

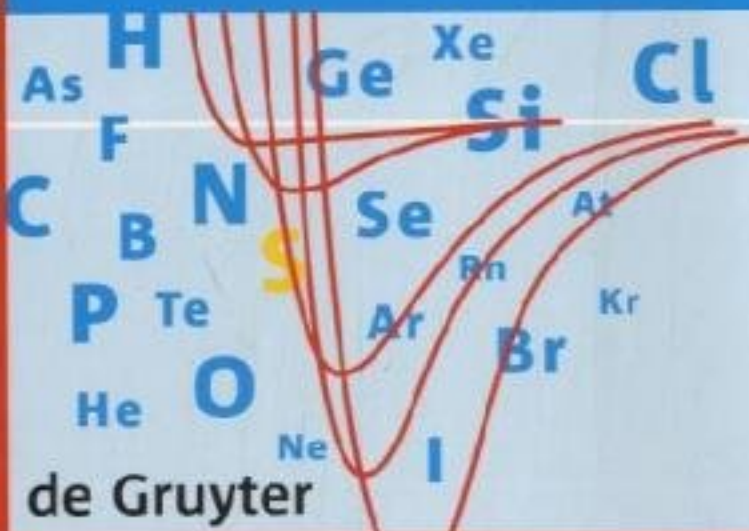
Ralf Steudel

Chemie der Nichtmetalle

Von Struktur und Bindung
zur Anwendung

Unter Mitwirkung von
Ingo Krossing und Yana Steudel

3. Auflage



de Gruyter Lehrbuch
Ralf Steudel
Chemie der Nichtmetalle

Ralf Steudel

Chemie der Nichtmetalle

Von Struktur und Bindung zur
Anwendung

3., vollständig neu bearbeitete Auflage

unter Mitwirkung von
Ingo Krossing und Yana Steudel



Walter de Gruyter · Berlin · New York

Professor Dr. rer. nat. Ralf Steudel
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin

Professor Dr. Ingo Krossing
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albertstraße 21
79104 Freiburg

Dr. Yana Steudel
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin

Das Buch enthält 133 Abbildungen und 57 Tabellen.

ISBN 978-3-11-019448-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

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

© Copyright 2008 by Walter de Gruyter GmbH & Co., D-10785 Berlin.

Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmung und Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Printed in Germany.

Datenkonvertierung: Dörlemann Satz GmbH & Co. KG, Lemförde. – Druck und Bindung: Druckhaus „Thomas Müntzer“, Bad Langensalza. – Einbandgestaltung: Martin Zech, Bremen. Einbandkonzept: +malsy, Willich.

Vorwort

Das vorliegende Buch ist ursprünglich aus Vorlesungen entstanden, die ich viele Jahre lang an der Technischen Universität Berlin gehalten habe und die auf Anregung des Verlages zu einem Lehrbuch erweitert wurden. Es wendet sich an Studierende der Chemie in allen Stufen der Ausbildung vom Vordiplom oder Bachelor bis zur Promotion. Nachdem die früheren Auflagen über mehrere Jahrzehnte an den Hochschulen und Fachhochschulen freundlich aufgenommen und darüber hinaus in mehrere Sprachen übersetzt wurden, hoffe ich, dass diese Neubearbeitung ebenso viele Leser finden möge.

Die bewährte Einteilung in einen theoretischen Teil I und einen stofflichen Teil II wurde beibehalten. Der gesamte Text wurde auf den neuesten Stand gebracht. Dabei hat der neue Koautor, Prof. Dr. Ingo Krossing, frische Ideen eingebracht und an der Bearbeitung der Kapitel 2 (Bindungstheorie), 10 (Phosphor, Arsen) und 13.1 (Fluor) mitgewirkt. Alle Gleichungen, Grafiken und Abbildungen wurden neu erstellt und optimiert. An größeren Änderungen sind außerdem folgende zu erwähnen. Im allgemeinen Teil I wurde auf die bisherige Darstellung des Atombaus und der Valence-Bond-Theorie der kovalenten Bindung verzichtet. Dadurch ist das Werk etwas schlanker geworden. Da die Molekülorbital-Theorie im Bereich der Anorganischen Chemie der VB-Theorie weit überlegen ist, werden die Bindungsverhältnisse in allen Molekülen prinzipiell auf der Grundlage der MO-Theorie erklärt, was in der Lehrbuchliteratur nicht weit verbreitet ist. Die zuvor im Kapitel „Schwefel, Selen, Tellur“ untergebrachte Behandlung der hypervalenten oder hyperkoordinierten Verbindungen wurde in das Kapitel 2 „Chemische Bindung“ vorgezogen. Ein Abschnitt über quantenchemische Rechenmethoden ist in diesem Kapitel neu hinzu gekommen. Damit sollen die mehr präparativ orientierten Leser in die Lage versetzt werden, wissenschaftliche Publikationen mit einem theoretischen Teil nach ihrer Qualität zu beurteilen. Aktualisiert wurde auch das Kapitel Bindungseigenschaften, in dem die an kovalenten Bindungen messbaren Größen erläutert werden.

