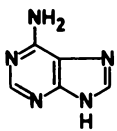
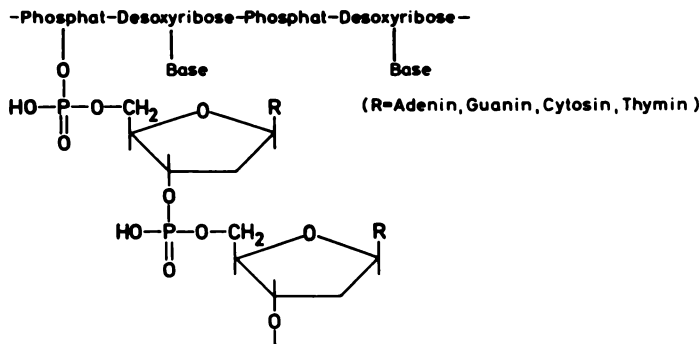


Desoxyribonucleinsäure (DNS)

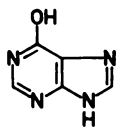
Die Gene sind auf den Chromosomen linear angeordnet. Grundsubstanz ist DNS . Dieses Polydesoxynucleotid bildet eine Doppelhelix und enthält die Basen Adenin (A), Guanin (G), Cytosin (C) und Thymin (T), wobei die komplementären Basenpaare A-T und G-C durch H-Bindungen die Struktur stabilisieren. DNS besteht aus 2 Strängen, die über die

Basen durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (Durchmesser 20 Å). Beim Erhitzen auf 80 °C werden die Wasserstoffbrücken gelöst, und es entstehen die beiden Ketten. Kühlt man wieder ab, dann erfolgt Rekombination zur Helix-Struktur.

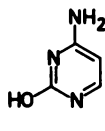
Teil einer Nucleinsäure



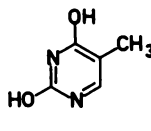
Adenin



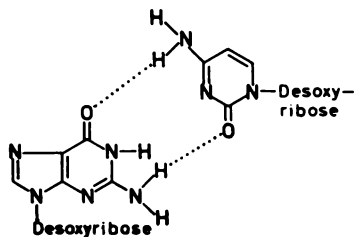
Guanin



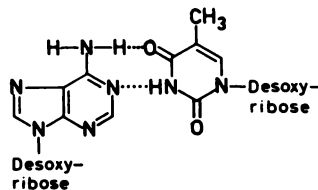
Cytosin



Thymin



Guanin-Cytosin



DNS entsteht aus Nucleotid-Monomeren durch Veresterung der OH-Gruppe am C-Atom 3 des einen Nucleotids mit der Phosphatgruppe des anderen. Bestimmte Enzyme spalten *DNS* in Nucleotide, andere bauen sie wieder auf. *DNS* kontrolliert die Zellteilung und reguliert die Synthese von Enzymen und Proteinen in der Zelle. Die zu übertragende Information ist durch die spezifische Anordnung der Basen gewährleistet. Dabei spielen Ribonucleinsäuren (*RNS*) eine wichtige Rolle.

Dringt z. B. ein Bakteriophage mit bestimmter *DNS* in ein Bakterium ein, dann organisiert die *DNS* den Aufbau neuer eigener Proteine und Enzyme.

17. Heterocyclische Kohlenwasserstoffe

Heterocyclische KW enthalten im Ringgerüst neben C-Atomen noch andere Atome, vor allem O, N, S. Auch weitere Fremdatome können eingebaut werden (Si, P, As u. a.). Beständig sind nur solche Heterocyclen, bei denen durch das Fremdatom keine zu starke Spreizung der Bindungswinkel verursacht wird. Eine damit verbundene Zunahme der Ringspannung würde bei großvolumigen Fremdatomen zur Instabilität führen.

Bez Fast alle Grundtypen tragen Trivialnamen (Pyridin, Thiophen usw.). Für polycyclische Verbindungen gelten die *IUPAC-Regeln*.

17.1. Übersicht und Nomenklatur

Etg Die Benennung erfolgt nach der Ringgröße (3, 4, 5, 6 usw.).

Nomenklatur

Die *IUPAC-Regeln* verfolgen das Ziel, mit dem Namen den Sättigungsgrad, die Art des Heteroatoms und andere Gesichtspunkte eindeutig zu bestimmen.

1. Wortstämme von Heterocyclen / Tab. 17.1.

Tabelle 17.1. Wortstämme von Heterocyclen

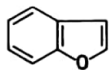
Ringgröße	Stamm	Ringe mit N		Ringe ohne N	
		ungesättigt	gesättigt	ungesättigt	gesättigt
3	-ir	-irin	-iridin	-iren	-iran
4	-et	-et	-etidin	-et	-etan
5	-ol	-ol	-olidin	-ol	-olan
6	-in	-in	-perhydro-	-in	-an
7	-ep	-epin	-perhydro-	-epin	-epan
8	-oc	-ocin	-perhydro-	-ocin	-ocan

2. **Heteroatome** werden durch die Präfixe „*oxa*“ (O), „*thia*“ (S) und „*aza*“ (N), bzw. *dioxa*, *dithia*, *diazo* (bei 2 gleichen Heteroatomen) bestimmt. Bei mehreren, aber verschiedenen Fremdatomen gilt: O vor S und N, z. B. *Oxaza*, *Thiaza* usw.

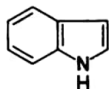
3. Die **Numerierung** beginnt immer am Heteroatom. Bei mehreren hat O das Vorrecht vor S und S wieder vor N. Die Durchnumerierung erfolgt bei Anwesenheit mehrerer Fremdatome so, daß zwischen beiden die kleinste Zahl vorhanden ist.

4. **Partiell reduzierte** Verbindungen werden als *Dihydro-* oder *Tetrahydroderivate* des gesättigten Systems oder mit Zusatz H und Positionsnummer am ungesättigten System bezeichnet.

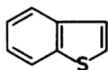
5. Kondensierte Heterocyclen



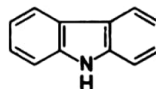
Benzofuran



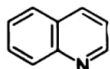
Indol



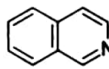
Benzothiophen



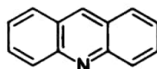
Carbazol



Chinolin

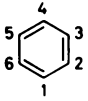


Isochinolin

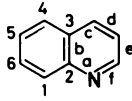


Acridin

Die allgemeine Bezeichnungswise soll an einigen Beispielen erläutert werden:



Benzol



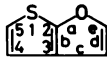
Benzo-[2.3:b]-pyridin



Pyridin



Thiophen



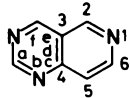
Thieno-[2.3:b]-furan



Furan



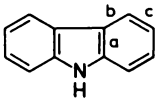
Pyrimidin



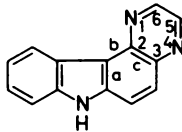
Pyrido-[3,4:d]-pyrimidin



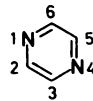
Pyridin



Carbazol



Pyrazino-[2,3:c]-carbazol



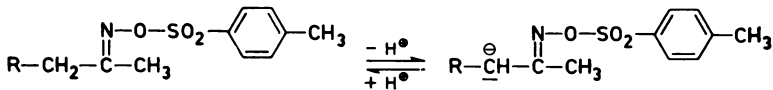
Pyrazin

Als *Grundsystem* gilt immer der Heterocyclus mit der *größten Ringzahl* oder mit der *größten Anzahl* an *Heteroatomen* (steht immer am Ende des Namens). Ist ein aromatisches System als zweite Ringkomponente vorhanden, gilt immer der *Heterocyclus* als Stammverbindung (Benzofuran u. a.).

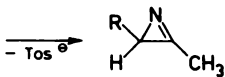
17.2. 3-Ring-Verbindungen

Azirin

Dst



Oximosylat



substituiertes Azirin

Der Grundkörper ist unbekannt. Es gibt zur Zeit nur Derivate davon.

chE Die Reaktivität ist gekennzeichnet durch die Tendenz der Ringöffnung

phE $Kp. = 10,7\text{ }^{\circ}\text{C}$

IR-Spektrum

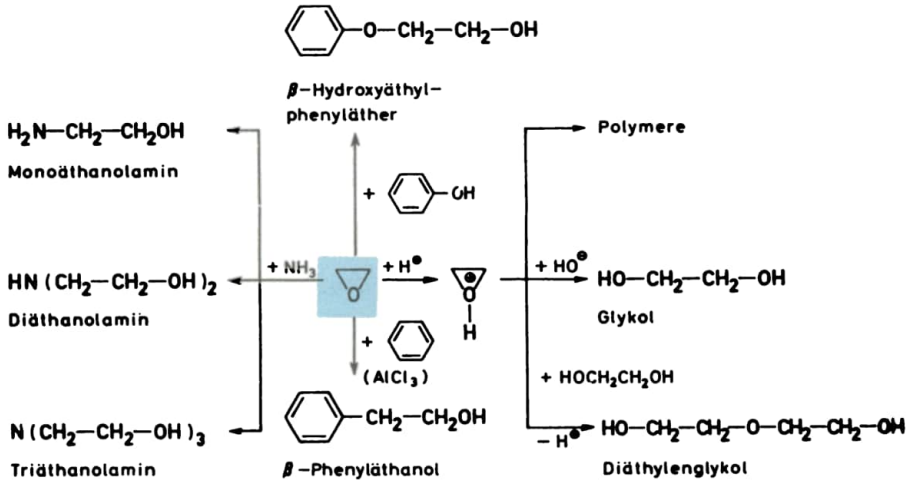
C—H: 1500 cm^{-1}

Bindungslängen

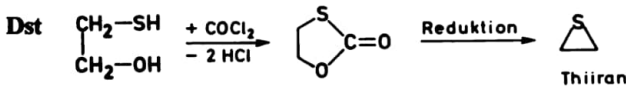
C—C: $1,46\text{ \AA}$

Bindungswinkel: $\angle \text{C} = 111^{\circ}$.

chE



Thiiran (Äthylensulfid)



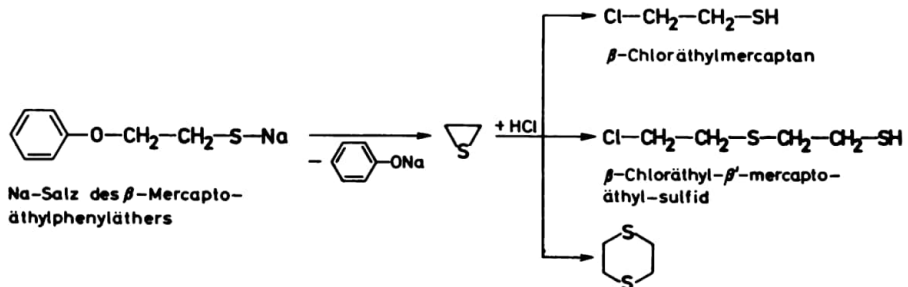
phE $Kp. = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$

St *IR-Spektrum*

C—H—: 1475 cm^{-1}

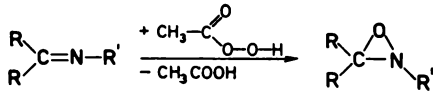
Ringspannungsenergie: bei allen 3-Ring-Systemen 9 kcal mol^{-1}

chE



Oxaziran

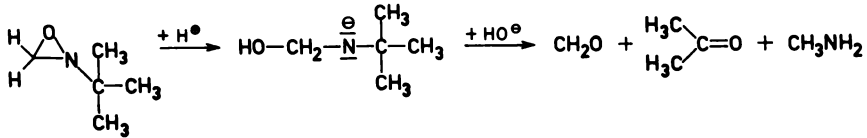
Dst



Azomethin

phE Bekannt ist das 2-*tert.*-Butyloxaziran ($Kp_{.75} = 52 \text{ }^\circ\text{C}$).

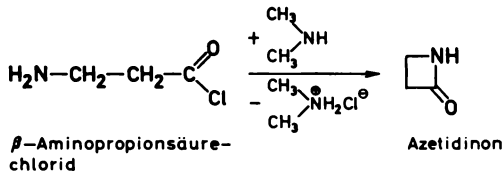
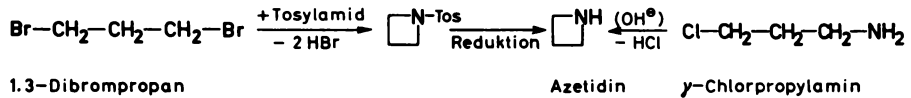
chE



17.3. 4-Ring-Verbindungen

Acetidin und Acetidinon

Dst



phE Azetidin

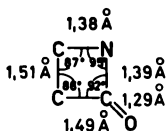
St $Kp. = 61 \text{ }^\circ\text{C}$

Mischbar mit Wasser und Alkohol, Ring stark gespannt.

2-Azetidinon

 $F. = 73 \text{ bis } 74 \text{ }^\circ\text{C}, Kp_{.15} = 106 \text{ }^\circ\text{C}$

Das Ringsystem wurde durch Röntgenstrukturuntersuchungen am Benzylpenicillin-Na exakt beschrieben.

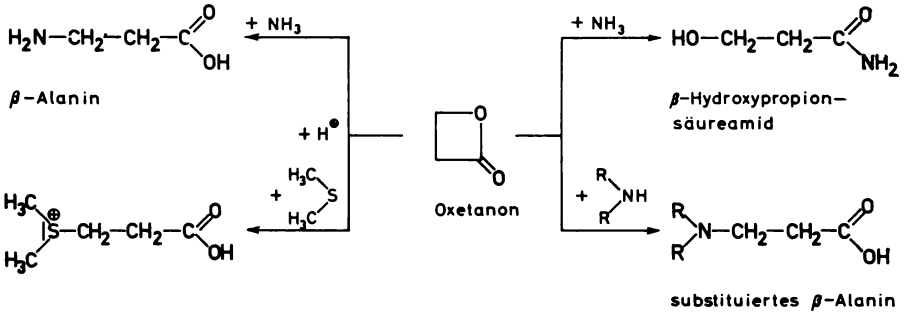
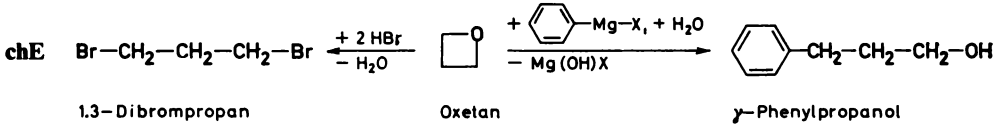


2-Oxetanon (β -Propiolacton)

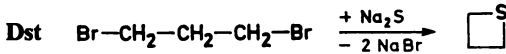
$Kp_{.10} = 51 \text{ }^\circ\text{C}$

$\mu = 3,10 \text{ D}$

2-Oxetanon ist planar gebaut.



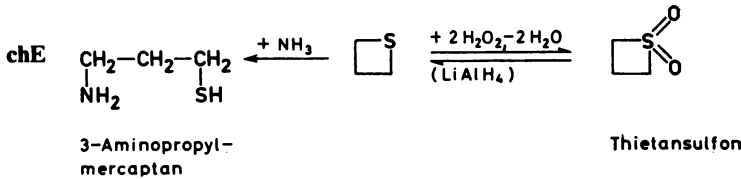
Thietan



1.3-Dibrompropan

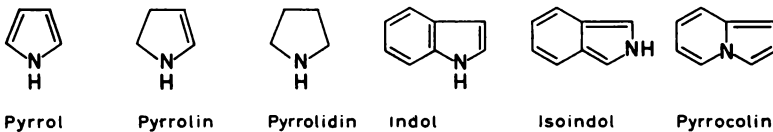
phE $Kp. = 95 \text{ }^\circ\text{C}$

St Der Ring ist stark gespannt.



17.4. 5-Ring-Verbindungen (τ -Überschuß-Heterocyclen)

Übersicht

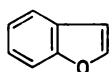




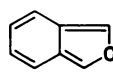
Furan



Tetrahydrofuran



Benzofuran



Isobenzofuran



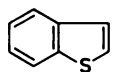
Thiophen



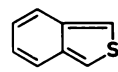
Dihydrothiophen



Tetrahydrothiophen



Thianaphthen



Isothianaphthen



Pyrazol



2-Pyrazolin



Pyrazolidin



Imidazol



2-Imidazolin



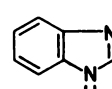
3-Imidazolin



4-Imidazolin



Imidazolidin



Benzimidazol



Isoxazol



2-Isoxazolin



Isoxazolidin



1,3-Dioxol



Oxazol



2-Oxazolin



Oxazolidin



Thiazol



2-Thiazolin



Thiazolidin



Isothiazol



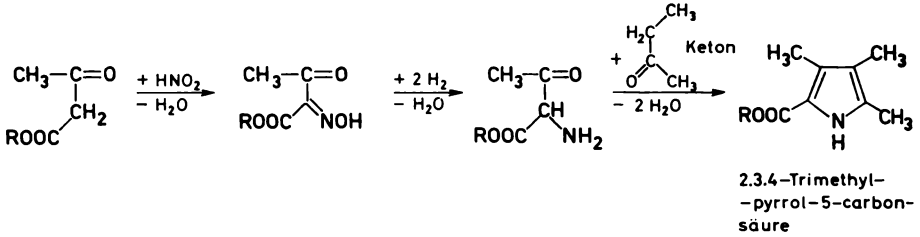
2-Isothiazolin



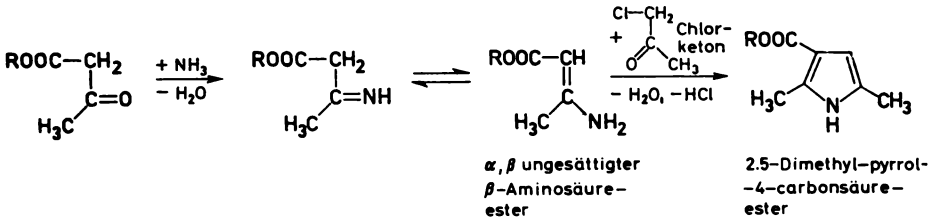
Isothiazolidin

Pyrrol

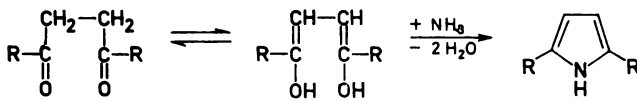
Dst 1. α -Amino- β -ketosäureester und Ketone (Knorr):



2. Synthese nach Hantzsch:



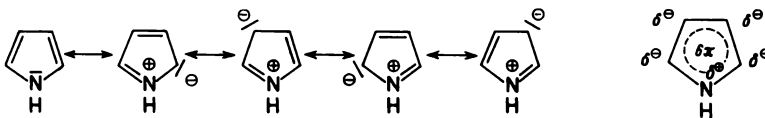
3. Umsetzung von 1.4-Diketonen:



phE K_p = 129 °C
 μ = 1,80 D
 pK_a -Wert = 15

UV-Spektrum: 240 nm.

