

Polyanionen der Hauptgruppenelemente

Polyanionen sind Polymere mit ionisch dissoziierbaren Gruppen, die bei Dissoziation negativ geladen sind. Dieses Referat beschäftigt sich mit Polyanionen, die aus gleichen Atomen aufgebaut sind. Es geht also um die fünfte bis siebte Hauptgruppe.

V. Hauptgruppe:

- die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3
- das Azidion ist linear und symmetrisch gebaut
- aus dem Energieniveaudiagramm des Azidions ergibt sich ein Bindungsgrad von 2 (Bindungsgrad des Stickstoffs: 3) => Azidion ist instabiler als Stickstoff
- Schwermetallazide sind explosiv

VI. Hauptgruppe:

- stabile bekannte Polychalkogenide: Polysulfide (S_n)²⁻, Polyselenide (Se_n)²⁻, Polytelluride (Te_n)²⁻
- Stabilität lässt sich am Aufbau des elementaren Schwefels S_8 verdeutlichen. Die beiden negativen Ladungen des Polysulfids sättigen den Schwefel ab und er kann sich zu langen stabilen Ketten zusammenlagern.
- in Pyrit (FeS_2 , Katzensgold) liegen $[\text{S}_2]^{2-}$ Ionen vor
- von Sauerstoff gibt es ebenfalls Polyanionen. Neben den bekannteren Peroxiden (O_2^{2-}) und Hyperoxiden (O_2^{1-}) existiert auch das Ozonid (O_3^{1-})
- Das Energieniveaudiagramm des Ozonidions ergibt einen Bindungsgrad von 1,25, da auch antibindende π -Orbitale besetzt sind. (Bindungsgrad O_2 : 2, Bindungsgrad O_3 : 1,5).
=> Das Ozonidion ist instabil

VII. Hauptgruppe:

Bsp. Iod: Elementares Iod bildet in Wasser eine schwach braune Lösung. Klare Kaliumiodidlösung verfärbt diese Lösung tiefbraun. Es muss somit eine Reaktion abgelaufen sein, also ein Polyiodid entstanden sein. Wie soll sich I_2 aber mit I verbinden, wenn I_2 nur ein antibindendes σ^* -Orbital besitzt?

I_2 fungiert bei dem Bindungsprozess als **Lewis-Säure**, I^- als **Lewis-Base**. Das tiefliegende LUMO (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**) des I_2 wird durch die Bindung mit dem Iodid so weit abgesenkt, dass sich tatsächlich eine Bindung ergibt. Allerdings müssen sich die drei Iodatome somit eine Bindung teilen (**Dreizentren-Zweielektronen-Bindung**). Der Bindungsgrad ist also 0,5. => Bindung zwischen den Iodatomen im Triiodidion ist schwächer als bei I_2 (Bindungsgrad 1).

- Das Triiodidion ist linear aufgebaut (s. VSEPR-Modell), die höheren auch existierenden Polyiodide haben teilweise eine komplizierte Struktur.

Versuch:

Thiosulfatlösung entfärbt Kaliumtriiodidlösung durch Reduktion von Iod zu Iodidionen:
 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \Rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (Tetrathionat) (praktisch beim Entsorgen von Halogeniden, da diese dann als Ion vorliegen und somit nicht mehr gesondert entsorgt werden müssen)

Literaturangaben:

1. Atkins, Peter W. u. a. (1992): Anorganische Chemie. Weinheim
2. Hollemann, A. F. (1976): Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin
3. Riedel, E. (2002): Anorganische Chemie. Berlin

Fragen:

- 1) Was sind Polyanionen? Nennen Sie einige Beispiele.
- 2) Was macht ein stabiles und was ein instabiles Polyanion aus?