Im speziellen Teil II werden die nichtmetallischen Elemente und ihre wichtigsten und interessantesten Verbindungen behandelt, wobei die Reihenfolge der Kapitel der Stellung der Elemente im Periodensystem angepasst wurde. Dabei wird den heutigen Erwartungen entsprechend in viel stärkerem Umfang als zuvor auf die zahlreichen praktischen Anwendungen der entsprechenden Verbindungen und Produkte im täglichen Leben und auf ihre Bedeutung für die Industrie, die Landwirtschaft, die Medizin, den Umweltschutz und andere Bereiche hingewiesen.

Die Literatur wurde bis zum Frühjahr 2008 berücksichtigt. Die zahlreichen im Text angegebenen Zitate haben den Zweck, über neuere Quellen einen Einstieg in die betreffenden Sachverhalte zu ermöglichen. Nicht immer sind dabei die zitierten Autoren diejenigen, denen der Verdienst um eine bestimmte Entdeckung zukommt, insbesondere bei den zitierten Übersichtsartikeln und Fortschrittsberichten. Um den Umfang der Fußnoten in Grenzen zu halten, wurde bei Arbeiten mit mehr als drei Autoren auf die Nennung aller Namen bis auf einen verzichtet. Nur ausnahmsweise zitiert wurden die bekannten Handbücher der Anorganischen Chemie (z.B. GMELIN) und der Chemischen Technologie (z.B. ULLMANN, WINNACKER-KÜCHLER und KIRK-OTHMER), die jedoch nach wie vor außerordentlich wichtige Quellen für verlässliche Informationen sind. Solchen Nachschlage-

werken, die von Experten verfasst wurden und die auf einer kritischen Sichtung der Literatur beruhen, ist der Vorzug zu geben vor anonym publizierten Datensammlungen im Internet, die oft gravierende Fehler enthalten. Auch die jährlich erscheinenden Fortschrittsberichte der Royal Society of Chemistry zur Anorganischen Chemie (*Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. A*) bieten eine gute Möglichkeit, sich über aktuelle Entwicklungen bezüglich einzelner Elemente zu informieren (www.rsc.org/annrepa).

Dieses Lehrbuch hat von zahlreichen stimulierenden Diskussionen mit Studierenden, Doktoranden und Kollegen profitiert, denen ich für ihre Hinweise danke. Anregungen und Kritik der Leser sind immer willkommen. Meiner Frau Dr. Yana Steudel danke ich sehr herzlich für die aufopferungsvolle Mitarbeit bei der Erstellung der mehr als 1000 Grafiken und Abbildungen sowie dem Verlag Walter de Gruyter für die konstruktive Zusammenarbeit.

Berlin-Charlottenburg, im Juli 2008

Ralf Steudel, TU Berlin

Inhalt

Teil I: Die chemische Bindung

1	Einführung	3
2	Die chemische Bindung	9
2.1	Die Ionenbindung	10
2.1.1	Einführung	10
2.1.2	Die Ionisierungsenergie	10
2.1.3	Die Elektronenaffinität	12
2.1.4	Ionengitter und Ionenradien	14
2.1.5	Gitterenergie und Gitterenthalpie	16
2.1.6	Bestimmung von Gitterenergie und Gitterenthalpie	17
2.1.7	Bedeutung der Gitterenthalpie	19
2.1.8	Polarisation von Anionen durch Kationen	22
2.2	Moleküle und ihre Geometrie	25
2.2.1	Strukturbestimmungsmethoden	25
2.2.2	Die VSEPR-Methode zur Strukturermittlung	26
2.3	Molekülsymmetrie und Punktgruppensymbole	36
2.4	Die kovalente Bindung	41
2.4.1	Das Molekül-Ion $[\text{H}_2]^+$	42
2.4.2	Das Molekül H_2	49
2.4.3	Homonukleare Moleküle mit s - und p -Orbitalen	53
2.4.4	Photoelektronenspektroskopie kleiner Moleküle	59
2.4.5	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	62
2.4.6	Dreiatomige Moleküle der Symmetrie $D_{\infty h}$	64
2.4.7	Dreiatomige Moleküle der Symmetrie C_{2v}	68
2.4.8	Vieratomige Moleküle der Symmetrie D_{3h}	70
2.4.9	Vieratomige Moleküle der Symmetrie C_{3v}	74
2.4.10	Fünfatomige Moleküle	77
2.5	Die koordinative Bindung	79
2.6	Hyperkoordinierte oder hypervalente Verbindungen	83
2.7	Quantenchemische Berechnung von Struktur und Eigenschaften von Molekülen	90
2.7.1	Physikalische Grundlagen: <i>ab initio</i> -Methoden	91
2.7.2	Näherungen für die Wellenfunktion/Molekülorbitale	91
2.7.3	<i>Ab initio</i> -Methoden: Näherungen für den HAMILTON-Operator	95
2.7.4	<i>Ab initio</i> -Methoden: Das Basissatz- und Korrelations-Limit	98
2.7.5	DFT-Methoden	99
2.7.6	Ablauf einer quantenchemischen Geometrieoptimierung	101
2.7.7	Qualität der Geometrieoptimierung am Beispiel von P_4 und S_4N_4	102
2.7.8	Berechnung physikalischer Messgrößen	103