Beim Pyrrol kann das freie Elektronenpaar am N in das Ringsystem einbezogen werden. Dadurch erreicht Pyrrol nach der HÜCKEL-Regel – $(4n + 2)\pi$ -Elektronen – 6 π -Elektronen und gleicht deshalb in seinem chemischen Verhalten den Arenen.



Das Elektronenpaar ist im Ring delokalisiert ($ME = 21 \text{ kcal mol}^{-1}$). Pyrrol ist coplanar (einschließlich N—H-Bindung) und kaum basisch, weil das Elektronenpaar für die Protonenaddition nicht zur Verfügung steht.

chE Die Elektronendichte ist beim N am größten, aber an den C-Atomen größer als beim Benzol. Deshalb zeigt Pyrrol gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegenüber elektrophilen Substitutionen (hyperaromatisches Verhalten des Pyrrols).

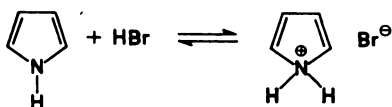
Reaktionsverhalten

Die Übersicht über Reaktionen des Pyrrols ist im Bild 17.1 (/OCh 455) dargestellt.

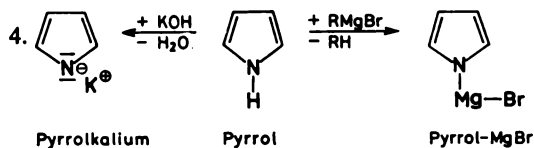
1. S_E -Reaktionen führen alle zum 2-Substitutionsprodukt. Halogenierungsreaktionen (auch mit Jod) ergeben das Tetraderivat. Ist die 2-Stellung besetzt, dann erfolgt Substitution in der 3-Stellung.

2. Hydrierung führt zum Pyrrolin und Pyrrolidin.

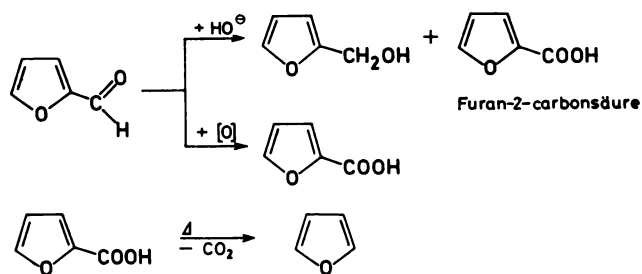
3. Reaktion mit starken Säuren:



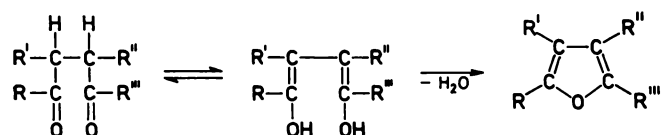
Das Pyrrol-Kation reagiert wie ein Dien und polymerisiert sofort. Im sauren Milieu finden deshalb *keine* S_E -Reaktionen statt.

**Furan**

1. Umsetzung von Furfural:

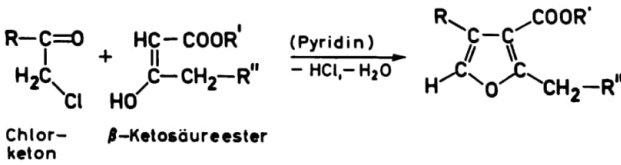


2. Umsetzung von 1,4-Diketonen:



1,4-Diketon

3. Umsetzung von Chlorketonen:



phE $K_p = 31 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\mu = 0,71 \text{ D}$
 $ME = 21 \text{ kcal mol}^{-1}$
 UV-Spektrum: 250 nm.

St Beim Furan ist der aromatische Charakter weniger ausgeprägt, weil der Sauerstoff größere EN besitzt. Deshalb liegt geringere Mesomeriestabilisierung ($ME = 21 \text{ kcal mol}^{-1}$) vor. Furan hat größere Ähnlichkeit mit einem Dien und reagiert auch als solches in den DIELS-ALDER-Reaktionen (z. B. mit Maleinsäureanhydrid). Die polaren Grenzstrukturen beim Furan sind energiereicher und weniger am Grundzustand beteiligt als beim Pyrrol.

chE Reaktionsverhalten

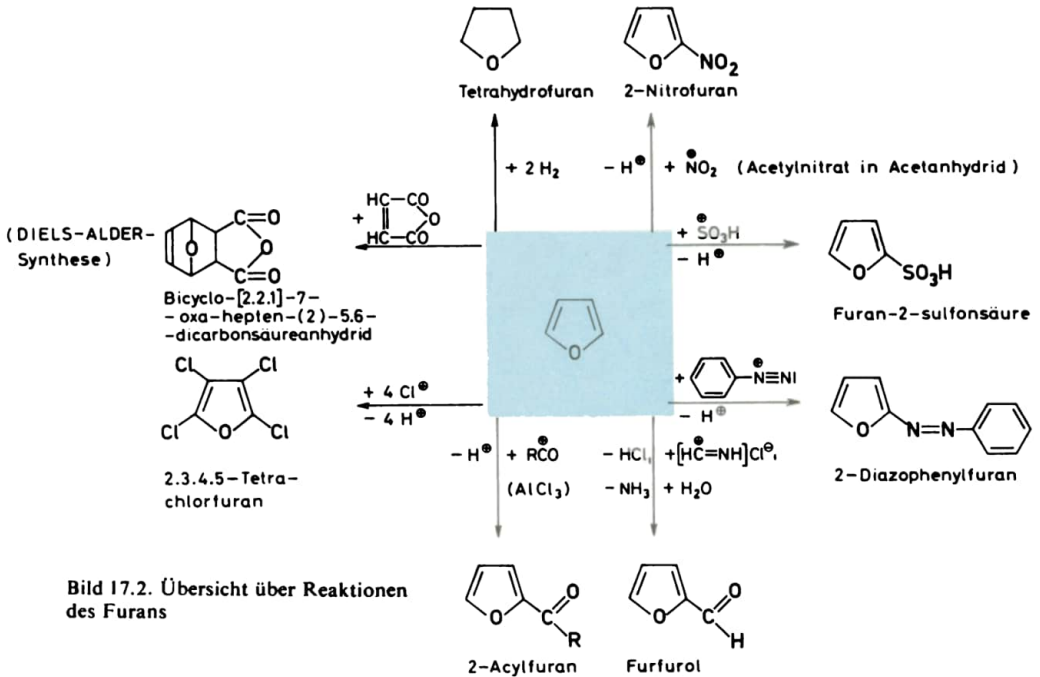
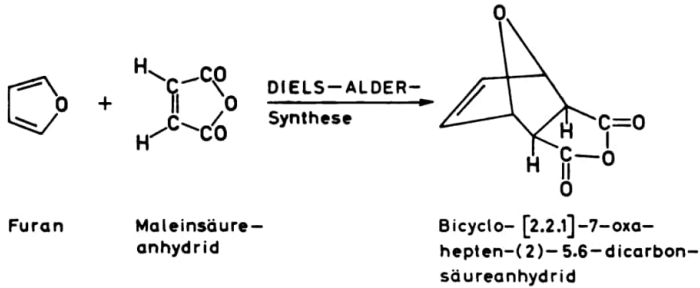


Bild 17.2. Übersicht über Reaktionen des Furans

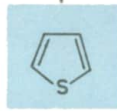
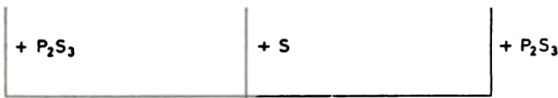
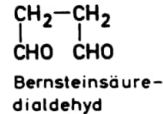
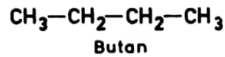
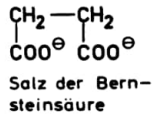
1. S_E-Reaktionen: Nitrierung, Sulfurierung, Diazotierung, Formylierung, Acylierung, Halogenierung führen immer zum 2-Substitutionsprodukt. (Die Chlorierung ergibt das 2,3,4,5-Tetrachlorfuran.) Ist die 2-Stellung besetzt, dann erfolgt Besetzung der 3-Stellung.

2. **Additionsreaktionen:** Hydrierung, DIELS-ALDER-Reaktion. Dabei reagiert Furan wie ein Dien.

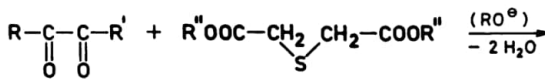


Thiophen

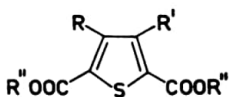
Dst



Thiophen



Diketon Sulfid



substituierter Thiophen-
-2,5-dicarbonsäureester

phE $K_p = 81 \text{ }^\circ\text{C}$, $F = -38 \text{ }^\circ\text{C}$

$\mu = 0,52 \text{ D}$

$ME = 30 \text{ kcal mol}^{-1}$

UV-Spektrum: 231 nm.

St Thiophen ähnelt in seinen Eigenschaften mehr den aromatischen Carbocyclen. Dabei besteht beim S die Möglichkeit der *Oktettaufweitung* und somit der Beteiligung des 3d-Niveaus. Der aromatische Charakter steigt in der Reihe Furan - Pyrrol - Thiophen an,

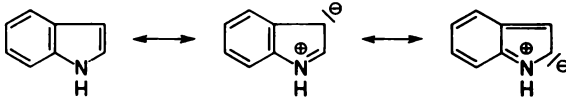
phE Indol

$Kp.$ = 253 °C, $F.$ = 52 °C
 ME = 48 kcal mol⁻¹

Benzofuran

$Kp.$ = 173 °C.

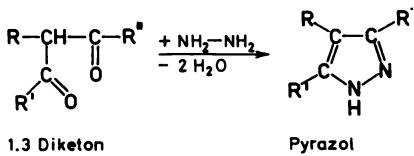
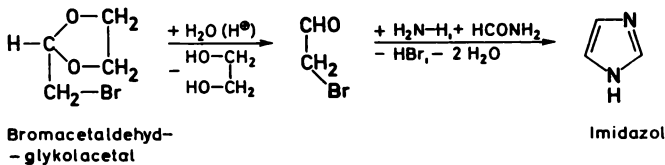
St Beim Indol ist die 3-Stellung die Position mit der größten Elektronendichte:

**chE Indol**

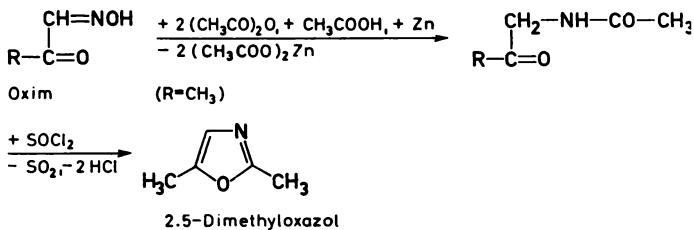
Die S_E -Reaktionen führen zu 3-Substitutionsprodukten (3-Nitroindol, 3-Bromindol usw.).

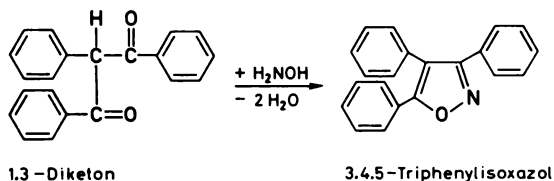
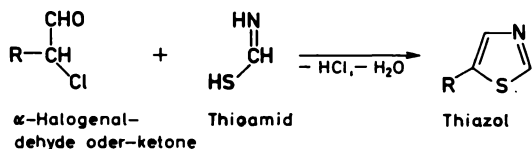
Benzofuran (Cumaron) reagiert ähnlich wie Furan.

Pyrazol, Imidazol, Oxazol und Thiazol

Dst Pyrazol**Imidazol**

Weitere Imidazolsynthesen: aus α -Hydroxyaldehyden, Ketonen und Acyloinen

Oxazol

**Thiazol (Synthese nach HANTZSCH)****phE Pyrazol**

Kp. = 187 °C, *F.* = 70 °C
pK_s-Wert = 2,5

Imidazol

Kp. = 256 °C, *F.* = 90 °C
pK_s-Wert = 7,2

Oxazol

Kp. = 95 °C

Thiazol

Kp. = 117 °C
pK_s-Wert = 2,5

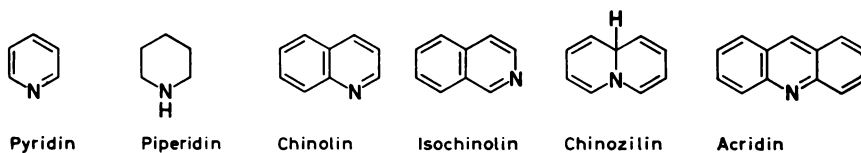
Isothiazol

Kp. = 112 °C.

chE Reaktionsverhalten

Die jeweiligen Übersichten über Reaktionen des Pyrazols, Imidazols, Oxazols und Thiazols sind in den Bildern 17.4, 17.5, 17.6 sowie 17.7 (↗ OCh 461 u. 462) dargestellt.

Die S_E-Reaktionen ergeben im allgemeinen das 4-Substitutionsprodukt.

