

4. Stoffchemie

4.1. Wasserstoff:

Wasserstoff wurde 1671 durch Davy bei der Umsetzung von verdünnter H_2SO_4 mit Fe-Pulver entdeckt und als brennbares Gas beschrieben. 1781 zeigte Cavendish, daß die Verbrennung von Wasserstoff quantitativ Wasser ergibt (Hydrogen = Wasserbildner). Im Erdmantel (Ozeane + Lithosphäre bis 30 km Tiefe) kommt Wasserstoff zu ca. 1 %-Gew. Anteil vor, in der Atmosphäre findet man elementaren Wasserstoff relativ selten (niedriges Gewicht von H_2), wohingegen Wasserstoff im Weltall das bei weitem häufigste Element darstellt.

Es existieren 3 Isotope H , D , T , die sich in Ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden (*Isotopeneffekte*).

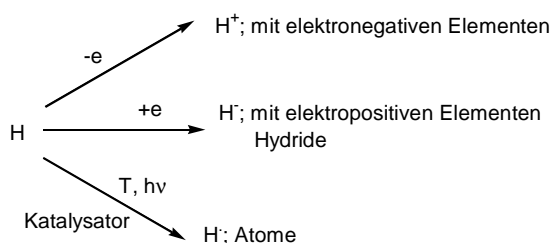
Physikalische Eigenschaften:

	H_2	D_2	T_2
Smp. [K]	13.957	18.73	20.62
Sdp. [K]	20.39	23.67	25.04
Dissoziationsenergie [kJ/mol]	435.88	443.35	446.9

Wasserstoff besitzt einen *Kernspin* von $I = 1/2$, eine wichtige Voraussetzung für die Analytik wasserstoffhaltiger Verbindungen mithilfe der *NMR-Spektroskopie* (wichtigste analytische Methode der Molekülchemie; Kernspintomographie)

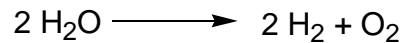
Im Wasserstoffmolekül H_2 können die Kernspins entweder *parallel* (*ortho- H_2*) oder *antiparallel* (*para- H_2* ; energetisch günstiger; liegt bei 0 K zu 100% vor) ausgerichtet sein (vgl. Elektronenspins). Bei 273 K beobachtet man ca. 25% ortho- H_2 . Die Einstellung des *Gleichgewichts* zwischen ortho- H_2 und para- H_2 erfolgt langsam (spinverboten), sie kann durch Stoffe die H_2 spalten (Pt, Pd, Fe_2O_3) katalysiert werden.

Chemische Reaktivität von Wasserstoff:



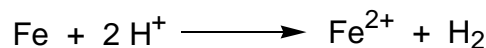
Herstellung von Wasserstoff:

1. durch *Wasserelektrolyse*:



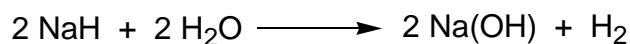
Dieses Verfahren ist sehr *energieaufwendig* und nur dann wirtschaftlich wenn billiger Strom vorhanden ist. Es wird zur Anreicherung von D_2O (Moderator in der Kerntechnik; Isotopenmarkierung in der Chemie) eingesetzt. Die Umkehrung der Reaktion findet in *Brennstoffzellen* statt.

2. durch *Umsetzung von Wasser oder Säuren mit elektropositiven Metallen*:

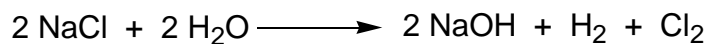


Dieses Verfahren wird zur *Laborherstellung von Wasserstoff* eingesetzt.

3. durch *Umsetzung von Hydriden mit Wasser* (sehr teuer):

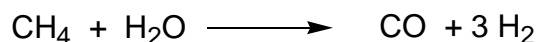


4. durch *Chloralkalielektrolyse*:



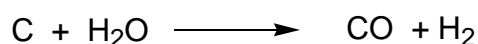
Dieses Verfahren ist wirtschaftlich durch die *gleichzeitige Erzeugung von Chlor und Natronlauge*.