3	Die VAN DER WAALS-Wechselwirkung	105
3.1	Der Dipoleffekt	105
3.2	Der Induktionseffekt	107
3.3	Der Dispersionseffekt	108
3.4	VAN DER WAALS-Radien	110
3.5	VAN DER WAALS-Moleküle	112
4	Bindungseigenschaften	113
4.1	Allgemeines	113
4.2	Bindungsenthalpie und Dissoziationsenthalpie	114
4.2.1	Zweiatomige Moleküle	114
4.2.2	Mehratomige Moleküle	117
4.2.3	Warum ist Sauerstoff gasförmig und Schwefel fest?	121
4.3	Der Kernabstand	123
4.4	Die Valenzkraftkonstante	126
4.4.1	Zweiatomige Moleküle	126
4.4.2	Zweiatomige Gruppen	128
4.4.3	Dreiatomige Moleküle	129
4.5	Zusammenhänge zwischen den Bindungseigenschaften	131
4.6	Polarität kovalenter Bindungen und Elektronegativität	133
4.6.1	Allgemeines	133
4.6.2	Elektronegativitäten	134
4.6.3	Das Bindungsmoment	140
4.7	Elektronendichteverteilung in Molekülen und Kristallen	144

Teil II: Chemie der Nichtmetalle

5	Wasserstoff	149
5.1	Elementarer Wasserstoff	149
5.2	Wasserstoff-Ionen H^+	154
5.3	Säuren	156
5.4	Basen	160
5.5	Die relative Stärke von Säuren und Basen	162
5.5.1	Verdünnte Lösungen	162
5.5.2	Konzentrierte und wasserfreie Säuren	165
5.6	Die Wasserstoffbrückenbindung	167
5.6.1	Allgemeines	167
5.6.2	Allgemeine Eigenschaften von Wasserstoffbrücken	169
5.6.3	Experimenteller Nachweis von Wasserstoffbrücken	170
5.6.4	Beispiele für Wasserstoffbrückenbindungen	173
5.6.5	Theorie der Wasserstoffbrückenbindung	181
5.7	Wasserstoffverbindungen (Hydride)	185
5.7.1	Allgemeines	185
5.7.2	Kovalente Hydride	186
5.7.3	H_2 als Komplexligand	186
5.7.4	Salzartige Hydride	188
5.7.5	Metall- oder legierungsartige Hydride (Einlagerungshydride)	191

6	Bor	195
6.1	Allgemeines	195
6.2	Bindungsverhältnisse	196
6.3	Elementares Bor	199
6.3.1	Herstellung	200
6.3.2	Kristallstrukturen	201
6.3.3	Bindungsverhältnisse	202
6.4	Metallboride und Borcarbid	204
6.4.1	Boride	204
6.4.2	Borcarbid	205
6.5	Borane und Hydroborate	206
6.5.1	Allgemeines	206
6.5.2	Diboran	207
6.5.3	Höhere Borane	209
6.5.4	Hydroborate	211
6.6	Organoborane	214
6.7	Carborane	215
6.8	Halogenide des Bors	217
6.8.1	Trihalogenide	218
6.8.2	Subhalogenide	219
6.9	Sauerstoffverbindungen des Bors	221
6.9.1	Allgemeines	221
6.9.2	Bortrioxid und Borsäuren	221
6.9.3	Borate	224
6.10	Bor-Stickstoff-Verbindungen	226
6.10.1	Allgemeines	226
6.10.2	Borazin	227
6.10.3	Bornitrid	229
6.10.4	Nitridoborate	231
7	Kohlenstoff	233
7.1	Allgemeines	233
7.2	Bindungsverhältnisse	234
7.3	Modifikationen des Kohlenstoffs	238
7.3.1	Graphit	239
7.3.2	Diamant	241
7.3.3	Fullerene	244
7.3.4	Kohlenstoff-Nanoröhren	247
7.3.5	Oberflächenverbindungen	248
7.4	Ruß, Kohle und Koks	249
7.5	Graphitverbindungen	251
7.5.1	Kovalente Graphitverbindungen	251
7.5.2	Ionische Graphitverbindungen	253
7.6	Halogenide des Kohlenstoffs	255
7.7	Chalkogenide des Kohlenstoffs	256
7.7.1	Oxide	256
7.7.2	Sulfide, Selenide, Telluride	259