17.5. 6-Ring-Verbindungen (π -Mangel-Heterocyclen)**Übersicht**

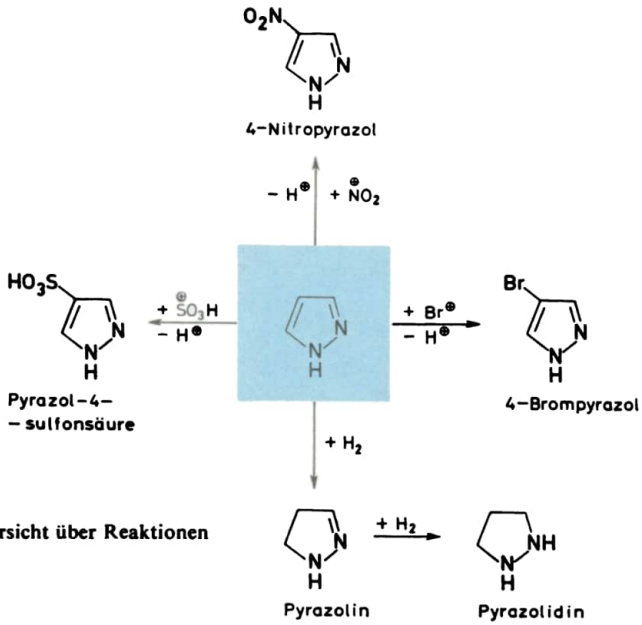


Bild 17.4. Übersicht über Reaktionen des Pyrazols

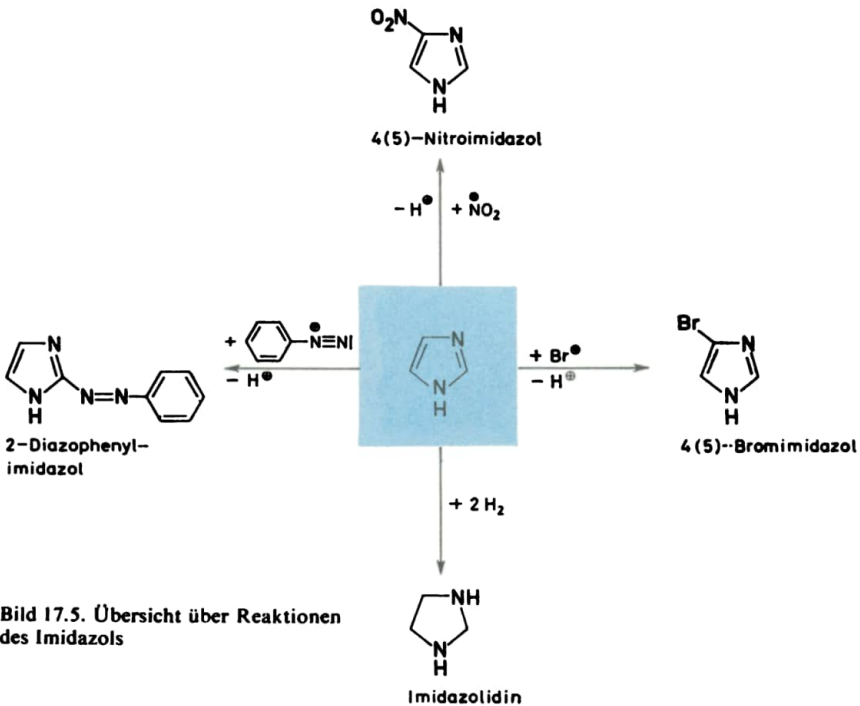


Bild 17.5. Übersicht über Reaktionen des Imidazols

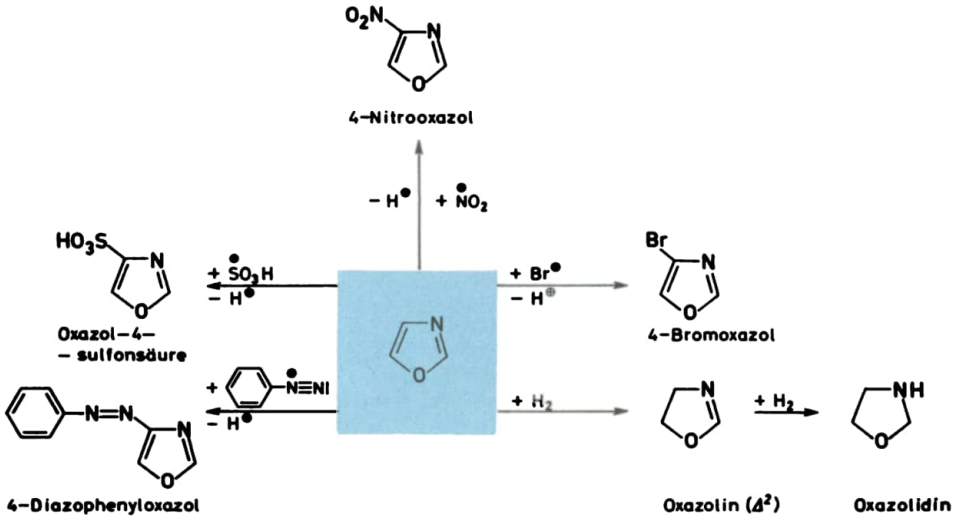


Bild 17.6. Übersicht über Reaktionen des Oxazols

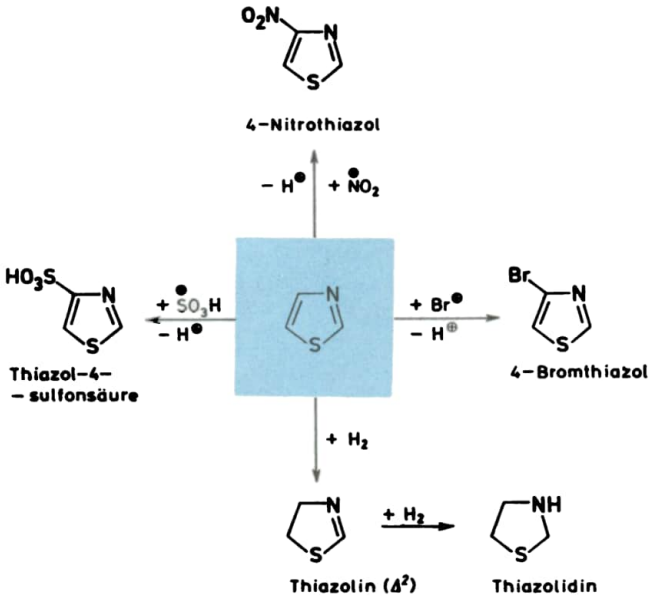


Bild 17.7. Übersicht über Reaktionen des Thiazols



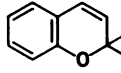
2-Pyran



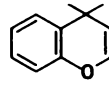
4-Pyran



Pyrylium-Kation



2(H)-Benzopyran



4(H)-Benzopyran



Pyrimidin



Pyridazin



1,2-Oxazin



1,3-Oxazin



1,4-Oxazin



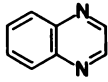
Morpholin



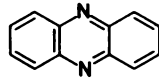
Thiomorpholin



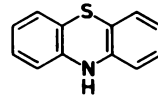
Pyrazin



Chinoxalin



Phenazin



Phenthiazin



1,2-Dioxan



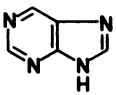
1,3-Dioxan



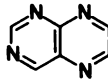
1,4-Dioxan



1,4-Dithian



Purin



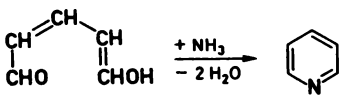
Pteridin



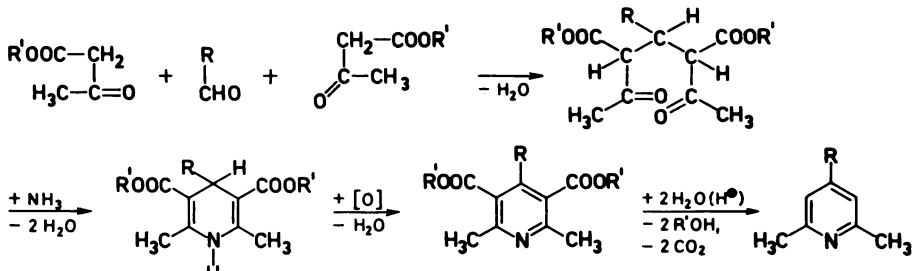
1,3,5-Triazin

Pyridin

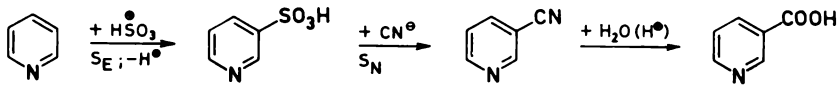
Dst 1. Umsetzung von Glutaconaldehyd



2. Synthese nach Hantzsch



Nicotinsäure



Das Amid der Nicotinsäure kommt in der Natur in vielen Enzymen vor (*DPN*, *TPN* u. a.).

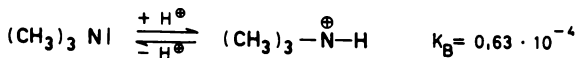
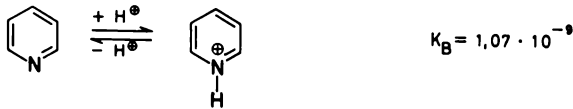
phE *Kp.* = 115 °C, *F.* = -12 °C
ME = 31 kcal mol⁻¹
pK_a-Wert = 5,03
UV-Spektrum: 220 nm.

St π -Mangel-Heterocyclen enthalten im allgemeinen Stickstoff.

Das freie Elektronenpaar am N steht nicht zur Wechselwirkung mit den π -Elektronen des Ringes zur Verfügung. Pyridin ist deshalb dem Benzol sehr ähnlich (Bindungsabstand C—C: 1,385 Å). N im Pyridin hat größere *EN* als CH im Benzol, so daß die π -Elektronen im Pyridin stärker aus dem Ring herausgezogen werden. Daraus resultiert ein Dipolmoment von 2,21 D.

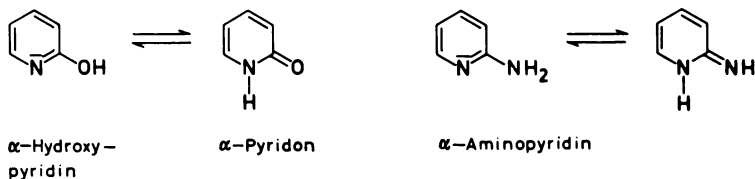
Die *S_E*-Reaktionen erfolgen am Pyridin schwieriger, aber bevorzugt in der β -Stellung, weil diese Stelle am wenigsten an Elektronen verarmt ist und nach dem N die größte Elektronendichte hat.

Pyridin und alle anderen N- π -Mangel-Heterocyclen sind Basen, die aber erheblich schwächer sind als die tertiären aliphatischen Amine.



Im Pyridinium-Kation hat N eine *sp*²-Hybridisierung, d. h., die N—H-Bindung ist durch größeren *s*-Anteil im Vergleich zum Trimethyl-Kation polarer, so daß eine erhöhte Acidität resultiert. Das Kation wirkt noch stärker elektronenanziehend, so daß in saurer Lösung die *S_E*-Reaktionen noch schwieriger ablaufen. Die Aminogruppen erhöhen die Basizität beträchtlich (4-Aminopyridin: *pK_a* = 9,2).

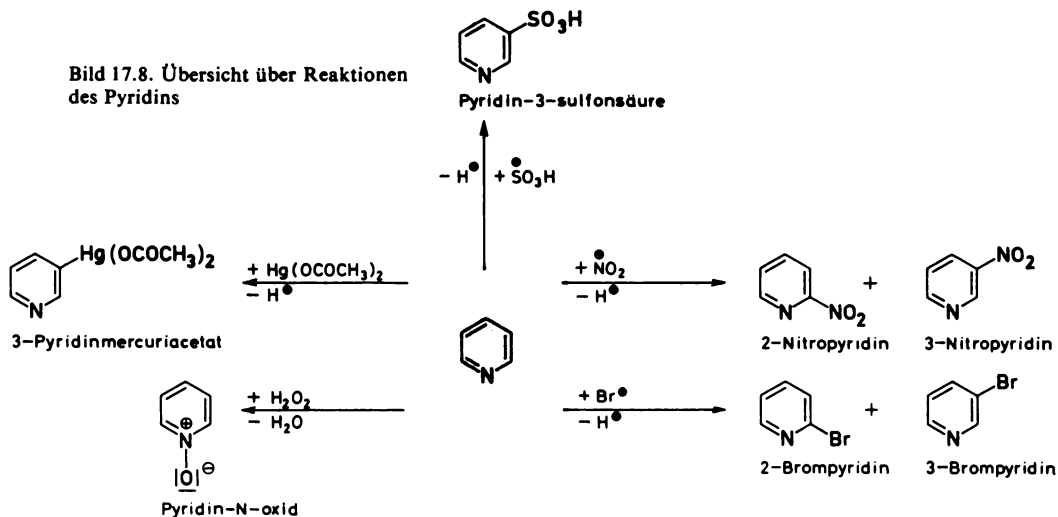
Am Pyridin können aber nucleophile Substitutionsreaktionen durchgeführt werden (Austausch von Cl durch CN, NH₂, SH u. a.). 2- oder 4-Chlorpyridin ähnelt deshalb sehr dem *o*- oder *p*-Chlornitrobenzol. Die freien Elektronenpaare der π -Mangel-Heterocyclen sind für die bessere Löslichkeit in H₂O verantwortlich (Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen). Bestimmte Substitutionen am Ring können diesem Effekt entgegenwirken (Verminderung der Wasserstoffbrückenbindungen). Hydroxy- oder Aminoverbindungen sind zur Tautomerie befähigt:



Dagegen sind 2- oder 4-Hydroxypyridin schwächere Säuren und Basen als 3-Hydroxyverbindungen. Sie liegen überwiegend in der Amidform vor ($ME = 25 \text{ kcal mol}^{-1}$), d. h., es ist eine erhebliche Mesomeriestabilisierung vorhanden. Durch Hydrierung der N- π -Mangel-Heterocyclen entstehen sekundäre Amine (Pyridin \rightarrow Piperidin).

chE S_E-Reaktionen

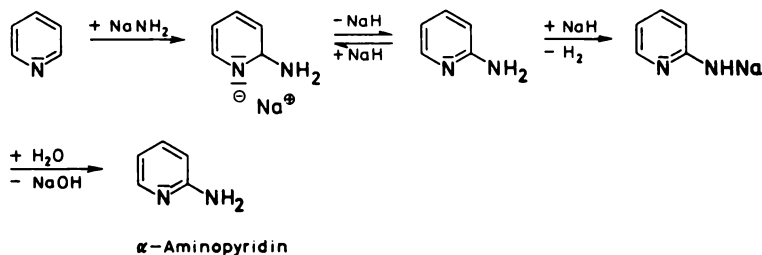
Diese Reaktionen sind ungünstiger als bei π -Überschuß-Heterocyclen, weil das Heteroatom das π -Elektronensystem schwächt. Deshalb findet man bei typischen S_E-Reaktionen die Substitution in verschiedenen Positionen. Dabei hängt der Reaktionsablauf noch mehr von den Bedingungen ab. Die stark elektrophilen Reagenzien (NO₂⁺, Br⁺ usw.) reagieren im sauren Bereich und bewirken zunächst eine Protonenaddition an das N-Atom, was zu einer Abstoßung der Kationen (NO₂⁺, Br⁺) führt. Deshalb benötigt man für diese Reaktionen höhere Temperaturen. Das bedingt wieder, daß die gezielte Substitution in bestimmte Positionen verhindert wird. Alkoxy-, NH₂- oder OH-Gruppen erhöhen die Basizität und begünstigen wieder die S_E-Reaktionen in diesen Verbindungen.



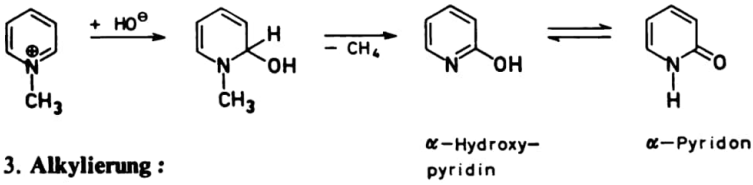
Nucleophile Substitution von Pyridin und seinen Derivaten

Die Substitution von π -Mangel-Heterocyclen durch nucleophile Substanzen geht leichter vor sich als die S_E-Reaktionen. Diese Reaktionen werden dadurch begünstigt, weil durch die Positivierung des N-Atoms ein stärkerer Elektronenzug zum N vorhanden ist, so daß ein schnellerer Angriff des Nucleophils am Ring erfolgen kann.

1. Tschitschibabin-Reaktion mit NaNH₂:



2. Hydroxylierung:



3. Alkylierung:

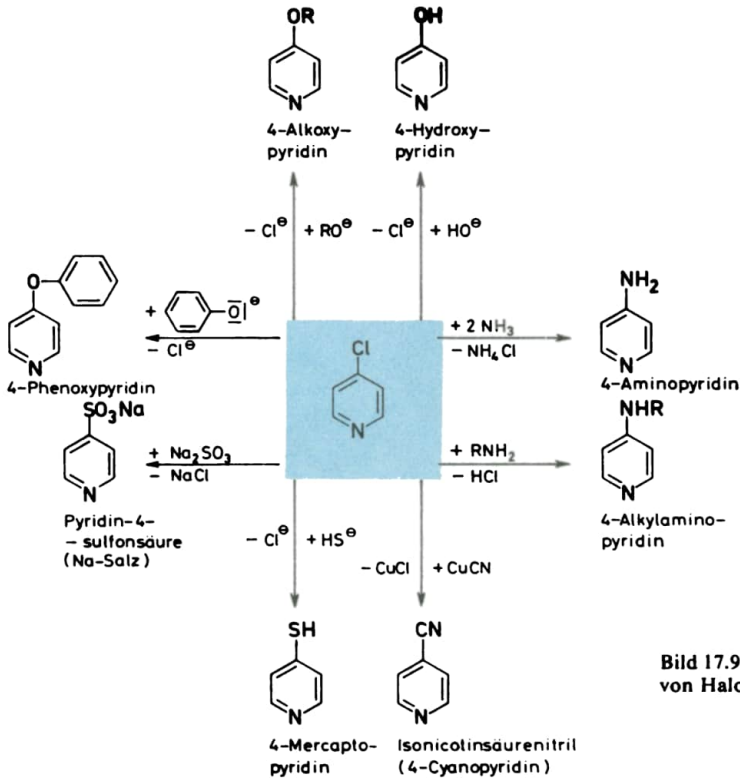
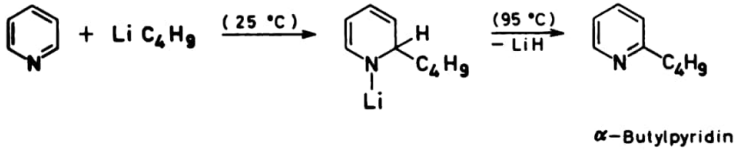
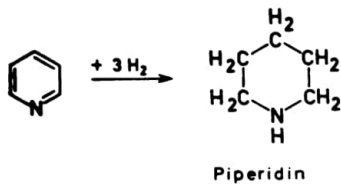


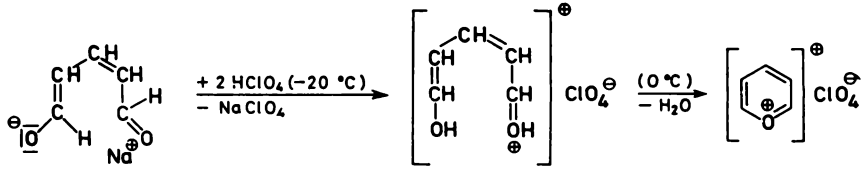
Bild 17.9. Nucleophiler Austausch von Halogenen am 4-Chlorpyridin

Additionsreaktionen:



Pyryliumsalze, 4-Pyran, 2-Pyrone, 2-Pyran und 2-Pyron

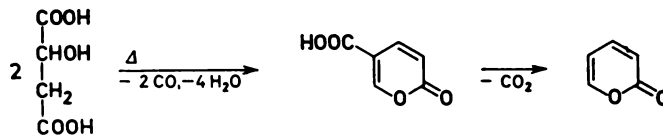
Dst Pyryliumsalze



Gluconaldehyd
(Enolat)

Pyrylium-
perchlorat

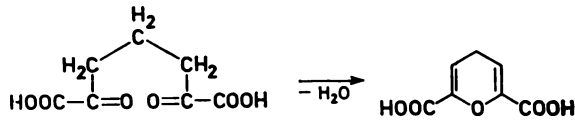
2-Pyron oder α -Pyron



Äpfelsäure

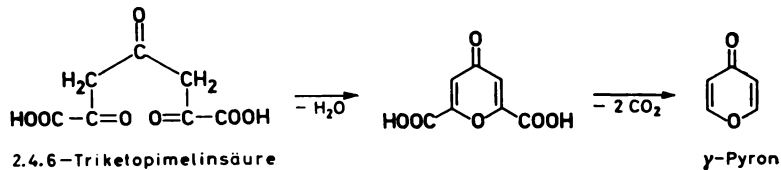
α -Pyron

4-Pyran-2.6-dicarbonsäure



Diketopimelinsäure

4-Pyron oder γ -Pyron



2.4.6-Triketopimelinsäure

γ -Pyron

phE 2-Pyron

$$\rho = 1,200 \text{ g cm}^{-3}$$

$$Kp_{.117} = 206 \text{ }^\circ\text{C}, F. = 5 \text{ }^\circ\text{C}$$

4-Pyron

$$\rho = 1,190 (40 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ g cm}^{-3}$$

$$Kp. = 215 \text{ }^\circ\text{C}; F. = 32,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

γ -Pyran

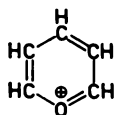
$$Kp. = 80 \text{ }^\circ\text{C}$$

UV-Spektrum: 222 bis 238 nm

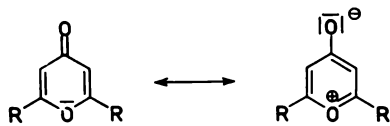
IR-Spektrum

C—H 3170 cm⁻¹ C—O 1660 cm⁻¹
 C—O 1700 cm⁻¹ C—O—C 1280 bis 1260 cm⁻¹.