5. aus *Erdöl/Erdgas*:

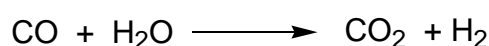


Das Gasgemisch das dabei entsteht nennt man *Synthesegas*. Die Reaktion ist *stark endotherm* ($\Delta H = +205 \text{ kJ/mol}$) und wird deshalb bei hoher Temperatur ($T = 1100^\circ\text{C}$) mit einem Ni-Katalysator durchgeführt. Sie ist die Grundlage für das Erdgas-Brennstoffzellen-Auto.

6. aus *Kohle*:



Das Gasgemisch das dabei entsteht nennt man *Wassergas*. Aus CO kann durch die sogenannte *Wassergasshift-Reaktion* weiterer Wasserstoff gewonnen werden:



Die *Reinigung von Wasserstoff* erfolgt entweder durch *Gaswäsche, Destillation, oder Diffusion durch Pd-Bleche*. Elementarer Wasserstoff H_2 wird für *Brennstoffzellen*, als *Reduktionsmittel*, z. B. in der Metallherstellung (wenn andere Methoden der Reduktion versagen) oder beim *Schmelzen und Schweißen* hochschmelzender Stoffe verwendet.

Atomaren Wasserstoff, kann man entweder durch *Glimmentladung* in einer Niederdruck-Wasserstoffatmosphäre (Wood-Verfahren) oder besser durch Zünden eines *Lichtbogens* in einem feinen Wasserstoffstrom (Langmuir-Fackel) erzeugen. Die *Rekombination der Wasserstoffatome zu H_2* wird an Oberflächen katalysiert (z. B. Wolfram-Schweißen, 3300°C) und ist *stark exotherm*.

Weitere Verwendungen von Wasserstoff sind das *Knallgasgebläse* ($H_2 + O_2$) zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen (ca. 3000°C), *Hydrierungen* (Olefine, Acetylene) in der chemischen Industrie oder *Ballon und Zeppelinfüllungen* (bis 1938)

Deuterium kommt zu ca. 1% im natürlichen Wasserstoff vor. Es wird in der Chemie verbreitet für Isotopenmarkierungen sowie als Mediator in der Kerntechnik (D_2O) eingesetzt. Grund für die unterschiedliche Reaktivität von H und D ist die unterschiedliche Stärke von E-D im Vergleich zu E-H-Bindungen (E = beliebiges Element). Man bezeichnet dies als *Isotopeneffekt*.

Energie steckt in Molekülen in Form von Bindungsschwingungen, diese sind gequantelt; die energetisch niedrigste Schwingung (Nullpunktsschwingung) eines zweiatomigen Moleküls (z. B. HF) hat folgende Energie:

$E_0 = 1/(4\pi) \cdot h\omega$; mit $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ wobei k = Kraftkonstante der Bindung; m = reduzierte Masse: $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$; d. h. Deuterium hat die geringere Nullpunktsschwingungsenergie, d. h. E-D-Bindungen sind stärker als E-H-Bindungen

Tritium wird in der Natur (ca. 1 Atom auf 10^{18} H-Atome; $T_{1/2}$ ca. 12.3 Jahre) durch Kernreaktionen die durch kosmische Strahlung in den oberen Schichten der Atmosphäre ausgelöst werden, gebildet. Künstlich kann es durch Beschuß von ${}^6_3\text{Li}$ mit ${}^1_0\text{n}$ (gibt T und ${}^4_2\text{He}$) erzeugt werden. Verwendung: radioaktive Markierung organischer Verbindungen, Studium unterirdischer Wasserströme, Kernfusion.

Wasserstoffverbindungen

Wasser kann durch Verbrennen von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgasreaktion) erzeugt werden ($\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$). Man reinigt es durch Destillation. Die Schmelz- (0°C) und Siedepunkt (100°C) des Wassers definieren die Temperaturskala nach Celsius.

Wasser besitzt einen *relativ hohen Schmelz- und Siedepunkt*. Grund hierfür ist die hohe Verdampfungsenergie (im Vergleich zu H_2S , NH_3 , HF), die durch die Ausbildung eines Netzwerks von Wasserstoffbrückenbindungen verursacht wird.