7.7.3	Kohlensäuren und Carbonate	261
7.8	Nitride des Kohlenstoffs	264
7.8.1	Hydrogencyanid und Cyanide	264
7.8.2	Binäre Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen	265
8	Silicium und Germanium	267
8.1	Allgemeines	267
8.2	Bindungsverhältnisse	268
8.3	Die Elemente	273
8.4	Silicide und Germanide	276
8.5	Hydride von Silicium und Germanium	278
8.5.1	Herstellung	279
8.5.2	Reaktion der Silane	280
8.6	Halogenide von Silicium und Germanium	281
8.6.1	Fluoride	281
8.6.2	Chloride	282
8.6.3	Sonstige Si-Halogenide	284
8.7	Oxide von Silicium und Germanium	285
8.8	Oxosäuren, Silicate und Germanate	287
8.8.1	Kieselsäuren und Siloxane	287
8.8.2	Silicate	289
8.8.3	Germanate	294
8.9	Gläser	294
8.10	Silicium-Stickstoff-Verbindungen	298
8.11	Organosilicium-Verbindungen	299
8.11.1	Organosilane	299
8.11.2	Ungesättigte Organosilicium- und -germanium-Verbindungen	301
8.11.3	Organosiloxane	304
8.12	Sonstige Si-Verbindungen	305
8.12.1	Siliciumcarbid	305
8.12.2	Siliciumnitrid	306
8.12.3	Siliciumsulfide	307
9	Stickstoff	309
9.1	Elementarer Stickstoff	309
9.2	N ₂ als Komplexligand	311
9.3	Bindungsverhältnisse in Stickstoffverbindungen	314
9.4	Hydride des Stickstoffs	320
9.4.1	Allgemeines	320
9.4.2	Ammoniak NH ₃	320
9.4.3	Hydrazin N ₂ H ₄	324
9.4.4	Diazen (Diimin) N ₂ H ₂	325
9.4.5	Hydrogenazid HN ₃ und Azide	326
9.4.6	Tetrazen(2) N ₄ H ₄	328
9.4.7	Hydroxylamin NH ₂ OH	328
9.4.8	Wasserähnliche Lösungsmittel	329

9.5	Halogenide und Oxidhalogenide des Stickstoffs	336
9.5.1	Halogenide	336
9.5.2	Oxidhalogenide	339
9.6	Oxide des Stickstoffs	340
9.6.1	Allgemeines	340
9.6.2	Distickstoffoxid N_2O	341
9.6.3	Stickstoffmonoxid NO und Distickstoffdioxid N_2O_2	341
9.6.4	Distickstofftrioxid N_2O_3	344
9.6.5	Stickstoffdioxid NO_2 und Distickstofftetroxid N_2O_4	345
9.6.6	Distickstoffpentoxid N_2O_5	347
9.7	Sauerstoffsäuren des Stickstoffs	348
9.7.1	Allgemeines	348
9.7.2	Salpetersäure HNO_3 oder $HONO_2$	348
9.7.3	Peroxosalpetersäure HNO_4 bzw. $HOONO_2$	350
9.7.4	Salpetrige Säure HNO_2 bzw. $HONO$	351
9.7.5	Peroxosalpetrige Säure $HOONO$	352
9.7.6	Hyposalpetrige Säure $(HON)_2$	352
10	Phosphor und Arsen	355
10.1	Allgemeines	355
10.2	Bindungsverhältnisse in P- und As-Verbindungen	355
10.3	Phosphor und Arsen	358
10.3.1	Herstellung der Elemente	359
10.3.2	Modifikationen von Phosphor und Arsen	360
10.4	Hydride von Phosphor und Arsen	363
10.4.1	Phosphan und Arsan	364
10.4.2	Diphosphan(4)	365
10.5	Phosphide	366
10.6	Organophosphane	368
10.7	Diphosphene und Phosphaalkine	370
10.8	Halogenide des Phosphors und Arsens	371
10.8.1	Trihalogenide EX_3	372
10.8.2	Tetrahalogenide E_2X_4	374
10.8.3	Pentahalogenide EX_5	374
10.8.4	Starke LEWIS-Säuren	377
10.9	Phosphorane	379
10.10	Oxide des Phosphors und Arsens	381
10.10.1	Phosphor(III)-oxid	381
10.10.2	Phosphor(V)-oxid	382
10.10.3	Arsenoxide	384
10.11	Sulfide des Phosphors und Arsens	385
10.12	Oxosäuren von Phosphor und Arsen und deren Derivate	387
10.12.1	Oxosäuren mit einem P-Atom	387
10.12.2	Kondensierte Phosphorsäuren	391
10.12.3	Peroxophosphorsäuren	392
10.12.4	Thiophosphorsäuren	393
10.12.5	Halogeno- und Amidophosphorsäuren	393