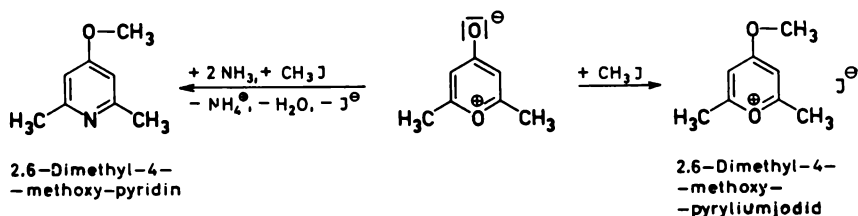
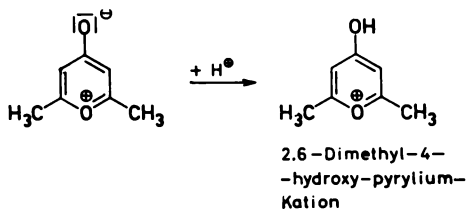
St Ist O als Heteroatom im 6-Ring vorhanden, dann entstehen die Pyryliumsalze, die eine erhebliche Mesomeriestabilisierung aufweisen:



chE 4-Pyrone haben keine Ketoneigenschaften und besitzen hohe Basizität (COLLIE und TICKLE 1899):



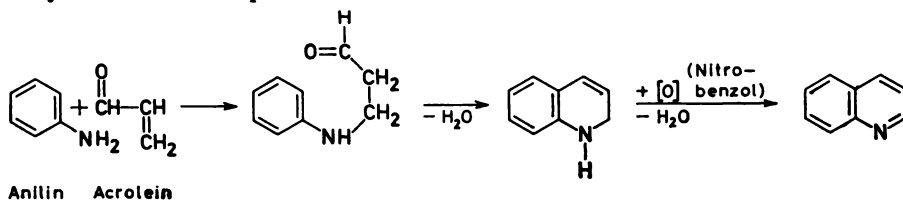
2.6-Dimethyl-4-pyron bildet echte Salze mit Mineralsäuren, wobei das Proton am Carbonyl gebunden wird:



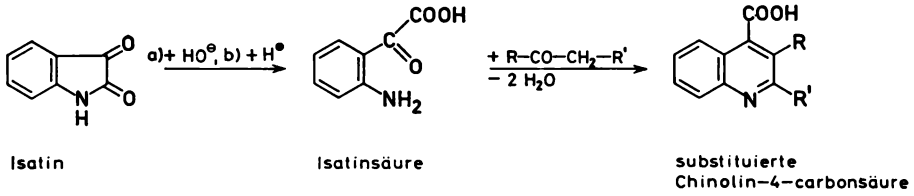
Chinolin, Isochinolin und Acridin

Dst Chinolin

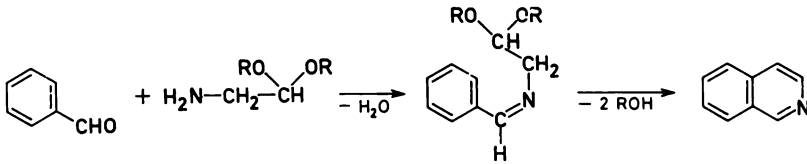
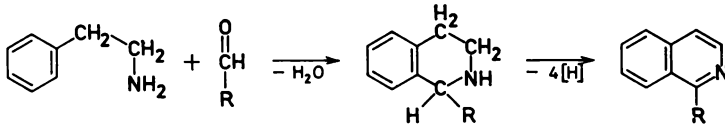
1. Synthese nach Skraup :



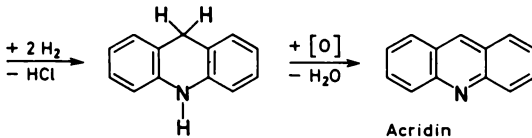
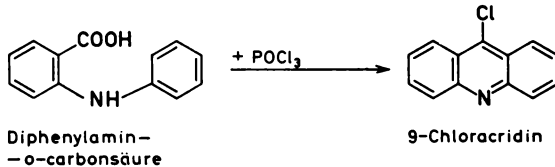
2. Synthese nach Friedländer:



Isochinolin und Derivate



Acridin



phE Chinolin

Kp. = 237 °C; *F.* = 15,6 °C
ME = 47,3 kcal mol⁻¹
pK_a = 4,94
UV-Spektrum: 210 nm.

Isochinolin

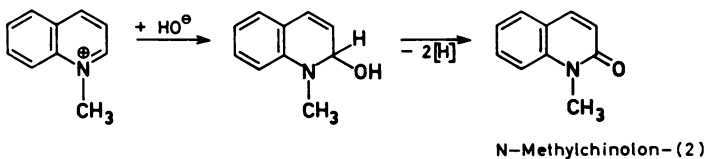
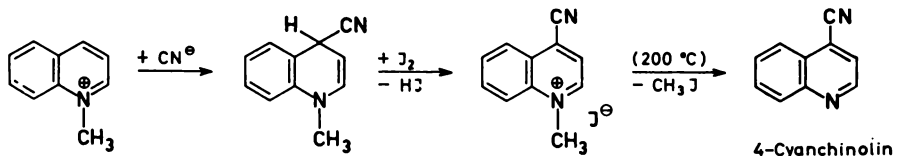
Kp. = 243 °C; *F.* = 26,5 °C
pK_a = 5,40
UV-Spektrum: 260 nm.

Acridin $Kp. = 345\text{ }^\circ\text{C}, F. = 110\text{ }^\circ\text{C}$ $ME = 107\text{ kcal mol}^{-1}$ $pK_a = 5,62$ **St** Der Einfluß des N-Atoms nimmt mit wachsender Entfernung vom Heteroatom ab.

Verbindung	pK_a	Verbindung	pK_a
Chinolin	4,94	5-Amino-	5,51
2-Amino-	7,37	6-Amino-	5,62
3-Amino-	4,95	7-Amino-	6,65
4-Amino-	8,46	8-Amino-	3,93

Tabelle 17.2. Einfluß der verschiedenen Positionen der NH_2 -Gruppe auf die Basenstärke (pK_a)**chE** **S_E-Reaktionen****Chinolin***Nitrierung* 3-, 5- und 6-Nitroverbindungen*Sulfurierung* 8-Sulfonsäure*Bromierung* 3.5.8-Verbindung**Isochinolin***Nitrierung* 5- und 8-Verbindungen*Sulfurierung* 4-Bromisochinolin*Bromierung* 4-Bromisochinolin*Mercurierung* 4-Substitutionsprodukt**Nucleophile Substitutionen**

1. Die **Tschitschibabin-Reaktion** des Chinolins führt zum 2-Amino- und 4-Aminochinolin. Isochinolin wird in 1- und Acridin in 5-Stellung aminiert.

2. Hydroxylierung:**3. Umsetzung mit NaCN:**

Wie beim Pyridin beschrieben, können Halogenderivate ebenfalls nucleophil ausgetauscht werden (\nearrow OCh 17.5.).

Pyridazin

$$\rho = 1,107 \text{ g cm}^{-3}$$

$$Kp. = 208 \text{ }^\circ\text{C}, F. = -8 \text{ }^\circ\text{C}$$

Benzopyridazin

$$Kp. = 207 \text{ }^\circ\text{C}, F. = -8 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$pK_a = 2,33$$

Pyrimidin

$$Kp. = 124 \text{ }^\circ\text{C}; F. = 22,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$ME = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$pK_a = 1,3.$$

Purin

$$Kp. = 216 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$pK_a = 2,4.$$

St Pyridazin und Pyrazin sind schwache Basen und werden durch elektrophile Komponenten nicht angegriffen, ohne daß der Ring geöffnet wird.

chE **S_E-Reaktionen****Pyrimidin**

Nitrierung 5-Nitroderivate

Bromierung 5-Bromverbindungen

Mercurierung 5-Mercuriverbindungen

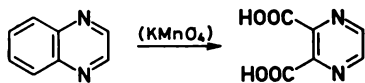
Nucleophile Reaktionen mit Derivaten

In Halogenverbindungen des Pyridazins, Pyrazins und Pyrimidins können die Halogene nucleophil ausgetauscht werden (↗ Pyridin).

Additionsreaktionen

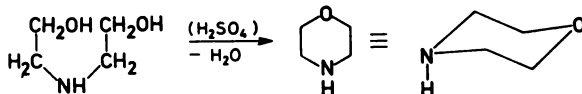
1. Hydrierung, die zu den Hydroprodukten führt.

2. Oxydation:



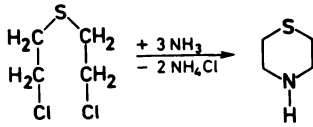
Chinoxalin

Pyrazin-2,3-dicarbonsäure

Morpholin, Thiomorpholin und Phenthiazin**Dst**

Diethanolamin

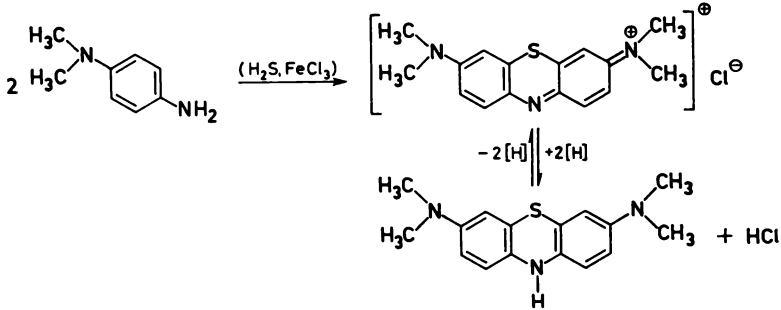
Morpholin



β, β' -Dichlor-
diäthylsulfid

Thiomorpholin

Methylenblau



phE Morpholin

$\rho = 1,007 \text{ g cm}^{-3}$
 $Kp. = 130 \text{ }^\circ\text{C}$

Phentiazin

$Kp. = 370 \text{ }^\circ\text{C}, F. = 184 \text{ }^\circ\text{C}$

17.6. Einige Naturstoffe mit heterocyclischen Ringen

Derivate des Porphins und Corrins

Dem Hämin und Chlorophyll liegt das Porphinsystem zugrunde, das mit Schwermetallen stabile Komplexe bildet.

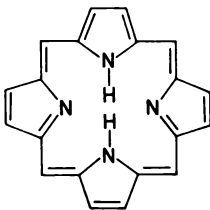


Bild 17.10. Porphin

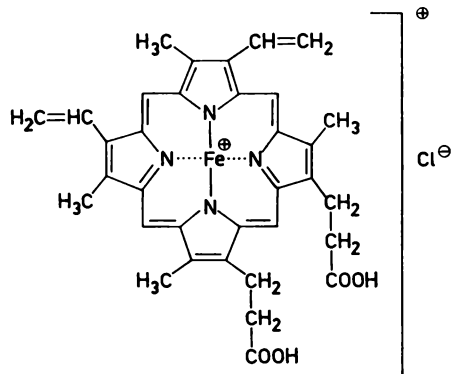
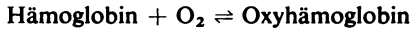


Bild 17.11. Häm

Hämin und **Globin** (ein Protein) vereinigen sich zum **Hämoglobin**, einem Chromoprotein mit Fe^{II}. Die roten Blutkörperchen der Säugetiere enthalten 32% Hämoglobin. Addition von O₂ führt zum Oxyhämoglobin:



Das Gleichgewicht ist abhängig vom Partialdruck des O₂. In den kleinen Blutgefäßen wird O₂ abgespalten und für Stoffwechselfvorgänge zur Verfügung gestellt. Die Oxydation, z. B. mit Nitrobenzol, führt zu Methämoglobin (Fe^{III}), das O₂ nicht mehr addieren kann.

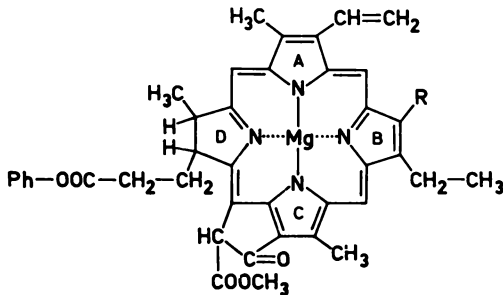


Bild 17.12. Chlorophyll

Chlorophyll a

R = CH₃

Chlorophyll b

R = CHO

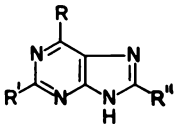
Ph = Phytol (/ OCh 18.1.6.)

A bis D Pyrrolringe

Chlorophyll ist der grüne Blattfarbstoff. Abweichend vom Häm findet man Mg als Zentralatom, den zusätzlichen fünfgliedrigen Ketonring sowie die Veresterung der COOH-Gruppen mit Methanol und Phytol. Die Totalsynthese gelang WOODWARD 1960.

Im **Corrin** sind die Pyrrolringe A und D direkt verbunden. Der wichtigste Naturstoff ist das Vitamin B₁₂ (Cobolamin), das Kobalt als Zentralatom enthält.

Derivate des Purins und Pteridins



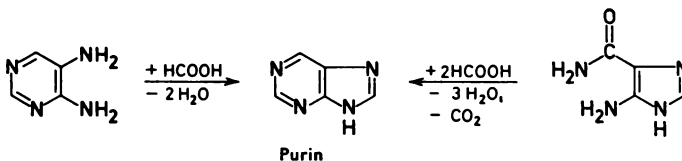
Name	R	R'	R''
Purin	H	H	H
Adenin	NH ₂	H	H
Hypoxanthin	OH	H	H
Guanin	OH	NH ₂	H
Xanthin	OH	OH	OH

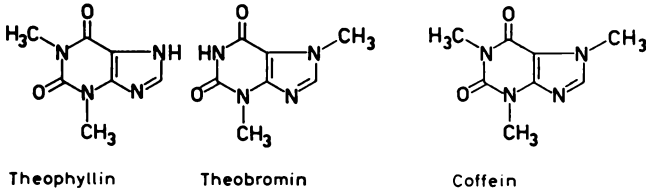
Tabelle 17.3

Derivate des Purins und Pteridins

Purin ist aus einem Pyrimidin- und einem Imidazolring zusammengesetzt. Die Derivate kommen in Enzymen und Nucleinsäuren vor.

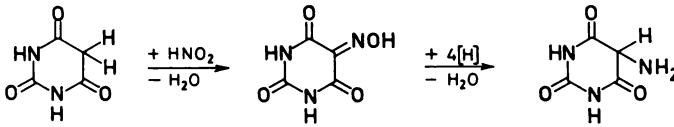
Dst



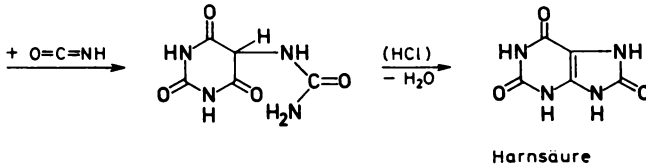


Harnsäure ist ein stickstoffhaltiges Endprodukt des Eiweißstoffwechsels der Reptilien und Vögel (Schlangensexkremente enthalten 90%, Guano 25% Harnsäure). Im Harn der Säugtiere sind nur geringe Mengen vorhanden.

Dst

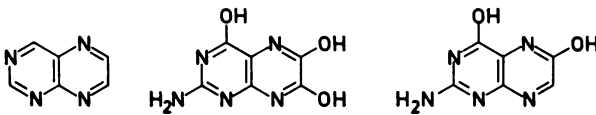


Barbitursäure



Harnsäure

Nach TRAUBE entsteht Harnsäure auch aus Cyanessigester und Harnstoff über mehrere Zwischenstufen.



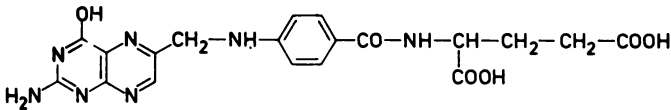
Pteridin

Leucopterin

Xanthopterin

Leucopterin: weißes Flügelpigment des Kohlweißlings,

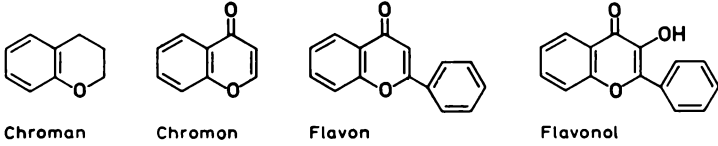
Xanthopterin: gelber Farbstoff der Flügel des Zitronenfalters.



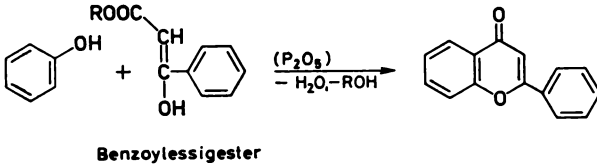
Pteroylglutaminsäure (Folsäure)

Folsäure hat große Bedeutung bei der normalen Entwicklung der roten und weißen Blutkörperchen.

Derivate des Flavons und Flavonols

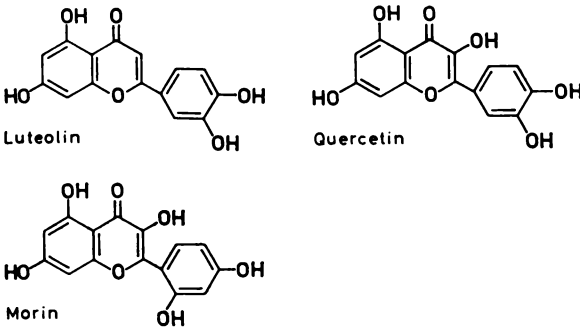


Dst Flavon:



Durch Reduktion des Flavons entsteht **Flavonol**.

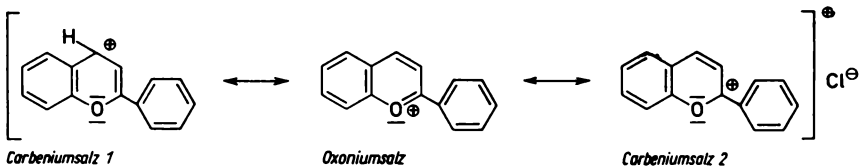
Blütenfarbstoffe vom Flavon- bzw. Flavonoltyp:



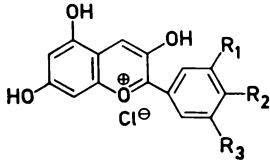
Vk Gelber Fingerhut, Hopfen, Tee, Goldlack.

Anthocyane (Flavyliumfarbstoff)

Sie enthalten als Ringskelett das Flaven (2-Phenylchromen):



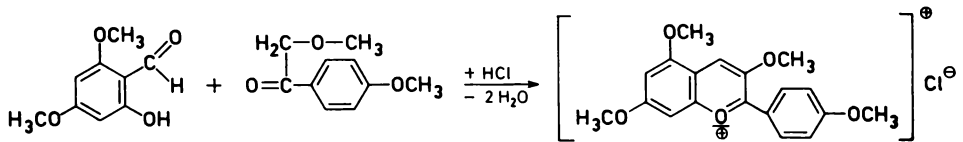
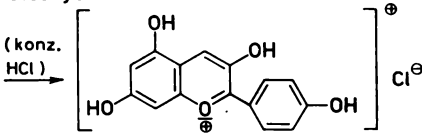
Das Flaven kann durch die mesomeren Grenzstrukturen charakterisiert werden. Dadurch ist die intensive Färbung dieser Verbindungen zu erklären. Die Oxoniumsalzstruktur scheint zu überwiegen.