4.2. Edelgase

Das erste Edelgas (Argon) wurde 1785 von Cavendish bei der Verbrennung von Luft und Sauerstoff durch elektrische Entladungen und Absorption des entstehenden NO_2 in NaOH entdeckt. Bei diesem Versuch bleibt ca. 1/110 der ursprünglichen Luftmenge zurück. 1894, isolierte und identifizierte Raleigh das Argon (argos = träge) als ubiquitären Luftbestandteil (ca. 1.2 Gew.-%) endgültig. Die weiteren Edelgase wurden in den folgenden Jahren entdeckt. 1895, Ramsey: Helium (helios = Sonne) aus Uranmineralien, wurde bereits früher in den Spektrallinien der Sonne nachgewiesen.

1898, Ramsey: Neon (das Neue), Krypton (kryptos = das Verborgene), Xenon (xenos = fremd) durch fraktionierte Destillation von Luft.

1900, Rutherford: Radon, radioaktiv, ein Zwischenprodukt verschiedener Zerfallsreihen

Entstehung, Herstellung:

Helium entsteht beim *radioaktivem Zerfall schwerer Kerne*. Es ist deshalb relativ *häufig in Erdgas*, aus dem es auch technisch gewonnen wird. *Argon* entsteht durch *K-Einfang aus $^{40}_{19}\text{K}$* . Heute fallen alle Edelgase bei *der fraktionierten Destillation von Luft* (Linde-Verfahren) an. Sie werden als *Schutzgas beim Schweißen und in der Chemie* (Argon) für *Ballonfüllungen* (Helium) und als *Füllungen für Leuchtstoffröhren* (alle Edelgase) und *Glühlampen* (Xenon, Krypton) verwendet.

Bis in die 60er Jahre waren keine Edelgasverbindungen bekannt. Man postulierte, daß es keine Edelgasverbindungen gibt, da diese Elemente *abgeschlossene Elektronenschalen* (Edelgaskonfiguration) besitzen.

1962 setzte Bartlett Sauerstoff (O_2) mit PtF_6 um und erhielt $(O_2^+)[PtF_6^-]$. Er erkannte daß das Ionisierungspotential von O_2 (12.075 eV) in etwa dem von Xe (12.129 eV) entspricht und setzte daraufhin Xe mit PtF_6 um. Er erhielt $(XeF^+)[Pt_2F_{11}^-]$. 2 Monate später gelang die direkte Synthese von XeF_2 aus Xe und F_2 bei 400 °C. Es folgten XeF_4 , XeF_6 und die Sauerstoffverbindungen XeO_4 , XeO_3 , XeO_2F_2 , $XeOF_4$ die durch Hydrolyse und Disproportionierung aus den Fluoriden entstehen. Alle Xe-Verbindungen sind starke Lewis-Säuren und Oxidations- bzw. Fluorierungsmittel.

4.3. Halogene

Physikal. Eigenschaften der Halogene:

Fluor (fluor = Fluß, lat.), gelbes Gas (Sdp.: -181°C);

Chlor, grünes (chloros) Gas (Sdp.: -34°C);

Brom (bromos = Gestank), braune Flüssigkeit (Sdp.: +59°C);

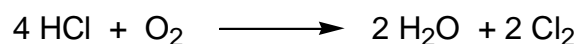
Iod, violetter (iodeies = veilchenfarbig) Feststoff (Smp.: ca. 300°C, Sdp.: ca. 370 °C);

Innerhalb der Gruppe der Halogene beobachtet man starke Zunahme der intermolekularen WW und der Polarisierbarkeit beim Gang von F zu I.