10.12.6	Oxo- und Thiosäuren des Arsens und ihre Salze	393
10.13	Phosphor(V)-nitrid und Nitridophosphate	394
10.14	Phosphazene	394
11	Sauerstoff	399
11.1	Elementarer Sauerstoff	399
11.1.1	Molekularer Sauerstoff O_2	399
11.1.2	Atomarer Sauerstoff	406
11.1.3	Ozon O_3	407
11.2	Bindungsverhältnisse am Sauerstoffatom in kovalenten und ionischen Verbindungen	411
11.2.1	Oxide	411
11.2.2	Peroxide	414
11.2.3	Superoxide	415
11.2.4	Ozonide	416
11.2.5	Dioxygenylverbindungen	417
11.2.6	Vergleich der Bindungsverhältnisse in den Ionen $[O_2]^+$, $[O_2]^-$ und $[O_2]^{2-}$	418
11.3	Hydride des Sauerstoffs und Peroxoverbindungen	419
11.3.1	Allgemeines	419
11.3.2	Wasser	419
11.3.3	Wasserstoffperoxid H_2O_2	421
11.3.4	Das Hydroxylradikal $[OH]^*$	425
11.4	Fluoride des Sauerstoffs	426
11.4.1	Allgemeines	426
11.4.2	Sauerstoffdifluorid OF_2	426
11.4.3	Disauerstoffdifluorid O_2F_2	427
11.5	Bindungsverhältnisse in den Hydriden und Fluoriden des Sauerstoffs	428
12	Schwefel, Selen und Tellur	431
12.1	Allgemeines	431
12.2	Bindungsverhältnisse und Tendenzen in der 16. Gruppe	432
12.3	Herstellung der Elemente	434
12.3.1	Gewinnung von Schwefel	434
12.3.2	Herstellung von Selen und Tellur	435
12.4	Modifikationen der Chalkogene	436
12.4.1	Schwefel	436
12.4.2	Modifikationen von Selen und Tellur	443
12.5	Homoatomare Chalkogen-Kationen	444
12.6	Kettenaufbau- und -abbau-Reaktionen	447
12.7	Hydride der Chalkogene	448
12.7.1	Hydride H_2E	448
12.7.2	Polysulfane H_2S_n	449
12.8	Metallchalkogenide	451
12.9	Diorganopolysulfane	455
12.10	Oxide der Chalkogene	455
12.10.1	Dioxide	456

12.10.2	Trioxide	458
12.10.3	Niedere Schwefeloxide	461
12.11	Oxo-, Thio- und Halogeno-Säuren der Chalkogene	462
12.11.1	Allgemeines	462
12.11.2	Schweflige Säure (H_2SO_3)	463
12.11.3	Selenige Säure (H_2SeO_3) und Tellurige Säure (H_2TeO_3)	465
12.11.4	Schwefelsäure (H_2SO_4)	466
12.11.5	Selensäure (H_2SeO_4) und Tellursäuren (H_2TeO_4 und $\text{Te}(\text{OH})_6$)	467
12.11.6	Peroxoschwefelsäuren (H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	468
12.11.7	Halogenoschwefelsäuren ($\text{HS}_n\text{O}_{3n}\text{X}$)	469
12.11.8	Thioschwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) und Sulfandisulfonsäuren ($\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$)	470
12.11.9	Dithionsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$)	471
12.11.10	Dithionige Säure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	471
12.12	Halogenide und Oxidhalogenide	472
12.12.1	Allgemeines	472
12.12.2	Schwefelhalogenide	473
12.12.3	Schwefeloxidhalogenide	477
12.12.4	Selen- und Tellurhalogenide	478
12.13	Schwefel-Stickstoff-Verbindungen	480
13	Die Halogene	485
13.1	Allgemeines	485
13.2	Die Elemente Fluor bis Iod	486
13.3	Bindungsverhältnisse	488
13.4	Fluor	489
13.4.1	Herstellung von Fluor	489
13.4.2	Eigenschaften von Fluor	491
13.4.3	Herstellung von Fluoriden	491
13.4.4	Verwendung fluorierter Verbindungen	493
13.4.5	Bindungsverhältnisse in Fluoriden	496
13.4.6	Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen	497
13.5	Chlor, Brom und Iod	499
13.5.1	Herstellung und Eigenschaften der Elemente	499
13.5.2	Halogenide	502
13.5.3	Polyhalogenid-Ionen	504
13.5.4	Positive Halogen-Ionen	507
13.5.5	Interhalogenverbindungen	509
13.5.6	Sauerstoff-Verbindungen von Chlor, Brom und Iod	512
13.6	Pseudohalogene	523
14	Die Edelgase	525
14.1	Allgemeines	525
14.2	Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	526
14.3	Xenonverbindungen	527
14.3.1	Xenonfluoride	528