Pelargonidinchlorid bzw. Cyanidinchlorid oder Delphinidinchlorid

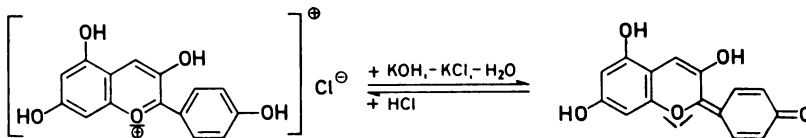
Name	R ₁	R ₂	R ₃
Pelargonidinchlorid	H	OH	H
Cyanidinchlorid	H	OH	OH
Delphinidinchlorid	OH	OH	OH

Tabelle 17.4
Flavyliumsalze

Vk Mit Zuckern verknüpft als Anthocyanidine (Pelargonin, Cyanin, Delphin) in Dahlie, Rose und Stiefmütterchen.

Dstsubstituierter Benz-
aldehyd

Pelargonidinchlorid

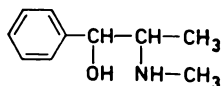
chE

rot

blauviolett

Alkaloide

Alkaloide sind in Pflanzen vorkommende stickstoffhaltige Basen, die auf den tierischen Organismus meist eine spezifische Wirkung ausüben. Sie stellen chemisch keine einheitliche Klasse dar, enthalten aber heterocyclische Ringsysteme.

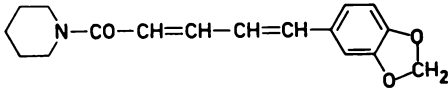
Alkaloide des Phenyläthylamintyps*Ephedrin*

Vk Schierling.

Wi Lähmung der motorischen und sensiblen Nervenenden.



Piperin

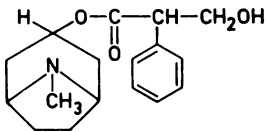


Vk Schwarzer Pfeffer.

Weitere Alkaloide: Arecaidin, Lobelin.

Alkaloide vom Pyrrolidintyp

Atropin

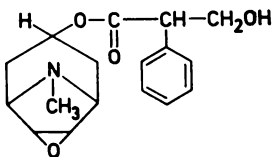


Vk Tollkirsche.

Wi Mydriaticum.

Dst Umsetzung von Acetondicarbonsäure, Succindialdehyd und CH_3NH_2 .

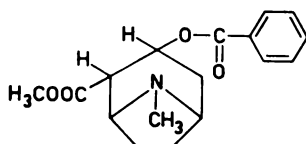
Scopolamin



Vk Scopolia.

Wi Erzeugung von Dämmer Schlaf.

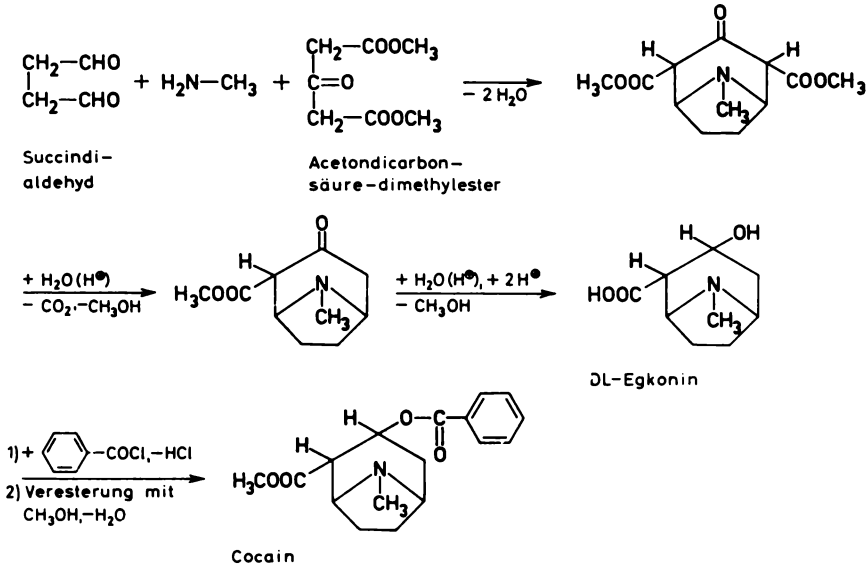
Cocain



Vk Erythroxyton coca.

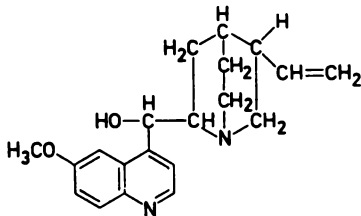
Wi Lähmung der peripheren Nerven.

Dst



Alkaloide des Chinolintyps

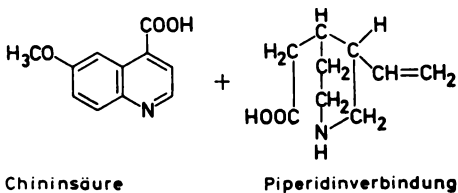
Chinin



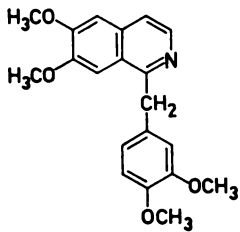
Vk Chinarinde.

Wi Senkung der Körpertemperatur.

chE Durch Oxydation von Chinin entstehen:



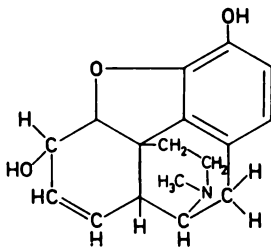
Weitere Alkaloide: Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Cuprein.

Alkaloide des Isochinolintyps (Opiumalkaloide)*Papaverin*

Vk Milchsaft unreifer Mohnkapseln (Opium).

Wi Schwach narkotische und krampflösende Wirkung.

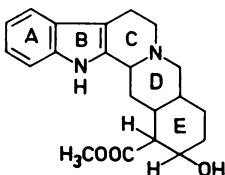
Weitere Alkaloide: Laudanosin, Narcotin und Hydrastin.

Morphin

Vk Opium.

Wi Narkotische Wirkung (Gewöhnungsgefahr, Morphinismus). Morphin ist das erste im Pflanzenreich isolierte Alkaloid (SERTÜRNER 1806).

Weitere Alkaloide: Codein und Curare-Alkaloide.

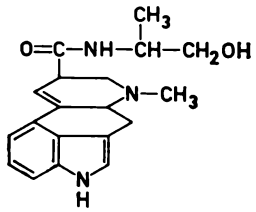
Alkaloide vom Indoltyp*Yohimbin*

Yohimbin (F.=234°C)

Vk Coryanthe yohimbe.

Wi Aphrodisiacum.

Ergobasin



Vk Mutterkorn.

Wi Uterus kontrahierende Wirkung.

Weitere Alkaloide: Reserpin, Strychnin und Brucin.

Quellenverzeichnis

- [ABC 1] Brockhaus ABC Chemie in zwei Bänden, Band 1 A–K. Leipzig: VEB F. A. Brockhaus Verlag 1965
- [ABC 2] Brockhaus ABC Chemie in zwei Bänden, Band 2 L–Z. Leipzig: VEB F. A. Brockhaus Verlag 1965
- [Am] Anorganikum, Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie mit einer Einführung in die physikalische Chemie, von einem Autorenkollektiv. 2. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1968
- [B] BEYER, H.: Lehrbuch der organischen Chemie. 15./16. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1968
- [Be] BECKER, H.: Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. 2. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965
- [Br] BRDIČKA, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie. 8. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1969
- [Ch] CHRISTEN, H. R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Frankfurt am Main: Verlag Sauerländer Aarau – Salle Verlag 1968
- [CW] COTTON, F. A., u. G. WILKINSON: Anorganische Chemie. 2. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1968
- [G] GOULD, E. S.: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1964
- [H] HENGLEIN, F. A.: Grundriß der chemischen Technik. 11. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1963
- [HW] HOLLEMAN, A. F., u. E. WIBERG: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 57./70. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1964
- [JB] JANDER, G., u. E. BLASIUS: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 8. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1969
- [Mü] MÜLLER, G.-O.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. 10. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1968
- [MW] MATTHES, F., u. G. WEHNER: Anorganisch-technische Verfahren. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1964
- [Om] Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum, von einem Autorenkollektiv. 9. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1970
- [OR] OST, H., u. B. RASSOW: Lehrbuch der chemischen Technologie. 27. Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth Verlag 1965
- [P 1] PAULING, L.: Chemie, eine Einführung. 6. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1965
- [P 2] PAULING, L.: Die Natur der chemischen Bindung. 3. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1968
- [R 1] REMY, H.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Band 1. 13. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1970
- [R 2] REMY, H.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Band 2. 11. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1961
- [Ri] RIECHE, A.: Grundriß der technischen organischen Chemie. 3. Aufl. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1964
- [St] STAAB, H. A.: Einführung in die theoretische organische Chemie. 4. Aufl. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie GmbH 1966
- [T] TRZEBIATOWSKI, W.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1969
- [VM] VAUCK, W. R. A., u. H. A. MÜLLER: Grundoperationen der chemischen Verfahrenstechnik. 3. Aufl. Dresden und Leipzig: Verlag von Theodor Steinkopff 1969
- [WNG] WESTERMANN, K., NÄSER, K.-H., u. K.-H. GRUHL: Anorganische Chemie. 7. Aufl. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1969

Sachwörter- und Namenverzeichnis

A

- ABELSON, P. H. 203
 Acetaldehyd 272, 315
 Acetale 326
 Acetessigester 371, 453, 463
 Acetessigestersynthesen 355, 372, 456
 Acetonitril 421
 Acetophenon 316, 357
 Acetylaceton 371
 Acetylen, Alkylierung 269
 Achat 97
 Acridin 469, 470
 Acrolein 315, 318, 468
 –, Grenzstrukturen 264
 Acrylnitril 272, 396
 Acrylsäure 249, 373
 Actinidengruppe 199 ff.
 Actinium 193, 194, 196 ff.
 Acylazide 417
 Acyloin 372
 Acyloinkondensation 372
 Adenin 444
 Adipinsäure 322
 Adipinsäurediäthylester 371
 Äthanolamin 447, 448
 Äther 306 ff.
 –, physikalische Eigenschaften 308
 –, Reaktivität 308
 –, Spektren 308
 –, Übersicht und Nomenklatur 306
 Ätherdarstellung 291, 293, 303, 307 ff.
 Ätherperoxide 309
 Ätherspaltung 308, 309
 Äthinylierung 329, 330
 Äthylbromid 290
 Äthylmercaptan 378
 Alabandin 223
 β -Alanin 427, 451
 ALBERTUS MAGNUS 124
 Albit 49, 80
 Aldehyde 315 ff.
 –, Darstellung 303, 317
 –, physikalische Eigenschaften 323
 –, Reaktivität 296, 325 ff., 330, 354, 355, 430
 –, Spektren 324
 –, Übersicht 315
 Aldehydhydrate 326
 Aldimine 327, 328, 419
 Aldohexosen 335, 343
 Aldolreaktion 329, 330, 331, 396
 Aldopentosen 335, 343
 Aldotetrosen 334
 Alexandrit 60
 Alkalimetalle 45 ff.
 Alkaloide 477 ff.
 Alkane 248 ff.
 –, Darstellung 249, 271, 367
 –, Konformation 250
 –, Nitrierung 252
 –, physikalische Eigenschaften 249
 –, radikalische Substitution 251
 –, Reaktivität 251, 283
 –, Spektren 250
 –, Sulfochlorierung 252
 –, Sulfoxydation 252
 –, Übersicht 248
 –, Vorkommen 248
 Alkene 249, 259 ff.
 –, *cis-trans*-Isomerie 263
 –, Darstellung 260, 271, 312
 –, elektrophile Addition 265
 –, Hydroxylierung 266
 –, physikalische Eigenschaften 262
 –, Polymerisation 267
 –, Reaktivität 265, 283, 296
 –, Spektren 263
 –, Übersicht und Nomenklatur 259
 Alkine 249, 268 ff.
 –, Bindungsverhältnisse 270
 –, Darstellung 268
 –, Darstellung aus Enolphosphaten 269
 –, Darstellung aus Halogenverbindungen 268
 –, Darstellung aus Ketonen 268
 –, Darstellung aus Sulfoniumjodiden 268
 –, elektrophile Addition 271
 –, nucleophile Addition 271
 –, physikalische Eigenschaften 269
 –, Reaktivität 271
 –, Spektren 270
 –, Übersicht und Nomenklatur 268
 Alkoholdehydrogenase 443
 Alkohole 294 ff.
 –, Assoziation 302
 –, physikalische Eigenschaften 300
 –, pK_a -Werte 302
 –, primäre, Darstellung 296, 313, 369, 370
 –, Reaktivität 283, 290
 –, sekundäre, Darstellung 297, 314, 333
 Alkohole, Spektren 301
 –, tertiäre, Darstellung 298, 314
 –, Übersicht 294
 α -Alkoxy-carbonsäuren 374
 Alkylbenzole 279
 Alkylfluoride 284
 Alkylhalogenide 249, 281, 283
 Alkylnitrate 303
 Alkylnitrit 303, 392
 Alkylsulfate 303
 Allen, Bindungsverhältnisse 264
 Allylalkohol 299
 Allylchlorid 282, 284, 291
 Allyl-Kation 264, 289
o-Allylphenol 305
 Altait 150
 Aluminium 80 ff.
 –, metallorganische Verbindungen 83
 –, Verbindungen 81 ff.
 Aluminiumhalogenide 82
 Aluminiumhydride 81
 Aluminiumhydroxide 82
 Aluminiumoxid 81, 82
 Aluminiumsulfat 83
 Alvit 207
 AMADORI-Umlagerung 341
 Amblygonit 46
 Americium 199, 200, 203, 204
 Amethyst 96, 97
 Amidoxime 398
 Amine 328, 409
 Amine 401 ff.
 –, physikalische Eigenschaften 403
 –, primäre, Darstellung 291, 327, 373, 399, 401
 –, Reaktivität 328, 406 ff.
 –, Säure-Base-Gleichgewicht 405
 –, sekundäre, Darstellung 291, 373, 398, 403
 –, Spektren 405
 –, tertiäre 333, 373, 403
 –, Übersicht 389
 α -Amino- β -ketocarbonsäureester 453
 α -Aminonitrile 429, 430
 Aminophenole 306
 3-Aminopropylmercaptan 451
 γ -Aminopyridin 465
 Aminosäureester 383
 Aminosäuren 427 ff.
 –, Übersicht 427
 γ -Aminosäuren, Chromatographie 434
 –, geschützt 437
 –, physikalische Eigenschaften 432

- Aminosäuren, Racematspal-
 tung 432
 –, Reaktionen 435
 –, Säure-Base-Gleichgewicht
 434
 –, Schutzgruppen 438
 –, Spektren 433
 –, Synthesen 374, 428 ff.
 –, Zwitterionen 434
 Aminoxide 388, 399, 408
 Ammoniak 110, 111
 Ammoniumsalze, quartäre 291,
 403
 AMPÈRE, A. M. 153
 Amygdalin 347
 Anatas 205
 Anellierung 273
 Anglesit 104
 Anhydrit 66, 138
 Anilin 280, 293, 418
 –, Mesomerie 280, 405
 Anisol 305, 307
 Anorthit 80
 Anthrachinon-(9.10) 306
 Anthrazit 89
 Antimon 108, 109, 127 ff.
 –, Verbindungen 128 ff.
 Antimonfahlerz 179
 Antimonglanz 128, 131
 Antimonhalogenide 130
 antimonige Säure 130
 Antimonpentoxid 129, 130
 Antimon-Schwefel-Verbindun-
 gen 130, 131
 Antimonsilberblende 128, 178
 Antimontetroxid 129
 Antimontrioxid 129
 Antimonwasserstoff 128, 129
 ANTROPOW, A. v. 34, 37
 Apatit 66, 116
 aqua bidestillata 43
 aqua destillata 43
 Aquamarin 60
 D-Arabinose 335, 340
 Aragonit 66
 Arene 272 ff.
 –, Additionsreaktionen 280
 –, Darstellung 274
 –, nichtbenzoide 273
 –, physikalische Eigenschaften
 275
 –, Reaktivität 278
 –, Spektren 276
 –, Übersicht und Nomenklatur
 272
 –, Zweitsubstitution 274
 Argentit 178
 Argon 166, 167, 168
 Argyrodit 99
 Arine 292
 ARISTOTOTLES 49, 124
 ARNDT-EISTERT-Synthesen 354,
 355, 415
 Aromatizität 278
 Arsen 108, 109, 124 ff.
 –, Organoverbindungen 127,
 312 ff.
 –, Verbindungen 125 ff.
 Arseneisen 124
 Arsenfahlerz 179
 Arsenhalogenide 126, 127
 arsenige Säure 126
 Arsenikalkies 124
 Arsenkies 124, 232
 Arsennickelkies 238
 Arsenolith 124
 Arsenopyrit 232
 Arsenpentoxid 125, 126
 Arsensäure 126
 Arsenschwefelverbindungen 127
 Arsensilberblende 178
 Arsentrioxid 125
 Arsenwasserstoff 125
 Arsine 125, 312
 Arsinoxide 313
 Arsinsäuren 313
 Arsonsäuren 313
 Arylazide 416
 Arylhalogenide 282, 284, 292
 Asbest 63
 Ascharit 75
 Ascorbinsäure (Vitamin C) 344
 Astat 153, 154, 164, 165
 –, Verbindungen 165
 Astrakanit 49, 138
 Atropin 479
 Auripigment 124
 Auroosmirid 240
 Autunit 202
 Azetidin 449
 Azetidion-(2) 449, 436
 Azide 291, 391, 416 ff.
 α -Azidocarbonsäureester 416
 Azine 390, 409, 415
 Aziridin 447
 Azirin 446
 Azlactone 330, 429, 431, 440
 Azobenzol 390, 396, 409, 410,
 418
 α, α' -Azo-bis-butyronitril 411
 Azomethine 327, 328, 390, 406,
 408, 449
 Azoverbindungen 390, 410
 Azoxybenzol 390, 396, 410
 Azulen 273, 276
 Azurit 174
B
 Baddeleyit 207
 BAEYERSche Spannungstheorie
 256
 BALARD, A. J. 160
 BALMER-Serie 43
 Barbitursäure 475
 Barium 59, 60, 70 ff.
 –, Isotope 71
 –, Salze 73
 –, Verbindungen 71 ff.
 Bariumcarbid 73
 Bariumhydrid 71
 Bariumhydroxid 72
 Bariumoxid 72
 Bariumperoxid 72
 Baryt 70, 138
 BASILIUS VALENTINUS 127, 131,
 138
 BECKMANN-Umlagerung 329,
 398
 BECQUEREL, H. 202
 Belonosit 219
 Benzalchlorid 285, 319
 Benzaldehydphenylhydrazon
 342
 Benzidin 409
 Benzil 316
 Benzilsäure 333
 p-Benzochinon 299, 305.
 Benzoesäure 349
 Benzofuran (Cumaron) 459
 Benzoin 331
 Benzol, *MO's* 277
 Benzolsulfonsäure 279, 376
 Benzonitril 357, 391, 414
 Benzotrichlorid 285, 357
 Benzoylchlorid 320, 357
 Benzoylessigester 371
 Benzylalkohol 292, 320, 332
 Benzylchlorid 285, 292
 Benzylcyanid 292
 Benzyl-Kation, Mesomerie-
 stabilisierung 289
 Berggold 181
 Bergkristall 95, 97
 Bergzinn 101
 Berkelium 199, 200, 203, 204
 BERNERT, T. 164
 Beryll 60
 Beryllium 59, 60 ff.
 –, Verbindungen 61, 62
 Berylliumcarbid 62
 Berylliumcarbonat 62
 Berylliumchlorid 62
 Berylliumhydrid 61
 Berylliumhydroxid 62
 Berylliumnitrid 62
 Berylliumoxid 61, 62
 Berylliumsulfat 62
 Berzelianit 148
 BERZELIUS, J. J. 94, 148, 205,
 207, 247
 BESSEMER-Prozeß 231
 BETTENDORFSche Arsenprobe
 126