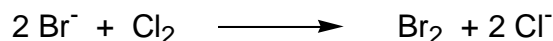
Herstellung der Halogene:

1. *Elektrolyse* von HF, NaCl (Chloralkalielektrolyse)

2. *Umsetzung von HCl mit Sauerstoff* (Deacon-Verfahren, $\Delta H = -114.6$ kJ/mol)



3. *Umsetzung von Halogeniden mit reaktiveren Halogenen*



Halogene (gr.: *Salzbildner*) kommen in einer Vielzahl von Salzen vor: F (CaF_2 , Flußspat), Cl ($NaCl$, Steinsalz, $MgCl_2$, KCl, Sylvin); Br (zusammen mit Cl), Iod (in Algen, essentielles Spurenelement)

Die *Reaktivität* der Halogene wird bestimmt durch ihre Elektronenkonfiguration (s^2p^5). Zum Erreichen der Edelgaskonfiguration benötigen sie noch ein Elektron, d. h. sie besitzen eine hohe Elektronegativität und sind starke Oxidationsmittel. Sie kommen nicht elementar vor. Fluor reagiert mit allen Elementen und Verbindungen, kommt nur in den Oxidationsstufen 0

und -1 vor. Die schwereren Halogene können aber von starken Oxidationsmitteln oxidiert werden. Die maximale Oxidationsstufe die hierbei erreicht wird ist $+7$ (bei Cl und I). Allein Iod ist in der Lage als Lewis-Säure zu reagieren, beispielsweise bei der Reaktion von I_2 und I^- zu I_3^- . Die X-X-Bindung in elementaren Halogenen ist relativ schwach und kann leicht gespalten werden (z. B. durch Photolyse, Dissoziationsenergien: F_2 , $\Delta H = +158.2$; Cl_2 , 243.7 ; Br_2 , 193.1 ; I_2 , 151.5 kJ/mol). Aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration reagieren Halogene mit elektropositiven Elementen zu Salzen, Verbindungen mit elektronegativen Elementen haben hohen kovalenten Bindungsanteil. Die Halogenwasserstoffsäuren sind starke Säuren (pK_S -Werte: HF, 3.17 ; HCl, -6.1 ; HBr, -8.9 ; HI, -9.3). Es existieren eine ganze Reihe von Sauerstoffverbindungen und sauerstoffhaltige Säuren, z. B. F_2O (Sauerstoffdifluorid), Halogenoxide des Typs X_2O , XO_2 , XO_7 ($X = Cl, Br, I$), HXO_y ($y = 1-4$).

4.3. Chalkogene (gr.: chalkos = Erz):

Sauerstoff

Sauerstoff kommt zu ca. 21 Vol.-% in der Luft vor aus der er durch fraktionierte Destillation (Sdp.: $-183^\circ C$; N_2 : $-196^\circ C$) gewonnen wird. Neben O_2 existiert noch eine zweite Modifikation das *Ozon* (O_3), das als Desinfektionsmittel und als Oxidationsmittel in der organischen Synthese eingesetzt wird. Man erhält es durch Umsetzung von Sauerstoffatomen O mit O_2 . Die dazu nötige Energie führt man durch elektrische Glimmentladungen (Siemens'scher Ozonisorator) zu. Es wird photochemisch zerstört und schützt auf diese Weise die Erdoberfläche vor harter UV-Strahlung. Daneben wird es durch Radikal-Bildner chemisch zerstört (Schlagworte: Ozonloch; FCKW: stabile Verbindungen, gelangen bis in die Ozonschicht der Atmosphäre ohne zerstört zu werden, bilden dort langlebige Cl-Radikale, die Ozon in einer Radikalkettenreaktion zerstören):

Das *Wasserstoffperoxid* H_2O_2 wurde 1801 durch Thénard bei der Hydrolyse von BaO_2 (aus Ba und O_2) entdeckt. Ab 1905 konnte es durch elektrolytische Oxidation von Schwefelsäure ab 1945 durch das Anthrachinon-Verfahren erhalten werden. Es findet als Bleichmittel, und Desinfektionsmittel Verwendung

Bei der Umsetzung von Sauerstoff mit Alkalimetallen entstehen je nach eingesetztem Metall Oxide (Li_2O), Peroxide (Na_2O_2) und Superoxide (KO_2).