14.3.2	Reaktionen der Xenonfluoride	529
14.3.3	Oxide und Oxosalze des Xenons	531
14.3.4	Oxidfluoride des Xenons	532
14.3.5	Sonstige Xenon-Verbindungen	533
14.4	Verbindungen der übrigen Edelgase	535
14.5	Elektronegativitäten der Edelgase	536
14.6	Bindungsverhältnisse bei Edelgasverbindungen	537
14.6.1	Zweiatomige Moleküle und Ionen	537
14.6.2	Mehratomige Moleküle und Ionen	537
14.6.3	Existenz und Nichtexistenz von Edelgasverbindungen	540
Sachregister		543

Teil I: Chemische Bindung und Moleküleigenschaften

1 Einführung

Deutschland ist der viertgrößte Chemieproduzent der Welt – hinter den USA, Japan und China – und in Europa mit Abstand führend. Der Anteil Deutschlands an der weltweiten Chemieproduktion betrug im Jahre 2006 rund 8%, bei einem Umsatz von mehr als 150 Milliarden Euro, erwirtschaftet von 440000 Mitarbeitern. Das ist mehr als der Anteil der gesamten deutschen Wirtschaftsleistung an der Weltwirtschaft (6%). Mehr als 40 Chemieparcs gibt es in Deutschland, darunter die BASF mit dem größten Chemieareal der Welt in Ludwigshafen.

Die nichtmetallischen Elemente und ihre Verbindungen bilden die Grundlage vieler klassischer und moderner industrieller Verfahren und wichtiger Anwendungen, ohne die die Menschheit nicht in dem Wohlstand leben könnte, der sich zumindest in den Industrie- und Schwellenländern entwickelt hat. Klassische Produkte sind beispielsweise die Düngemittel auf Basis von Ammoniak, die dafür sorgen, dass die meisten Menschen ausreichend zu essen haben und ohne die in den vergangenen hundert Jahren wohl mehrere Milliarden (und nicht Millionen) Menschen verhungert wären. Für die Entwicklung und Erforschung der Ammoniak-Synthese aus den Elementen wurden daher nicht weniger als drei Nobelpreise vergeben. Auch das 1880 in Deutschland eingeführte SOLVAY-Verfahren zur Sodaherstellung, das 1888 von SIEMENS erfundene und noch heute verwendete Verfahren zur O_3 -Herstellung im elektrischen Ozonisator, die erste technische Chloralkali-Elektrolyse, die 1890 in Griesheim installiert wurde, oder das 1895 in Louisiana, USA, eingeführte FRASCH-Verfahren zur Schwefel-Gewinnung sind bis heute wichtige Prozesse. Im Jahre 1911 wurde die erste Wasserstoffperoxid-Fabrik der Welt in Kärnten errichtet, und 1915 begann die Produktion von Salpetersäure aus Ammoniak in Hoechst. 1933 wurde erstmals fast reines D_2O durch fortgesetzte Elektrolyse von Wasser isoliert und damit die Voraussetzung für den späteren Bau von Kernreaktoren geschaffen. Die 1941 von ROCHOW und Mitarbeitern entwickelte Direktsynthese von Methylchlorsilanen bildet bis heute die Grundlage der Silikonchemie, die global ein Milliardengeschäft darstellt.

Diesen klassischen und teilweise schon historischen Verfahren stehen zahlreiche moderne Entwicklungen gegenüber, die auf den 23 nichtmetallischen Elementen basieren. Dies kann mit einem kurzen Streifzug quer durch den entsprechenden Teil des Periodensystems leicht dokumentiert werden, denn nichtmetallische Produkte begleiten uns heute direkt oder indirekt durch jeden Tag.