- Bicyclo-(2.2.1)-7-oxa-hepten-(2)-5,6-dicarbonsäure-anhydrid 456, 457
 Bischofit 63
 Bismit 131
 Bismutan 132
 Bismutin 131
 Bittersalz 138
 Bixbyit 223
 Blättererz 181
 Blättertellur 181
 Blaueisenerz 116
 Blei 88, 89, 104 ff.
 –, Verbindungen 105 ff.
 Blei(II)-carbonat 106
 Blei(IV)-chlorid 107
 Bleiglätte 105
 Bleiglanz 104, 138
 Blei(II)-halogenide 105, 106
 Bleihydroxid 105
 Blei(II)-nitrat 106
 Bleioxide 105
 Blei(II)-sulfat 106, 107
 Blei(IV)-sulfat 107
 Blei(II)-sulfid 106
 Bleiwasserstoff 107
 Blicksilber 179
 BOLTON, W. v. 212, 213
 BONHOEFFER, K. F. 41
 Bor 75 ff.
 –, Verbindungen 77 ff.
 Borane 77, 78
 Borax 75
 Borazit 75
 Borcarbid 79
 Borhalogenide 78
 Borhydride 77, 78
 Borine 78
 Bornit 174
 Bornitrid 79
 Borocalcit 75
 Boronatrocalcit 75
 Borsäure 79, 339
 Borsäureester 76
 Bortrioxid 79
 BOUDOUARD-Gleichgewicht 91
 BOUVEAULT-BLANC-Reduktion 370
 BRACKETT-Serie 43
 Braggit 240
 BRAND, H. 115
 BRANDT, G. 235
 Brauneisenstein 231
 Braunit 223
 Braunkohle 89
 Braunmanganerz 223
 Braunstein 223, 226
 Breithauptit 128
 Brenztraubensäure 375
 Brom 153, 154, 155, 160 ff.
 –, Sauerstoffsäuren 162
 –, Verbindungen 161, 162
 Bromacetaldehyd-glykolacetal 459
 Brombenzol 279, 282
 α -Bromcarbonsäuren 373
 Bromcarnallit 160
 Bromoxide 162
 β -Brompropionsäure 373
 Bromsylvinit 160
 Bromwasserstoff 161
 Brookit 205
 BUNSEN, R. 56, 57
 Buntkupferkies 174
 Butadien, Grenzstrukturen 264
 Butadien-(1.3) 264, 284
 Buten-(2), *cis* 264
 Buten-(2), *trans* 264
 Butin-(2)-diol-(1.4) 272
 α -Butylpyridin 466
 γ -Butyrolactam 436
- C**
 Cadmium 183, 184, 187 ff.
 –, Organoverbindungen 189
 –, Verbindungen 188, 189
 Cadmiumblende 187
 Cadmiumchlorid 189
 Cadmiumhydroxid 188
 Cadmiumoxid 188
 Cadmiumsulfid 188, 189
 Caesium 45, 46, 47, 57 ff.
 –, Verbindungen 58
 Caesiummalaun 58
 Caesiumcarbonat 58
 Caesiumchlorid 58
 Caesiumhydrid 58
 Caesiumhydrogencarbonat 58
 Caesiumhydrogenoxalat 58
 Caesiumhydroxid 58
 Caesiumnitrat 58
 Caesiumoxide 58
 Caesiumsulfat 58
 Calaverit 181
 Calcaroni 138
 Calcit 66
 Calcium 59, 60, 65 ff.
 –, Verbindungen 66 ff.
 Calciumcarbid 68
 Calciumcarbonat 66, 67
 Calciumhalogenide 68
 Calciumhydrid 66
 Calciumhydroxid 67
 Calciumnitrat 68, 69
 Calciumoxid 67
 Calciumperoxid 67
 Calciumphosphate 69
 Calciumsilicate 66
 Calciumsulfat 66, 67, 68
 Californium 199, 200, 203, 204
 CANNIZZARO-Reaktion 332, 375
 ϵ -Caprolactam 436
 Carbanionen 329 ff., 371
 Carbene 415, 417, 420
 Carbide 91 ff.
 –, diamantartige 92
 –, flüchtige, nichtmetallische 92
 –, metallische 93
 –, salzartige 91, 92
 Carbodiimide 426, 440
 Carbonsäureamide 334, 362, 365, 368, 369, 373, 391, 398, 402
 –, Mesomerie 362, 406
 Carbonsäureanhydride 362, 365, 366, 368, 372
 Carbonsäureazide 362, 368, 391, 402
 Carbonsäurechloride 361, 365, 366, 368
 Carbonsäurederivate 365, 367 ff., 391
 –, Darstellung 365 ff.
 –, physikalische Eigenschaften 360
 –, Reaktivität 367 ff.
 –, Übersicht 353, 354
 –, Verseifung 368
 Carbonsäureester 298, 303, 365, 366, 368, 369, 370
 Carbonsäurehydrazide 362, 369, 390, 391
 Carbonsäuren 348 ff.
 –, Assoziation 364
 –, Darstellung 303, 314, 354 ff.
 –, Decarboxylierung 367
 –, Di-, Übersicht 350
 –, Dissoziation 362
 –, induktiver Effekt 363
 –, Mesomerie 362
 –, Mono-, Übersicht 349
 –, physikalische Eigenschaften 358
 –, Protonisierung 365
 –, Spektren 362
 –, substituierte, Übersicht 351
 –, α -ungesättigte 330, 331, 356, 374
 Carbonylverbindungen, Additionsreaktionen 325 ff.
 Carborane 78
 Carboxylat-Anion 369, 370
 Carnallit 53, 56, 57, 63, 156
 Carnotit 74, 202, 210
 CAROSCHE Säure 146
 CASSIUSCHER Goldpurpur 183
 CASTNER-Zelle 49
 CAVENDISH, H. 41, 166
 Cellulose 346
 Cellulose 348
 Cer 196, 197, 198, 199
 Cerit 195
 Ceriterden 198
 Cerussit 104
 Chalkopyrit 138, 174

- Chalkosin 174
 CHAPTAL, J. A. 109
 chemische Elemente, Übersicht 26 ff.
 Chilesalpeter 52, 56, 109
 Chinin 480
 Chinolin 468
 Chinolin-N-oxid 471
 Chinone 305, 406
 Chinoxalin 472
 Chitin 348
 Chloanit 124
 Chloanthit 238
 Chlor 153, 154, 155, 156 ff.
 –, Sauerstoffsäuren 159, 160
 –, Verbindungen 157 ff.
 β -Chloräthylalkohol 447
 β -Chloräthylmercaptan 448
 Chloral 315, 319
 Chloralhydrat 326
 Chlorameisensäureester 369
 Chlorapatit 116
 Chlorbenzol 279
 β -Chlorcarbonsäuren 351, 373, 429
 Chlorcyclohexan 258, 259, 281
 Chloressigsäure 351
 Chlorierung 278, 279
 chlorige Säure 159
 α -Chlorketone 456
 Chlorophyll 474
 Chloroxide 158, 159
 3-Chlorpropylalkohol 281
 3-Chlorpropylaminhydrochlorid 452
 Chlorsäure 159, 160
 Chlorwasserstoff 157, 158
 Chrom 214 ff.
 –, Komplexverbindungen 218, 219
 –, Verbindungen 215 ff.
 Chrom(II)-chlorid 215
 Chrom(III)-chlorid 216
 Chromeisenstein 214
 Chromhalogenide 215, 216, 217
 Chrom(III)-hydroxid 216
 Chromit 214
 Chrom(III)-oxid 215, 216
 Chrom(VI)-oxid 217
 Chromoxide 215, 217
 Chromspinell 82
 Chrom(III)-sulfat 216
 Chrysoberyll 60
 α -Chymotrypsin 443
cis-trans-Isomerie 219, 263
 Clark I und II 313
 Claudetit 124
 CLAUS, C. F. 240
 CLAUS-Verfahren 138
 CLEMMENSEN-Reaktion 327
 Cleveit 167
 Cocain 479
 Coccinit 189
 Cölestin 69, 138
 Coffein 475
 Colemanit 75
 Coloradoit 150, 189
 Columbit 212
 Coniin 478
 CORSON, D. R. 164
 COSTER, D. 209
 COURTOIS, B. 162
 CRANSTON, J. A. 201
 Cristobalit 97, 98
 CRONSTEDT, A. F. 238
 CROOKES, W. 86
 Crookesit 86
 Crotylchlorid 284
 Cumolhydroperoxid 322
 Cuprit 174
 CURIE, M. 73, 152
 CURIE, P. 73, 152
 Curium 199, 200, 203, 204
 CURTIUS-Abbau 402
 Cyanamid 426
 α -Cyanocarbonsäuren 374
 4-Cyanchinolin 470
 Cyanhydrine 329, 330, 340
 Cyansäureester 391, 421, 424
 Cyanursäurechlorid 424
 Cyanwasserstoff 94, 340
 Cycloalkane 252
 –, Darstellung 254
 –, Konformation 256
 –, Nomenklatur 252
 –, physikalische Eigenschaften 254
 –, Übersicht 252
 –, Vorkommen 252
 Cycloalkene 259
 Cyclobutan, Reaktivität 258
 –, Synthese 255
 Cycloheptatriencarbonsäureester 415
 Cyclohexan, Konformation 257
 –, Reaktivität 259, 274
 –, Synthese 256
 Cyclohexanol 297, 323
 Cyclohexanon 316, 323, 325
 Cyclohexanon-2-carbonsäureester 371
 Cyclohexanonoxim 258, 259, 388
 Cyclopentan, Synthese 255
 Cyclopentanon 316, 322
 Cyclopropan, Reaktivität 258
 –, Synthese 254
 Cystin 381
 Cytosin 444

D
 DAVY, H. 49, 53, 63, 65, 69, 70, 75, 156
 DEACON-Prozeß 156
 DEBIERNE, A. 73, 196
 Dehydratisierung von Alkoholen 261
 dehydrierende Cyclisierung 274
 Dehydrierung von Cycloalkanen 274
 Dehydrohalogenierung 261
 Desclozit 210
 Desoxyribonucleinsäure 443
 2-Desoxyribose 339
 Desulfonierung 261
 Detosylierung 261
 Deuterium 42
 Diacylperoxid 367
 Diäthanolamin 448, 472
 Diäthylenglykol 448
 Dialkylsulfate 385, 419
 Diamant 88, 89, 90
 Diastereomerie 338
 Diazirin 413
 Diazoessigester 413, 415
 Diazoketone 354, 355, 415
 Diazomethan 307, 365, 390, 413, 416, 447
 Diazoniumsalze 299, 390, 409
 Diazoverbindungen 390, 411, 412
 –, Reaktivität 414
 1.3-Dibrompropan 258, 449, 451
 Dicarbonsäuren, Dissoziation 364
 Dichloräthylen 285
 N,N-Dichloramine 406
 1.4-Dichlorbuten-(2) 282
 1.2-Dichlorbuten-(3) 282
 β,β' -Dichlordiäthylsulfid 473
 Dichloressigsäure 351, 375
 Dicyclohexylcarbodiimid 440
 DIECKMANN-Kondensation 371
 DIELS-ALDER-Synthese 256, 267, 457
 Diene 267
 1.2-Dihalogenalkane, Konformation 287
 2.4-Dihydroxyacetophenon 421
 o,o'-Dijoddiphensäure 337
 1.3-Diketen 369, 371, 459
 1.4-Diketone 453, 454
 2.3-Dimercaptopropanol 387
 N,N'-Dimethyl-dinitroterephthalsäurediamid 412
 1.1-Dimethyldithiolan 380
 Dimethylsulfoxid 376, 381
 2.4-Dinitrochlorbenzol 293
 2.4-Dinitrophenyl-N,N-dimethyl-ammoniumchlorid 293
 DIOSKURIDES 49, 65, 138
 Dioxoantimon(III)-Säure 130
 2.5-Dioxopiperazin 431, 434, 435, 441, 442
 Dipeptide, geschützt 437

Diphenyl 273, 274, 293
 Diphenylamin 398, 418
 Diphenylcarbinol 297
 Diphenylchlormethan 297
 Diphenyldiazomethan 413
 Diphenylmethan 275
 Diphosphin 117, 118
 Disaccharide, Einteilung 345 ff.
 Disauerstoffdifluorid 156
 Diskrasit 128
 Disulfide 379, 380
 Dithian 448
 Dithiocarbamate 406, 408
 dithionige Säure 146
 Dithionsäure 146
 DÖBEREINER, J. W. 34
 Dolomit 63, 66
 Downs-Zelle 49
 Duraluminium 81
 Dysprosium 196, 197, 198, 199

E

E 605 (Parathion) 310
Eau de Javelle 159
Eau de Labarraque 159
 Edelgase 166 ff.
 –, Verbindungen 168
 Einsteinium 199, 200, 203, 204
 Eisen 230 ff.
 –, Komplexverbindungen 235
 –, Oxide 233
 –, Salze 234
 –, Verbindungen 233 ff.
 Eisenglanz 231
 Eisenglimmer 231
 Eisengruppe 230 ff.
 Eisenhalogenide 233, 234
 Eisenhydroxid 233
 Eisenkies 232
 Eisenspinell 82
 Eisensulfid 138
 Eisentalat 213
 Eisentitanat 232
 Eisenwolframmat 221
 Eisstein 80
 EKEBERG, A. G. 213
 Elektroaffinität 38, 363
 Elektronegativität 38
 elektrophile Substitution 278
 d'ELHUYAR, F. und J. 221
 Eliminierung, bimolekulare 260
 –, *cis* 262
 –, monomolekulare 260
 Emplektit 131
 Enamine 328, 409
 Enantiomere 336
 Enstatit 63
 Enzyme 443
 Ephedrin 477
 Erbium 196, 197, 198, 199
 Erdalkalimetalle 59 ff.

Erdmetalle 75 ff.
 Ergobasin 482
 Erythrin 236
 Esterkondensation 371
 Euklas 60
 Eulytin 131
 Europium 196, 197, 198, 199

F

Fahlerz, dunkles 128
 FAWORSKY-Umlagerung 354, 355
 Feldspat 80, 95
 Fermium 199, 200, 203, 204
 Ferrocen 235
 Ferrochrom 215
 Feuerstein 95, 97
 FINKELSTEIN-Reaktion 291
 Flavon 476
 Fliegenstein 124
 Fluor 153 ff.
 –, Sauerstoffverbindungen 155, 156
 –, Verbindungen 155, 156
 Fluorapatit 116, 154
 Fluorbenzol 284, 414
 Fluorit 154
 Flußspat 154
 Folsäure 475
 Formaldehyd 328
 Formylchlorid 319
 Formylessigester 371
 Formylphenylessigester 371
 Forni 138
 Francium 45, 46, 58
 –, Isotope 58
 –, Verbindungen 58
 Francium-hexachloroplatinat(IV) 58
 Franciumperchlorat 58
 FRASH-Verfahren 138
 FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung 278, 279
 FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung 275, 279, 322
 FRIEDLÄNDER, Chinolinsynthese 469
 Fructofuranose 339
 Fructopyranose 339
 D(–)-Fructose 335
 Furan 454 ff.
 Furanosen 339
 Furfurol 456

G

GABRIEL-Synthese 401, 402, 429
 GADOLIN, J. 194
 Gadolinit 60, 194
 Gadolinium 196, 197, 198, 199
 GAHN, J. G. 223

Galenit 104, 138
 Galenobismutit 131
 Gallium 75, 76, 77, 83 ff.
 –, Verbindungen 84, 85
 Galmei, edler 184
 Garnierit 238
 GATTERMANN-Synthese 319, 320
 GATTERMANN-KOCH-Synthese 319, 320
 GAY-LUSSAC, J. L. 49, 75, 162
 GEBER 49, 75
 Gelbbleierz 104, 219
 Gelbnickelkies 238
 Gentiobiose 345, 346
 geometrische Isomerie 218
 Germanit 99
 Germanium 88, 89, 99 ff.
 –, Verbindungen 100, 101
 Germaniumdioxid 100, 101
 Germaniumhalogenide 100
 Germanium(II)-Verbindungen 101
 Germaniumwasserstoffverbindungen 100
 Gersdorffit 238
 Gesetz der Periodizität 34
 GHIORSO, A. 203
 Gips 66, 138
 Glanzkobalt 124, 236
 Glaserit 49
 GLAUBER, J. R. 51
 Glaubersalz 138
 Glimmer 80, 95
 D-Glucarsäure 341
 D-Gluconsäure 341
 α -D(+) -Glucopyranose 338, 340
 β -D(+) -Glucopyranose 338, 340
 D(–)-Glucosamin 335
 D-Glucose, Reaktivität 341
 D-Glucuronsäure 341
 Glutaconaldehyd 463, 467
 D(+) -Glycerinaldehyd 315, 334, 434
 Glykogen 347
 Glykole 265, 321, 448
 Glykolspaltung 317, 318
 Glyoxylsäure 375
 Gold 173, 174, 181 ff.
 –, Verbindungen 182, 183
 Goldlegierungen 182
 GOLDSCHMIDT, H. 214
 Gold(I)-Verbindungen 182, 183
 Gold(III)-Verbindungen 183
 Graphit 88, 89, 90
 Grauspießglanz 128
 Greenockit 187
 GREGOR, W. 205
 GRIGNARD-Reaktion 313 ff. 321, 354, 355, 377, 378, 382
 Guanidin 427
 Guanin 444