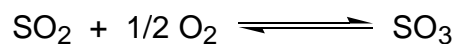
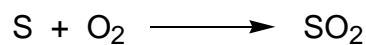
Schwefel

Schwefel wird aus unterirdischen Vorkommen von elementarem Schwefel mithilfe des Frasch-Verfahrens oder aus H_2S (giftiges Gas z. B. aus der Entschwefelung von Erdgas) über den sogenannten Clauß-Prozeß hergestellt. Schwefel bildet bei Raumtemperatur Ringe (stabilste Form S_8 , S_7 - S_{12} wurden synthetisiert). Am Schmelzpunkt (119°) bildet sich eine leichtflüssige Schmelze von S_8 -Ringen, die beim weiteren Erwärmen aufbrechen und lange Ketten entstehen lassen. Die Viskosität der Schmelze nimmt deshalb zu (zähflüssig). Erwärmt man weiter, so zerfallen die langen Ketten wieder in kürzere Bruchstücke. Am Siedepunkt (444°C) gehen kurze Ketten und Ringe in die Gasphase über wo sie bei Zuführung von noch mehr Energie bis zum S_2 und schließlich zu S-Atomen zerfallen.

Verwendung von Schwefel: Vulkanisieren von Kautschuk (Verknüpfen von Kautschuk-Ketten untereinander), Synthese von Schwefelsäure.

Schwefelsäure H_2SO_4

Schwefelsäure entsteht durch Hydrolyse von SO_3 , das man durch Verbrennen von elementarem Schwefel erhält. Diese Reaktion verläuft in zwei Stufen:



Beide Reaktionen sind exotherm, die zweite ist allerdings eine Gleichgewichtsreaktion. Nach dem Prinzip von LeChatelier muß man die Reaktionstemperatur bei einer exothermen Reaktion möglichst niedrig halten um das Gleichgewicht auf die Seite des Produkts zu ziehen. In der Technik löst man dieses Problem dadurch, daß man die beiden Reaktionen entkoppelt, d. h. also zuerst zum SO_2 umsetzt, dann abkühlt und dann erst weiter unter Einsatz eines Katalysators zum SO_3 umsetzt. Je nach Katalysator bezeichnet man die Verfahren als Bleikammerverfahren (altes Verfahren, NO-katalysiert) bzw. Kontaktverfahren (V_2O_5 -katalysiert).

Schwefelsäure ist eine starke Säure, die zusätzlich noch stark wasserentziehend und oxidierend (Beispiel: Auflösen von Kupfer) wirkt.

1. **Gruppe 15:**

(Erklären der Gruppeneinteilung, Gruppe 15 vs. 5. Hauptgruppe)

5. Stickstoff

Ca. 79 Vol.-% in der Luft; Darstellung: Linde-Verfahren oder entfernen von O₂ durch Oxidation (z. B. C oder Cu)

Ammoniak: Haber-Bosch-Verfahren (α-Eisen, 500°C, 17 bar): ca. 18% im Volumenstrom

Grund: exotherme Reaktion, Prinzip von Lavoisier, **Gleichungen hinschreiben**

Giftiges Gas, Sdp.: ca -30 °C; Verwendung: Salpetersäure, Düngemittel, Base, Organische Synthese

Reaktortechnik: lange Kolonnen aus weichem Eisen ummantelt mit Stahlrohr in dem kleine Löcher zur Abführung von Wasserstoff gebohrt sind, Grund: Wasserstoff diffundiert in hartes Eisen und reagiert mit dem Kohlenstoff zu Methan, damit wird der Stahl weich und würde platzen

Andere Stickstoff-/Wasserstoffverbindungen: N₂H₄, HN₃

Verwendung, org. Chemie, Sprengstoffe, Raketentreibstoff (Reaktionsgleichung)

Salpetersäure: Ostwald-Verfahren, Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff an Pt/Rh-Netzen, stark exotherme Reaktion, sehr kurze Kontaktzeiten und rasches Abschrecken nach der Umsetzung sonst Zerfall zu N₂ und O₂, Weiteroxidation zu NO₂, Einleiten in Wasser gibt HNO₃ und HNO₂; HNO₂ reagiert mit O₂ zu HNO₃;