Wasserstoff dient heute nicht mehr nur als chemisches Reduktions- und Hydrierungsreagenz, sondern in steigendem Maße als sekundärer Energieträger für umweltfreundliche Fahrzeuge, sei es durch direkte Verbrennung in einem klassischen Motor, sei es durch Erzeugung elektrischer Energie in Brennstoffzellen. Daher sind die effiziente Erzeugung und die kostengünstige Speicherung dieses Elementes aktuelle Forschungsthemen von überragender Bedeutung. Möglicherweise wird anstelle der geplanten Wasserstoffwirtschaft aber eine Methanolwirtschaft treten, wobei das leicht zu speichernde MeOH aus CO_2 und H_2 herzustellen wäre.¹ Andererseits fliegen Raketen, angetrieben durch die Ver-

¹ G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

brennung von flüssigem Wasserstoff mit flüssigem Sauerstoff oder – im Falle von Feststoffraketen – von einer Mischung aus Ammoniumperchlorat und Aluminiumpulver, in den Weltraum und erlauben die Stationierung von Satelliten in Erdumlaufbahnen sowie den Aufbau und Betrieb der Internationalen Raumstation. Zurück zur Erde: Wasserstoffbrücken-Bindungen sind Strukturelemente, die fast das gesamte belebte und unbelebte Geschehen auf unserem Planeten beeinflussen, vom flüssigen Wasser in den Ozeanen bis zur Doppelhelix der DNA.

Das Element *Bor* tritt uns als Bornitrid und Borcarbid in Form von Hochleistungskeramiken und als Neutronenabsorber in Kernreaktoren entgegen. Der große Neutroneneinfangquerschnitt von ^{10}B gibt auch Anlass zu der Hoffnung, dass mit borreichen Verbindungen eine bessere Strahlentherapie von Krebsgeschwüren entwickelt werden kann. Überzüge aus Bornitrid oder Diamant auf Metallen veredeln bereits heute deren Eigenschaften und ermöglichen neue Anwendungen unter extremen Bedingungen. Hydroborate sind unverzichtbare Reduktionsmittel in der chemischen Synthese und Borane erlauben über die Hydroborierungsreaktion den Zugang zu synthetisch wertvollen Organoborverbindungen. Bleichmittel wie Perborat als Komponenten von Waschmitteln helfen seit langem, Wäsche zu reinigen.

Elementarer *Kohlenstoff* in Form von Graphit dient als Anodenmaterial in modernen Lithium-Ionen-Batterien, die unsere Camcorder, Mobiltelefone und Notebooks mit elektrischer Energie versorgen. Diamanten werden nicht nur für Schmuckzwecke verwendet, sondern sind wegen ihrer Härte für Hochleistungsschneid- und -bohrwerkzeuge nahezu unersetzlich. Ruß wird in riesigem Umfang in der Reifen- und Druckindustrie eingesetzt, unter anderem auch in den Tonern der weit verbreiteten Laserdrucker. Carbonfasern sind im Flugzeugbau als ultraleichte und doch sehr feste Materialien geschätzt. Die Entdeckung der faszinierenden Fullerene hat für ein Fülle neuer organischer Verbindungen gesorgt, und die damit verwandten Kohlenstoff-Nanoröhren werden gegenwärtig für subtile elektronische Anwendungen intensiv erforscht (>5000 Publikationen allein in 2007!). Dem steht das Problem der globalen Erwärmung gegenüber, die auf die Absorption von infraroter Strahlung durch kleine Moleküle wie H_2O , CO_2 , N_2O und CH_4 in der Atmosphäre zurückzuführen ist, und die dazu führt, dass neue Technologien der Energieerzeugung und der unterirdischen CO_2 -Speicherung eingeführt werden müssen.

Silicium, zweithäufigstes Element in der Erdkruste und daher seit dem Altertum in Gestalt der natürlichen Silikate für Keramiken und Gläser genutzt, bildet heute in hochreiner Form die Basis für den Bau von miniaturisierten Transistoren und Schaltkreisen, ohne die die moderne Kommunikations- und Unterhaltungsindustrie nicht existieren würde. Silane, erstmals 1916 von Stock und Mitarbeitern gründlich studiert, sind zusammen mit den Chlorsilanen Vorstufen für die Herstellung des von der Mikroelektronik geforderten ultrareinen Siliciums. Mono- und polykristallines dotiertes Silicium dienen in Solarmodulen zur regenerativen und dezentralen Stromerzeugung. Silikone andererseits sind Materialien für eine unüberschaubare Zahl von Anwendungen nicht nur im Labor und in der chemischen Industrie, sondern auch im Maschinenbau, im Fahrzeugbau, im Hochbau und neuerdings sogar in der Küche in Gestalt von Backformen und allerlei anderen Utensilien, ganz abgesehen von den medizinischen Implantaten. Lichtleiter aus hochreinem Siliciumdioxid bringen uns zahlreiche Fernsehprogramme ins Haus, und moderne „high-tech“ und „high-chem“ Produkte wie Fasern aus Silicaten oder Siliciumcarbid haben neuartige Verbundwerkstoffe und Wärmedämmungsmaterialien ermöglicht. Und schließlich

nutzen wir ein spezielles Lithiumaluminiumsilicat als temperaturunempfindlichen Werkstoff CERAN für die Kochfelder moderner Küchenherde.