H

Haarkies 238
 Hämatit 231
 Hämin 473
 Hafnium 204, 205, 209 ff.
 –, Isotope 209
 –, Verbindungen 209 ff.
 Hafnium(IV)-carbid 209
 Hafnium(IV)-chlorid 209
 Hafnium(IV)-oxid 209
 HAHN, O. 201, 202
 HALL, A. M. 80
 Haloform-Reaktion 357, 358
 Halogen-carbonsäuren 356, 428
 Halogenkohlenwasserstoffe 281 ff.
 –, Bindungsenergie 288
 –, physikalische Eigenschaften 285
 –, Reaktivität 288, 377, 378
 Halogenphenole 305
 HANTZSCH-Synthese 453, 463
 HARGREAVES-Verfahren 51
 Harnsäure 475
 Harnstoff 369, 407, 425, 447
 Hartmanganerz 223
 HATCHETT 212
 Hauerit 223
 I. Hauptgruppe PSE 45 ff.
 II. Hauptgruppe PSE 59 ff.
 III. Hauptgruppe PSE 75 ff.
 IV. Hauptgruppe PSE 88 ff.
 V. Hauptgruppe PSE 108 ff.
 VI. Hauptgruppe PSE 134 ff.
 VII. Hauptgruppe PSE 153 ff.
 VIII. Hauptgruppe PSE 166 ff.
 Hauptgruppenelemente, Definition 34
 Hausmannit 223
 Heliotrop 97
 Helium 166, 167, 168
 HELL-VOLHARD-ZELINSKY-Reaktion 373
 Heparprobe 140, 179
 HERMANN, K. S. L. 187
 HERODOT 80, 104
 HÉROULT, P.-L. 80
 Hessit 150
 Heterocyclus 445 ff.
 –, 3-Ring-Verbindungen 446
 –, 4-Ring-Verbindungen 449
 –, 5-Ring-Verbindungen 451
 –, 6-Ring-Verbindungen 460
 –, Übersicht, Nomenklatur 445
 Heterogenit 236
 HEVESEY, G. v. 209
 Hexachlorcyclohexan 283
 HILLEBRAND 195
 Himbeerspat 223
 Hippursäure 330, 429, 431

HITTORF, W. 116
 HJELM, P. J. 219
 HOFMANN-Abbau quartärer Ammoniumsalze 261
 HOFMANN-Abbau von Säureamiden 402
 HOFMANN-Produkt 260, 261
 Holmium 196, 197, 198, 199
 HOMBERG, W. 75
 HOMER 138, 178, 181, 184
 Hornblende 95
 Hornsilber 179
 HOUBEN-HOESCH-Synthese 322, 421
 Hübnerit 221
 HÜCKEL-Regel 277
 HUNSDIECKER-Reaktion 283
 Hyazinth 207
 Hybridisierungsgrad 270
 Hydantoin 431
 Hydrargillit 82
 Hydratisomerie 218
 Hydrazin 114
 Hydrazinderivate 389, 390, 409
 Hydrazobenzol 389, 396, 409
 Hydrazone 327, 328, 413
 Hydride 42, 43
 –, leichtflüchtige 42
 –, metallartige 43
 –, salzartige 42
 Hydridokomplexe 43
 Hydridübertragungsreaktion 332
 Hydrochinon 272, 295
 Hydronalium 81
 Hydroxamsäuren 369, 398, 402
 p-Hydroxyazobenzol 416
 Hydroxycarbonsäuren 374
 Hydroxylamin 115, 408
 Hydroxylaminderivate 314, 388, 398
 Hydroxylapatit 116
 β -Hydroxypropionsäureamid 451
 hypochlorige Säure 159

I

Ilmenit 205, 232
 Imidazol 459, 461
 indischer Salpeter 56, 109
 Indium 75, 76, 77, 85 ff.
 –, Verbindungen 85, 86
 Indol 458
 Insulin 443
 Interhalogenverbindungen 165
 Ionisationsisomerie 218
 Ionisierungsspannung 38
 Iridium 230, 231, 240 ff.
 Iridosmium 240
 IR-Spektren 247
 Isatin 469

Islandspat 66
 Isochinolin 469
 Isocyan säureester 391, 399, 406, 407, 423, 424
 isoelektrischer Punkt 434
 Isomerie 218, 219
 Isonitrile 420
 –, Reaktivität 419, 421
 –, Übersicht 391
 Isonitrosomalonester 397, 430
 Isothiazol 460
 Isopropylbromid 290
 Isothiocyan säureester (Senföle) 420, 425

J

Jalpait 179
 JAMES, R. A. 203
 Jaspis 97
 Jod 153, 154, 155, 162 ff.
 –, Sauerstoffsäuren 164
 –, Verbindungen 163, 164
 α -Jodcarbonsäuren 374, 452
 Jodoxide 163, 164
 Jodwasserstoff 157

K

Kainit 53, 63, 136
 Kalichrom(III)-sulfat 217
 Kalifeldspat 53, 80
 Kaliglimmer 80
 Kalisalpeter 56, 109
 Kalium 45, 46, 47, 53 ff.
 –, Verbindungen 54 ff.
 Kaliumcarbonat 55
 Kaliumcyanid 94
 Kaliumdioxid 54
 Kaliumhalogenide 55
 Kaliumhydrogencarbonat 56
 Kaliumhydroxid 54
 Kaliumhyperoxid 54
 Kaliumnitrat 56, 109
 Kaliumnitrit 56
 Kaliumoxid 54
 Kaliumozonid 54
 Kaliumperoxid 54
 Kaliumsulfat 55
 Kalk 66
 Kalkfeldspat 80
 Kalomel 189
 KARLIK, B. 164
 Karneol 97
 Kassiterit 102
 KENNEDY, J. W. 203
 Kernit 75
 Ketale 327
 Ketene 355, 365
 α -Ketocarbonsäuren 375
 Ketone 279, 314, 315 ff.
 Ketone, aromatische 322

Ketone, physikalische Eigenschaften 324
 –, Reaktivität 268, 297, 325 ff.
 –, Spektren 324
 –, Übersicht 316
 Ketonspaltung 321, 322
 β -Ketosäureester 321, 322, 369, 371
 Kieselgalmei 184
 Kieselsäure 98, 99
 Kieselzinkerz 184
 Kieserit 63, 138
 KIRCHHOFF, G. 56, 57
 KJELDAHL-Bestimmung 110
 KLAPROTH, M. H. 150, 202, 205, 207
 Kleveit 202
 Knallgas 42
 KNOEVENAGEL-Reaktion 330, 332, 356
 Kobalt 230, 231, 235 ff.
 –, Verbindungen 236 ff.
 Kobaltblüte 236
 Kobaltglanz 124, 236
 Kobaltin 124, 236
 Kobaltkies 236
 Kobalt(II)-Verbindungen 236, 237
 Kobalt(III)-Verbindungen 237
 Königswasser 114, 182
 Kohlendioxid 91
 Kohlendisulfid 93
 Kohlenhydrate 334 ff.
 –, physikalische Eigenschaften 336
 –, Vorkommen 336
 Kohlenmonoxid 90, 91
 Kohlenstoff 88 ff.
 –, Verbindungen 90 ff.
 Kohlenstoffdisulfid 93
 Kohlenstoffhalogenide 92, 93
 KOLBE-Synthese 249, 291, 367
 Koordinationsisomerie 218
 KORNBLUM-Regel 392
 Korund 80
 Kreide 66
 Krennerit 181
 Krokoit 104, 214
 Kryolith 49, 80, 154
 Kryolithionit 46
 Krypton 166, 167, 168
 Kupfer 173 ff.
 –, Verbindungen 176 ff.
 Kupfer(II)-acetat 178
 Kupfer(II)-carbonat 178
 Kupfer(I)-chlorid 176
 Kupfer(II)-chlorid 178
 Kupfer(I)-cyanid 176, 177
 Kupferglanz 174
 Kupfer(II)-hydroxid 177
 Kupfer(I)-jodid 176
 Kupferkies 138, 174

Kupferlasur 174
 Kupferlegierungen 175
 Kupfer(II)-nitrat 178
 Kupfer(I)-oxid 176
 Kupfer(II)-oxid 177
 Kupfersilberglanz 179
 Kupfer(II)-sulfat 177, 178
 Kupfer(II)-sulfid 177
 Kupfer(III)-Verbindungen 178
 Kupferwismutglanz 131
 Kupplungsreaktion 416
 Kurzperiodensystem 34, 35

L

Lactide 374
 γ -Lactone 374
 Lactose 346
 Langbeinit 138
 LANGMUIR, I. 41
 Langperiodensystem 34, 36
 Lanthan 193, 194, 195 ff.
 Lanthanidengruppe 196 ff.
 LARSH, A. E. 203
 LASSAIGNE-Probe 110
 LATIMER, R. M. 203
 Laurit 240
 Lautal 80
 LAVOISIER, A. L. 41, 109, 115, 135
 Lawrencium 199, 200, 201, 203, 204
 LEBLANC, N. 50
 LECOQ DE BOISBAUDRAN 83
 Lepidolith 46, 56, 57, 80
 Leuzit 53, 80
 Levingstonit 189
 LIEBIG, J. v. 53
 Limonit 231
 LINDE, K. v. 166
 Linneit 236
 LIPOWITZsches Metall 132, 188
 Lithionglimmer 80
 Lithium 45 ff.
 –, Verbindungen 47 ff.
 Lithiumhalogenide 48
 Lithiumhydrid 47
 Lithiumhydroxid 48
 Lithiumoxid 47, 48
 LOCKYER, J. N. 166
 Lorandit 86
 LOSSEN-Abbau 399, 402
 Lutetium 196, 197, 198, 199
 LYMAN-Serie 43

M

Magnalium 81
 Magnesit 63
 Magnesium 59, 60, 63 ff.
 –, Organoverbindungen 313 ff.
 –, Verbindungen 64 ff.

Magnesiumcarbid 65
 Magnesiumcarbonat 65
 Magnesiumhalogenide 64, 65
 Magnesiumhydrid 64
 Magnesiumhydroxid 64
 Magnesiumnitrid 65
 Magnesiumoxid 64
 Magnesiumsulfat 65
 Magneteisenstein 231
 Magnetit 231
 Magnetkies 232
 Malachit 174
 Malonestersynthesen 354, 355, 372, 430
 Maltose 345, 346
 Mangan 223 ff.
 –, Verbindungen 224 ff.
 Manganate(VI) 227
 Manganate(VII) 227, 228
 Manganblende 223
 Mangan(II)-chlorid 225
 Mangan(II)-hydroxid 224, 225
 Manganit 223
 Mangankies 223
 Manganosit 223
 Mangan(II)-oxid 224
 Mangan(II, III)-oxid 226
 Mangan(III)-oxid 226
 Mangan(IV)-oxid 226, 227
 Mangan(VII)-oxid 227
 Manganspat 223
 Mangan(II)-sulfat 225
 Mangan(II)-sulfid 226
 Mangan(V)-Verbindungen 227
 Manganwolframat 221
 D-Mannit 342
 D-Mannopyranose 340
 Margarit 80
 MARKOWNIKOW-Regel 266
 Marmor 66
 MARSHsche Probe 125
 MCKENZIE, K. R. 164
 McMILLAN, E. M. 203
 Meerschäum 63
 MEERWEIN-PONNDORF-Reduktion 298
 MEITNER, L. 201, 202
 MENDELEJEV, D. 34, 99, 193
 Mendelevium 199, 200, 201, 203, 204
 MENES 178, 181
 Mennige 105
 Mercaptane 291, 376, 377 ff., 382, 425
 –, physikalische Eigenschaften 378
 –, Spektren 379
 β -Mercaptoäthanol 448
 β -Mercaptoäthylphenyläther 448
 α -Mercaptocarbonsäuren 374
 Mesoweinsäure 337

Mesoxalsäure 326, 375
 Methan, Chlorierung 251, 284
 Methylazid 416, 417
 Methylenblau 473
 α -D-0-Methylglucosid 342
 Mezcalin 478
 MICHAEL-Addition 396
 Millerit 238
 MILLONSCHE Base 192
 MOISSAN, H. 153
 Molybdän 214, 215, 219 ff.
 –, Verbindungen 220 ff.
 Molybdänbleispat 219
 Molybdänglanz 219
 Molybdänit 219
 Molybdänocker 219
 Molybdit 219
 Monazit 167, 195, 198, 199
 Monosaccharide 334 ff.
 Monosauerstoff 136
 Monowasserstoff 41
 MORGAN, L. O. 203
 Morphin 481
 Morpholin 472
 MÖSSLER, C. G. 195
 MÜLLER VON REICHENSTEIN 150
 Muskovit 53, 80
 Mutarotation 338, 339

N

Nagyagit 181
 α -Naphthalinsulfonsäure 383
 Naphthochinon 306
 Natrium 45, 46, 47, 49 ff.
 –, Verbindungen 49 ff.
 Natriumalkoholat 303
 Natriumcarbonat 50, 51
 Natriumhalogenide 51
 Natriumhydrogencarbonat 52
 Natriumhydroxid 50
 Natriumhyperoxid 50
 Natriumjodat 163
 Natriumnitrat 52, 56, 109
 Natriumnitrit 52
 Natriumoxide 49, 50
 Natriumperoxid 50
 Natriumphenolat 305
 Natriumphosphate 52, 53
 Natriumsulfat 51
 Natrocalcit 66
 Natronfeldspat 49, 80
 Natronorthoklas 53
 Natronsalpeter 52, 56, 109
 Naumannit 148
 I. Nebengruppe PSE 173 ff.
 II. Nebengruppe PSE 183 ff.
 III. Nebengruppe PSE 193 ff.
 IV. Nebengruppe PSE 204 ff.
 V. Nebengruppe PSE 210 ff.
 VI. Nebengruppe PSE 214 ff.
 VII. Nebengruppe PSE 223 ff.

VIII. Nebengruppe PSE 230 ff.
 Nebengruppenelemente, Definition und Überblick 34, 169 ff.
 Neodym 196, 197, 198, 199
 Neon 166, 167, 168
 Nephelin 80
 Neptunium 199, 200, 201, 203, 204
 NESSLERS Reagens 192
 NEWMAN-Projektion 250
 Nickel 230, 231, 238 ff.
 –, Isotope 238
 –, Verbindungen 239 ff.
 Nickelblende 238
 Nickel(II)-chlorid 239
 Nickel(II)-cyanid 240
 Nickel(II)-hydroxid 239
 Nickelin 124, 238
 Nickel(II)-oxid 239
 Nickel(II)-sulfat 239, 240
 Nickel(II)-sulfid 239
 Nicotin 478
 Nicotinsäure 349, 464
 Nicotinsäureamid-adenin-nucleotid (NAD) 443
 NILSON, L. F. 193
 Ninhydrin 326, 435
 Niob 210, 211, 212 ff.
 Niobit 212
 Nitramine 401
 Nitrene 402, 418
 Nitride 112 ff.
 –, diamantartige 112
 –, flüchtige 112
 –, metallische 112
 –, salzartige 112
 Nitrierung 278, 279, 393
 Nitriole 291, 318, 354, 355, 391, 398, 402, 418 ff., 421
 Nitroalkane 252, 291, 392, 396
 Nitroaromaten 279, 393
 Nitrobenzol 279, 280, 387, 395
 α -Nitrocarbonsäuren 374, 392
 Nitroglycerin 304, 388
 Nitrolsäuren 396
 Nitromethan 387 392
 Nitro-nitrito-Isomerie 218
 Nitronsäuren 395
 Nitrophenole 302, 395
 –, Acidität 302, 395
 p-Nitrophenyl-sulfonylamino-säureester, C/NPS-Aminosäuren 383
 Nitrosamine 400, 409
 Nitrosierung 399
 Nitrosobenzol 388, 395
 p-Nitroso-N,N-dimethyl-anilin 399, 400, 403
 Nitrosohydroxylamine 401
 N-Nitrosomethylharbstoff 400, 412

α -Nitroso- β -naphthol, Chelate 400
 Nitroso-Oxim-Tautomerie 397
 p-Nitrosophenol 399, 400, 403
 Nitrosoverbindungen 314, 388, 399
 ω -Nitrostyrol 396
 Nitroverbindungen 392 ff.
 –, Dipolmomente 395
 –, Mesomerie 395
 –, physikalische Eigenschaften 394
 –, Reaktivität 395
 –, Reduktion 395, 396
 –, Spektren 394
 –, Übersicht 387
 NMR-Spektren 248
 Nobelium 199, 200, 201, 203, 204
 NODDACK, W. 229
 Norcaradiencarbonsäureester 415
 NORTON 195
 Nucleinsäuren 444
 nucleophile Substitution 289
 nucleophile Substitution an aromatischen Systemen 292

O

OERSTEDT, H. Ch. 80
 Oligosaccharide 345
 Olivin 63
 Onyx 97
 optische Aktivität 336
 optische Isomerie 219, 336
 Orthoklas 53, 80
 Orthowasserstoff 42
 Osazone 340, 341, 390
 Osmiationen 244
 Osmiridium 240
 Osmium 230, 231, 240, 241, 242, 243, 244
 Osone 342
 OSTWALD-Verfahren 111
 Otavit 187
 Oxalesigester 371
 Oxalylchlorid 357
 Oxaziran 449
 Oxazol 459, 462
 Oxetan 452
 2-Oxetanon 452
 Oxime, Darstellung 327, 328, 329, 397
 –, Reaktivität 398, 402, 419, 446
 –, Übersicht 388, 397
 Oximinocarbonsäuren 429, 431
 Oxirane 266, 307, 314, 415, 447
 Oxoniumsalze 308

Oxosynthese (Hydroformylierung) 317, 318

Ozon 137, 265

Ozonide 265, 317, 318

P

Palladium 230, 231, 240, 241, 242, 243, 244

Pandermitt 75

Papaverin 481

PARACELSUS, T. 124

Parawasserstoff 43

PARKES-Verfahren 179

PASCHEN-Serie 43

PASSERINI-Reaktion 421

Paterait 219

Patronit 210

PATTINSON-Verfahren 179

Pechblende 202

Pelargonidinchlorid 477

Penicilline 452

Pentaacetyl- α -D-Glucose 343

Pentaerythrit 332

Pentamethyl- α -D-Glucose 343

Pentaphenylphosphor 311

Pentlandit 238

Peptide 436ff.