Verwendung: Kunstdünger, Säure, Oxidationsmittel, Metallurgie (löst Silber auf)

Königswasser: HNO₃ + 3 HCl -> NOCl + 2 Cl + H₂O; löst Gold und Platin auf;

6. Phosphor

Vorkommen: Apatit, Calcium Phosphat, Eisenphosphat;

Modifikationen: Weißer (P₄, hinmalen, Valenzwinkel: 60° !!!), roter und violetter Phosphor

Grund: keine Ausbildung von Mehrfachbindungen zur Absättigung der Valenzen

Synthese: Ca₃(PO₄)₂ + 3 SiO₂ + 5 C -> 3 CaSiO₃ + 5 CO + 1/2 P₄; +1540 kJ/mol

Im el. Lichtbogenofen (Kohleelektroden), Phosphor verdampft unter den Bedingungen und wird in Sprühtürmen mit Wasser niedergeschlagen, Reinigung durch Destillation

Verwendung: Synthese von Phosphorsäure; Verbrennen zu P₄O₁₀ (Struktur hinmalen)

Stark exotherme Reaktion, Brandbomben

Wichtige Verbindungen: PH_3 (giftiges Gas, $\text{P}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_2$, Hypophosphorige Säure); H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 , H_3PO (Strukturen hinmalen, fünfbindiger Phosphor, Tautomere, Oxidationsstufen, Protonenzahl); P_4O_{10} , P_4O_6 (Strukturen hinmalen)

Phosphorsäure: aus P_4 oder aus Calciumphosphat mit Schwefelsäure (weniger sauber)
Verwendung: Starke Säure, Düngemittel, Waschmittel (Polyphosphate, Kondensation von Phosphaten hinmalen, Komplexierung von Metallionen, **Perphosphate**)

7. Arsen

Wichtig: AsH_3 für Halbleitertechnologie (GaAs aus AsH_3 und Me_3Ga), aus Arseniden (Zn_3As_2) mit Säuren oder durch Reduktion von AsCl_3 (Formeln hinmalen);
Arsentrioxid: Erbschaftsregelung

8. Antimon,, Bismut:

Weniger wichtig, aber: bei Bismut (und Tl, Pb, Po, At) ist die stabilste Oxidationsstufe um 2 Werte niedriger als die maximale !!!; Grund: 6s-Elektronen werden durch die hohe Kernladung besonders stark gebunden; $\text{Bi}(+5)$ ist ein sehr starkes Oxidationsmittel.

2. Gruppe 14 (Kohlenstoffgruppe):

9. Kohlenstoff:

Vorkommen: anorganisch, Carbonate (meist aus Schalen von Mikroorganismen, Biomineralisation), Kohlendioxid; organisch, Erdöl, Erdgas (aus Zersetzung von Lebewesen)

Beim Kohlenstoff: maximale Tendenz zur Bildung von ketten- und ringförmigen Molekülen (4-bindig, weder sehr elektronegativ oder –positiv, kovalente Verbindungen)

Oxidationsstufen: +4, +2, -4 (Carbide: ionisch, kovalent, metallisch)

Hybridisierung: sp^3 -> tetraedrisch (109°), sp^2 -> trigonal planar (120°), sp -> linear (180°)

Beispiele: Methan, Benzol, Acetylen

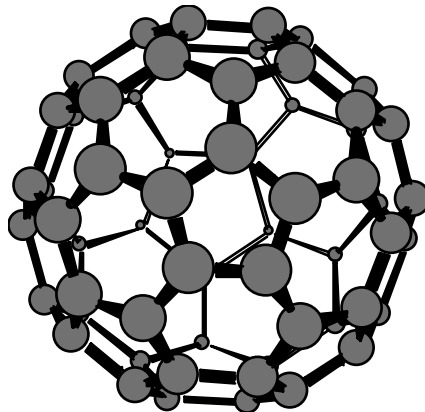
Aromatische Verbindungen: cyclische Moleküle mit ausschließlich sp^2 -hybridisiertem

Kohlenstoff; wichtig: colineare π -Orbitale; $4n+2$ π -Elektronen (hoher Energiegewinn,