Stickstoff ist nicht nur als Inertgas im Labor und bei der Verpackung von Lebensmitteln täglich präsent, sondern in Form von Ammoniak und Salpetersäure in seiner Bedeutung kaum zu überschätzen. Die weltweite Produktion von Ammoniak steigt seit 1950 noch stärker als die Weltbevölkerung an. Hochenergietreibstoffe wie Hydrazin und seine Derivate helfen, Raumfahrzeuge zielgenau zu fernen Planeten und Kometen zu steuern. Andererseits belasten Stickoxide aus Verbrennungsanlagen und -motoren die irdische Atmosphäre. Chemiker und Ingenieure haben aber mittlerweile kluge Lösungen zur katalytischen Entfernung von NO_x aus Rauch- und Abgasen gefunden. Zu allgemeiner Überraschung selbst der Fachwelt wurde aber das kleine radikalische Molekül NO , bekannt als Zwischenprodukt der Salpetersäure-Herstellung, auch als ein Neurotransmitter im menschlichen Körper erkannt, wo es für die Regulierung von Blutdruck, Blutgerinnung und Immunsystem zuständig ist, eine Erkenntnis, die 1998 mit dem Nobelpreis für Medizin honoriert wurde und die kurz danach zur Entwicklung neuer Medikamente geführt hat.

Phosphor ist das Element, das im Körper von Säugetieren in Form von Adenosintriphosphat (ATP) für die Energieversorgung der Muskeln sorgt. Ungefähr 40 kg ATP verbraucht ein ruhender Mensch an einem Tag. Dieser Wert steigt bei schwerer Arbeit bis auf 0.5 kg pro Minute! Daher spielen P-haltige Dünge- und Futtermittel in der Agrarwirtschaft und Tierproduktion eine zentrale Rolle. Auch viele unserer Nahrungsmittel und Getränke enthalten Phosphate, unter anderem auch als Rohstoff für den Knochenaufbau. Grundlage der Energielieferung von ATP ist seine exotherme Hydrolyse zum Diphosphat ADP, bei der 61.1 kJ mol^{-1} freigesetzt werden. Eine analoge Reaktion spielt sich bei der industriellen Herstellung thermischer Phosphorsäure aus P_4O_{10} ab, die wiederum für die Herstellung derjenigen Phosphate gebraucht wird, die in großem Umfang als konservierende und Geschmack-verbessernde Lebensmittelzusätze verwendet werden. Daneben sind die zahllosen Stickstoff- und Phosphor-haltigen Wirkstoffe zu nennen, die der Landwirtschaft helfen, Schädlinge zu bekämpfen.

Arsen und seine Verbindungen werden allgemein als Giftstoffe angesehen und in der Tat wird diese Eigenschaft medizinisch und landwirtschaftlich genutzt. Beispielsweise ist Arsenik seit dem Jahr 2000 auch in Europa zur Therapie einer speziellen Variante der Leukämie zugelassen (Handelsname Trisenox), und gewisse Organoarsenverbindungen werden zur Behandlung der Schlafkrankheit sowie im Pflanzenschutz eingesetzt. Mit der Entdeckung der heilsamen Wirkung des Salvarsans (RAs), ($n = 3-5$) und des Neosalvarsans durch PAUL EHRLICH² und Mitarbeiter wurde im Jahre 1910 die Chemotherapie begründet. Heute wird Arsen aber auch als Legierungsbestandteil in Metallen und vor allem als Komponente der Halbleiter Galliumarsenid und Indiumarsenid hoch geschätzt.

Sauerstoff, häufigstes Element auf der Erdoberfläche und Lebenselixier für die Atmung von Pflanzen, Tieren und Menschen, wird in modernen Anwendungen vor allem in Form zahlreicher Peroxoverbindungen eingesetzt, allen voran H_2O_2 , das als umweltfreundliches Oxidationsmittel in enormen Mengen produziert wird. Andererseits bewegen uns Sauerstoffradikale, die im menschlichen Körper krebserregende und Alterungsprozesse in Gang setzen und die wir daher durch Verzehr von Antioxidantien in Gestalt von Vitaminen, Schokolade und Rotwein zu zügeln versuchen. Die moderne Stahlpro-

² Nobelpreis für Medizin des Jahres 1908.