-, cyclische 437

-, lineare 436

-, Struktur 441

Peptidsynthese, an polymeren Trägern 441

-, mit Carbodiimiden 440

-, Schema 437

-, über gemischte Anhydride 440

-, über Säureazide 440

Perborate 79

Perchlorsäure 160

PEREY, M. 58

Perhydrol 45

Periodensystem 34ff.

PERKIN-Synthese 330, 331, 356

Perowskit 205

Peroxodischwefelsäure 145, 146

Peroxomonoschwefelsäure 146

PERRIER, C. 228

Persäuren 265

Petalit 46

Petzit 181

PFUND-Serie 43

Phenakit 60

Phenolat-Anion, Mesomeriestabilisierung 305

Phenole, einwertige 293, 299, 322, 393

-, physikalische Eigenschaften 300

-, pK_a -Werte 302

-, Spektren 301

-, Übersicht 295

Phenole, zweiwertige 299

Phenolsulfonsäuren 393

β -Phenyläthylalkohol 314

Phenyläthylamin 469

Phenylarsonsäure 414

Phenylazid 391, 416, 418

Phenylcyanat 391, 423

Phenyldiazoniumsalze 284, 414, 416

Phenylglyoxylsäurechlorid 357

Phenylhydrazin 340, 341, 389, 410

Phenylhydroxylamin 388, 395, 398

γ -Phenylpropanol 451

Phosgen 369, 407

Phosphide 118ff.

-, flüchtige 118

-, metallische 118

-, salzartige 118

Phosphin 117, 118

Phosphinalkylene 309

Phosphine, Darstellung 310

-, Oxydation 311

-, Reaktivität 311

-, Übersicht 309

Phosphinoxide 311

Phosphinsäuren 310, 311

Phosphonsäuren 310, 311

Phosphor 108, 109, 115ff.

-, hellroter 116

-, Modifikationen 116, 117

-, roter 116, 117

-, schwarzer 116

-, Verbindungen 117ff.

-, violetter 116

-, Wasserstoffverbindungen 117, 118

-, weißer 116, 117

Phosphorhalogenverbindungen 122, 123

Phosphorit 116

Phosphoroxide 118, 119

Phosphorsäuren 119ff.

Phthalimidkalium 401, 428

N-Phthalyl- α -aminosäuren 428, 429

Pikrinsäure 302, 393

Pinakolumlagerung 321

Piperidin 466

Piperin 479

Platin 230, 231, 240, 241

Platinarsenid 240

Platiniridium 240

Platinmetalle 230, 231, 240, 241

-, Chloride 243, 244

-, Isotope 241

-, Oxide 242, 243

-, Verbindungen 242ff.

PLINIUS 49

Plutonium 199, 200, 201, 203, 204

polare Kovalenz 288

Polluzit 57

Polonium 134, 135, 152ff.

-, Isotope 152

-, Verbindungen 152

Polyhalit 138

Polysaccharide 334, 347ff.

Polythionsäuren 147

Porphin 473

Powellit 219

Praseodym 196, 197, 198, 199

PRIESTLEY, J. 109, 135

PRILESCHAJEW-Reaktion 265, 266

Promethium 196, 197, 198, 199

Propargylalkohol 299

Propen 184

N-Propylsulfat 258

Protactinium 199, 200, 201

-, Isotope 201

Proteine 442

Protonisierung von Alkoholen 303, 304

Proustite 178

Pseudonitrole 397

Pteridin 474

Purin 472, 474

Pyranosen 338

Pyrgaryrit 178

Pyrazin 471

Pyrazol 459, 461

Δ^1 - bzw. Δ^2 -Pyrazoline 415, 461

Pyridazin 471

Pyridin 463

-, Additionsreaktionen 466

-, physikalische Eigenschaften 464

-, S_E -Reaktionen 465

-, S_N -Reaktionen 465

Pyridin-N-oxid 465

α -Pyridon 464, 466

Pyrimidin 471

Pyrit 138, 232

-, magnetischer 232

Pyrochlor 212

Pyrolusit 223

Δ -Pyron 467

γ -Pyron 467

Pyrrhotin 232

Pyrrrol 453ff.

Pyrrrolidin 454

Pyrrrolin 454

Pyryliumsalze 467

Q

Quarz 95, 97, 98

Quecksilber 183, 184, 185, 189ff.

-, Organoverbindungen 192

-, Verbindungen 190ff.

Quecksilber(I)-chlorid 190

Quecksilber(II)-halogenide 191, 192
 Quecksilberhornerz 189
 Quecksilber(I)-nitrat 191
 Quecksilber(II)-nitrat 192
 Quecksilber(II)-oxid 191
 Quecksilber(II)-sulfat 192
 Quecksilber(II)-sulfid 191

R

Racematspaltung 338
 Radium 59, 60, 61, 73ff.
 –, Isotope 74
 –, Verbindungen 74
 Radon 166, 167, 168
 RAMSAY, W. 166
 Rauchquarz 97
 Rauschgelb 124
 Rauschrot 124
 RAYLEIGH, R. 166
 Realgar 124
 REFORMATZKI-Synthese 356
 REICH, F. 85
 REIMER-TIEMANN-Synthese 305, 320
 Reinigungsmethoden chemischer Verbindungen 247
 Reinit 221
 Rhenium 223, 224, 225, 229ff.
 –, Verbindungen 229, 230
 Rhodanin 431
 Rhodium 230, 231, 240, 241, 242, 243, 244
 Rhodochrosit 223
 Ribonuclease 443
 Ribonucleinsäure 443
 D-Ribose 335, 339
 RICHTER, Th. 85
 Röstreaktionsverfahren 104, 174
 Röstreduktionsverfahren 104
 Rötel 231
 Roscoelit 210
 ROSE, V. 212
 ROSENMUND-Reduktion 317
 ROSESCHES Metall 132
 Rotbleierz 104, 214
 Roteisenstein 231
 Rotgültigerz, dunkles 128, 178
 Rotgültigerz, lichtetes 178
 Rotkupfererz 174
 Rotnickelkies 124, 238
 Rotzinkerz 184
 Rubidium 45, 46, 47, 56ff.
 –, Verbindungen 57ff.
 Rubidiumcarbonat 57
 Rubidiumdichromat 57
 Rubidiumhexachloroplatinat(IV) 57
 Rubidiumhydroxid 57
 Rubidiumoxide 57

Rubidiumperchlorat 57
 Rubidiumsulfat 57
 Rubin 80
 RUFF-Abbau 344
 Ruthenium 230, 231, 240, 241, 242, 243, 244
 RUTHERFORD, E. 166
 Rutil 205

S

Saccharin 384
 Saccharose 345
 Salicylaldehyd 305
 Salicylalkohol 305
 Salpetersäure 113, 114
 salpetrige Säure 115
 Samarium 196, 197, 198, 199
 Samarskit 194
 Sand 95, 98
 SANDMEYER-Reaktion 284, 357
 Saphir 80
 Sarin 310
 Sauerstoff 134ff.
 –, Verbindungen 137
 Sauerstoffdifluorid 155, 156
 SAYZEW-Produkt 260, 261
 Scandium 193, 194, 195
 Scheelbleierz 104, 221
 SCHEELE, K. W. 70, 109, 115, 135, 156, 219, 221, 223
 Scheelit 221
 Scheelspat 221
 SCHENCK, R. 116
 Scherbenkobalt 124
 SCHLENK-Gleichgewicht 313
 Schönit 63
 Schrifterz 181
 Schwarzerz 128
 Schwefel 134, 135, 138ff.
 –, Modifikationen 139
 –, Oxide 141, 142
 –, Säurehalogenide 147, 148
 –, Sauerstoffsäuren 142ff.
 –, Verbindungen 140f., 376f.
 Schwefeldioxid 141
 Schwefelhalogenide 147, 148
 Schwefelkies 232
 Schwefelkohlenstoff 93, 377, 387, 408
 Schwefelsäure 143ff.
 Schwefeltrioxid 141, 142
 Schwefelwasserstoff 140
 schweflige Säure 143
 Schwerspat 70, 138
 Scopolamin 479
 SEABORG, G. T. 203
 SEFSTRÖM, N. G. 210
 SEGRÉ, E. 164, 228
 Seifengold 181
 Seifenzinn 101
 Selen 134, 135, 148ff.

Selen, Modifikationen 149
 –, Verbindungen 149ff.
 Selendioxid 149, 150
 selenige Säure 149, 150
 Selensäure 150
 Selentrioxid 150
 Selenwasserstoff 149
 Semicarbazid 327, 427
 Semicarbazone 327, 328, 390
 Semichinone 305
 Serpentin 63
 Siderit 232
 SIEMENS-MARTIN-Verfahren 231
 SIEMENS-Ozonisator 137
 SIKKELAND, T. 203
 Silane 95, 96
 Silber 173, 174, 175, 178ff.
 –, Verbindungen 180ff.
 Silberantimonglanz 179
 Silberglanz 178
 Silber(I)-halogenide 180, 181
 Silber(I)-nitrat 180
 Silber(I)-oxid 180
 Silber(I)-sulfid 180
 Silber(II)-Verbindungen 181
 Silberwismutglanz 131
 Silicate 98, 99
 Silicium 88, 89, 94ff.
 –, Verbindungen 95ff.
 Siliciumdioxid 97, 98
 Siliciumhalogenverbindungen 96
 Siliciumwasserstoffverbindungen 95, 96
 Siliconverbindungen 96
 Siloxanverbindungen 96
 Silum 81
 Skleron 81
 SKRAUP-Synthese 468
 Smaltin 124, 236
 Smaragd 60
 Smithsonit 184
 SODDY, F. 166, 201
 SOLVAY, E. 50
 SOLVAY-Verfahren 50, 111
 SOMMELETT-Reaktion 320, 321
 D-Sorbit 342, 344
 Spateisenstein 232
 Speiskobalt 124, 236
 Sperrylyth 240
 Sphalerit 184
 Spnen 205
 Spinelle 82
 Spodumen 46
 Sprödglasserz 179
 Sprödglimmer 80
 Stärke 347
 Stainierit 236
 Stannan 102
 Steinkohle 89
 Steinsalz 49, 156
 Stephanit 179
 Stereoisomerie 218, 336

Stibin 128, 129
 Stickstoff 108, 109ff.
 –, Oxide 113
 –, Verbindungen 110f., 387f.
 Stickstoffwasserstoffsäure 115
 Stolzit 104, 221
 STRASSMANN, F. 202
 STRECKER-Synthese 429, 430
 STREET, K. 203
 STROMEYER, F. 187
 Stromeyerit 179
 Strontianit 69
 Strontium 59, 60, 61, 69ff.
 –, Verbindungen 70
 Strukturisomerie 218
 Substituenten, 1. und 2. Ordnung 279, 280
 Succinaldehyd 480
 Sulfate 138
 Sulfensäurederivate 381
 Sulfensäuren 376, 379, 381
 Sulfide 138, 376, 380
 Sulfinsäuren 314, 376, 379, 381, 382
 Sulfone 376, 381, 383
 Sulfonierung 278, 279
 Sulfoniumsalze 381
 Sulfonsäureamide, Sulfonamide 384, 406, 407
 Sulfonsäurechloride 377, 382, 384
 Sulfonsäureester 384
 Sulfonsäuren 299, 376, 379, 381, 382, 419
 Sulfoxide 376, 381
 Sulfoxylsäure 146
 Sylvanit 150, 181
 Sylvin 53, 156
 Sylvinit 53

T

TACKE, I. 229
 Talk 63
 Tantal 210, 211, 213ff.
 Tantalit 213
 Tartronsäure 375
 Technetium 223, 224, 225, 228ff.
 –, Isotope 228
 Tellur 134, 135, 150ff.
 –, Verbindungen 151ff.
 Tellurbismutit 150
 Tellurdioxid 151
 tellurige Säure 151
 Tellursäure 151, 152
 Tellurtrioxid 151, 152
 Tellurwasserstoff 151
 Tellurwismut 131
 TENNANT, S. 240
 Terbium 196, 197, 198, 199
 tertiäres Butylbromid 290

Tetrachloräthan 285
 Tetradymit 131, 150
 Tetrahydrofuran 307, 456
 Tetrahydrothiophen 458
 Tetramethylsilan 248
 Tetrasauerstoffdifluorid 156
 Thalenit 194
 Thallium 75, 76, 77, 86ff.
 –, Verbindungen 87ff.
 THÉNARD, L. J. 49, 75
 THEOPHRAST 124, 189
 Thiamin, Vitamin B₁ 443
 Thiazol 460, 462
 Thietan 451
 Thietansulfon 451
 Thiiran 448
 Thioäther 291, 379
 Thioaldehyde 377, 385
 Thiocarbonsäureester 379
 Thiocarbonsäuren 377, 385
 Thiocyansäureester 423, 425
 Thioformamid 377
 Thioglykol 380, 448
 Thioharnstoff 377, 386, 387, 408
 Thiohydantoin 431
 Thioketale 327, 379, 380
 Thiokohlensäuren 387
 Thiomorpholin 473
 Thiophen 377, 457
 Thiophenol 376, 378
 Thiophosphorsäureester 310
 Thioschwefelsäure 144, 145
 Thiosemicarbazid 386
 THOMAS-GILCHRIST-Verfahren 231
 THOMPSON, S. G. 203
 Thorianit 167, 199
 Thorit 199
 Thorium 199ff.
 –, Isotope 200
 THORPE-Reaktion 421
 Thortveitit 193
 Thulium 196, 197, 198, 199
 Thymin 444
 Tiemannit 148, 189
 TISCHTSCHENKO-Reaktion 333
 Titan 204ff.
 –, Isotope 205
 –, Verbindungen 206ff.
 Titandioxid 205, 206
 Titaneisen 205
 Titanhalogenide 206, 207
 Titanit 205
 Titanoxide 206
 Tobernit 202
 p-Tolylaldehyd 321
 Torf 89
 Transurane 199, 200, 201, 203, 204
 TRAVERS, M. W. 166
 Triäthanolamin 448
 Triazine 328

Trichloräthylen 285
 Tridymit 97, 98
 Trimethylaminoxid-methojodid 399
 Triphenylphosphin 310
 Triphylin 46
 Trisaccharide 347
 Trisauerstoff 137
 Trisauerstoffdifluorid 156
 Tritium 42
 Truxillsäure 255
 Truxinsäure 255
 TSCHITSCHIBABIN-Reaktion 465, 470
 Tungstein 221
 Tungstt 221
 Turmaline 75

U

Übergangselemente, Definition 34
 UGI-Reaktion 421
 Ullmannit 128
 ULLMANN-Reaktion 274, 293
 Uran 199, 200, 201, 202ff.
 –, natürliche Isotope 202
 Uraninit 202
 Uranpechblende 202
 Uranpechblendenerz 74, 202
 Uranpecherz 202
 Uranvanadat 202
 Urethane 408, 424
 UV/Vis-Spektren 247

V

δ-Valerolactam 436
 Vanadate 212
 Vanadin 210ff.
 –, Oxide 211
 –, Verbindungen 211ff.
 Vanadinglimmer 210
 Vanadinit 210
 VAUQUELIN, L. N. 60, 214
 VILSMEIER-Reaktion 319, 320
 Vinylacetat 272
 Vinylacetylen 272
 Vinyläther 272
 Vinylchlorid 282, 283
 Vivianit 116

W

WAHL, A. C. 203
 Waschgold 181
 Wasser 43ff.
 –, halbschweres 44
 –, schweres 44
 –, ultrareines 43
 Wasserstoff 40ff.
 –, atomarer 41

- Wasserstoffperoxid 44, 45
 WATSON, R. 240
 Wavellit 116
 L(+)-Weinsäure 337, 353, 375, 432
 WEINTRAUB, E. 75
 Weißbleierz 104
 Weißnickelkies 124, 238
 Weißspießglanz 128
 WELDON-Verfahren 156
 WERMANN-Abbau 343
 WESTONSches Normalelement 188
 Willemit 184
 WILLGERODT-KINDLER-Reaktion 334
 WILLIAMSON-Synthese 307
 WINKLER, C. 99
 Wismut 108, 109, 131 ff.
 –, Verbindungen 132 ff.
 Wismutglanz 131
 Wismuthalogenide 133
 Wismuthydroxid 132
 Wismutocker 131
 Wismutoxid 131, 132
 Wismutsulfid 131, 133
 Wismut(V)-Verbindungen 133
 Wismutwasserstoff 132
 WITHERING 70
 Witherit 70
 WITTIG-Reaktion 261, 312
 WÖHLER, F. 80, 194, 247
 WÖHLER, Harnstoffsynthese 247
 WOHL-HOCKETT-Abbau 343
 WOLFF-KISHNER-Reduktion 328
 Wolfram 214, 215, 221 ff.
 –, Verbindungen 222
 Wolframit 221
 Wolframocker 221
 WOLLASTON, W. H. 240
 WOOD, Ch. 41
 Woodsches Metall 132, 188
 Wulferit 104, 219
 WURTZ-FITTIG-Synthese 249, 274, 291
 Wurtzit 184
- X**
- Xanthogenate 262, 377, 387
 Xenon 166, 167, 168
 Xenotim 194
- Y**
- Ylide 261, 312
 Yohimbin 481
 Ytterbit 194
 Ytterbium 196, 197, 198, 199
 Yttererden 198
 Ytterspat 194
 Yttrium 193, 194, 195
- Z**
- Zeunerit 202
 ZIEGLER-Katalysatoren 83
 Zimtsäure 356
 Zink 183 ff.
 –, Organoverbindungen 187
 –, Verbindungen 185 ff.
 Zinkblende 138, 184
 Zinkcyanid 187
 Zinkhalogenide 186
 Zinkhydroxid 186
 Zinkoxid 185
 Zinkspat 184
 Zinkspinel 82
 Zinksulfat 187
 Zinksulfid 186
 Zinn 88, 89, 101 ff.
 –, Verbindungen 102 ff.
 Zinn(II)-chlorid 103
 Zinn(IV)-chlorid 103
 Zinn(II)-hydroxid 103
 Zinnkies 101
 Zinnober 189
 Zinn(IV)-oxid 102
 Zinnsäure 102
 Zinnstein 101, 102
 Zinn(II)-sulfid 103
 Zinn(IV)-sulfid 103
 Zinnwasserstoff 102
 Zirkon 207
 Zirkonerde 207
 Zirkonium 204, 205, 207 ff.
 –, Verbindungen 208
 Zirkonium(IV)-chlorid 208
 Zirkonium(IV)-oxid 208