Mesomerie, Beispiele: Benzol, Cp, Naphthalin); $4n$ π -Elektronen (antiaromatisch)

Vorkommen in elementarer Form: Diamantstruktur (Adamantan hinmalen), Graphit (versetzte Schichten (ABABAB und ABCABC), Fullerene (C_{60} , etc.):

Synthese: Verdampfen von Kohlenstoffelektroden im Lichtbogen unter Inertgas, ursprüngliche Intention, Synthese von langen Kohlenstoffketten (postuliert als Kohlenstoffhaltige Spezies im interstellaren Raum)



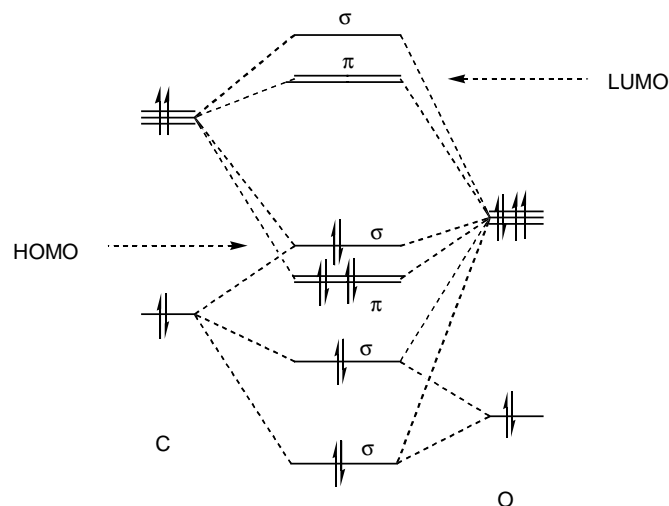
Kohlenstoffoxide: CO, CO₂, C₃O₂, usw. (Lewis-Formeln hinmalen)

Synthese von CO₂: $C + O_2 \rightarrow CO_2$; $\Delta H = -393$ kJ/mol

Bei hoher Temperatur: $CO_2 + C \rightarrow 2CO$; $\Delta H = +172$ kJ/mol, Boudouard-Gleichgewicht

Bei 400°C: 99% CO₂; bei 900°C 97% CO,

MO von CO: σ -Donor, π -Akzeptor, Metall-Carbonyl-Komplexe



Stabilisierung von Übergangsmetallatomen in niedrigen Oxidationsstufen durch π -Rückbindung in leere π -Orbitale

Carbonate, Hydrogencarbonate: Salze der Kohlensäure

CO: formal Anhydrid der Ameisensäure, aber CO und Wasser setzen sich zu CO_2 und Wasserstoff um

C_3O_2 : Anhydrid der Maleinsäure, Reaktion anhand der Lewis-Formel erklären

Organische Chemie folgt noch

10. Silizium:

Wichtigster Gesteinsbildner (Silikate, Quarz)

Halbleitertechnologie

Oxidationsstufen: +4, (+2), -4 (Silizide, Beispiel: Si_4^{4-})

Herstellung aus Quarz: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$; -293 kJ/mol, geht auch mit anderen Metallen, nicht mit C (Bildung von SiC, isostrukturell zu Diamant)

Reinigung: $\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2$; Destillation; bei Temperaturen über 500°C ,

Rückreaktion; Endreinigung und Kristallisation durch Zonenschmelzen;

Dotierung durch Aufdampfen und Eindiffundieren von Elementen der 3. und 5. Gruppe

Silikone (Rochow-Synthese):

Beispiel: $2\text{MeCl} + \text{Si} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiCl}_2$, Cu-Katalysator; Nebenprodukte Me_3SiCl , MeSiCl_3 , SiCl_4 ;

Trennung durch Destillation;

Hydrolyse ergibt Öle und Kunststoffe mit hoher Chemikalien-Resistenz; Unterschied zu Ketonen, Kettenabbruch, Verzweigung, Feintuning durch Variation der Substituenten am Silizium (Quervernetzung)

SiH_4 aus SiCl_4 und LiAlH_4

Silikate:

Silizium ist vierbindig und bildet nur schwache Doppelbindungen: hohe Tendenz zur Vernetzung

Bildung: formal ausgehend von SiO_2 (erweiterte Diamantstruktur, Quarz) durch addition von basischen Oxiden (Na_2O , CaO) oder Hydroxiden;

$\text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_4\text{SiO}_4$ (Orthosilikat), isolierte SiO_4 -Tetraeder; Zirkon ZrSiO_4

$\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3$ (Metasilikat), SiO_4 -Tetraeder in Ketten und Ringen; Beryll

$\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ cyclisches Silikat

$4\text{SiO}_2 + 3\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_6\text{Si}_4\text{O}_{11}$ (Bandsilikat)

$2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Schichtsilikat), Talk $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

Glas: metastabile, amorphe Schmelze sehr hoher Viskosität und sehr hoher Aktivierungsenergie zur Kristallisation, Gemische basischer Oxide (Na, K, Ca, Ba, Pb, Zn) mit sauren Oxiden (Si, B, P), Färbung durch Beimischung von Übergangsmetalloxiden (Fe(II), grün; Fe(III), Mn (IV) braun, Co(II), blau, Ag(I) gelb, U(VI) orange)

Baustoffe: Alumosilikate unterschiedlicher Zusammensetzung mit verschiedenen Zuschlägen, Härten durch chemische Umsetzung des Wassers (im Gegensatz zu Kalkmörtel)

11. Germanium:

Praktisch die gleiche Chemie wie Silizium nur seltener und damit teurer, Halbleitertechnologie

12. Zinn:

Herstellung aus SnO_2 (Zinnstein): $\text{SnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}$; Verunreinigungen werden durch Schmelzen des Zinns (232°C) abgetrennt (bleiben fest);

Oxidationsstufen: +4

Modifikationen: α -Zinn (Diamantgitter); β -Zinn (verzerrt hexagonal dichteste Packung, metallisch); **Zinnpest**: bei tiefen Temperaturen Übergang von β -Zinn in α -Zinn; Zerbröseln
Verwendung in Legierungen: Bronze (7-20 % Sn, Rest Cu und andere Metalle), Weißblech (Lebensmiddeldosen), Lagermetalle (Sn, Cu, Pb), Lötzinn (40-70% Sn, Rest Pb)

Organozinnverbindungen: Fungizide, Bakterizide

Recycling: $\text{Sn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4$ (Destillation)

13. Blei:

Herstellung aus PbO oder PbS

Röstreduktion: $\text{PbS} + 1.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$ (Rösten); $\text{PbO} + \text{C} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}$ (Reduktion)

Röstreaktion: $\text{PbS} + 1.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$ (Rösten); $2\text{PbO} + \text{PbS} \rightarrow 3\text{Pb} + \text{SO}_2$ (Reaktion)

Smp: 327°C ; Oxidationsstufen: +2, (+4)

Verwendung:

- a) Bleiakku; Eigenschaft von PbO_2 (Leiter); Reaktionsgleichungen (Laden, Entladen)
- b) Bleirohre (Antike, giftig bei saurem Wasser)
- c) Bleiweiß ($\text{Pb}(\text{OAc})_2$); Bleigelb (PbCrO_4)
- d) Bleiglas
- e) Im Benzin: $\text{Pb} + 4 \text{Na} \rightarrow \text{Na}_4\text{Pb}$; $\text{Na}_4\text{Pb} + 4\text{CH}_3\text{-Cl} \rightarrow 4 \text{NaCl} + \text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ (Anti-Klopffmittel, erzeugt viele Methyl-Radikale, gleichmäßige Verbrennung des Kraftstoffs; heute: hoher Anteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen)
- f) Munition (hohe Dichte, hohe Durchschlagskraft; Schrot; Umweltproblem)

Bleioxide: PbO (gelb); Pb_3O_4 (orange-rot, Mischoxid, Mennige, Rostschutzmittel); PbO_2 (schwarz, starkes Oxidationsmittel)

3. Gruppe 13 (Borgruppe; Erdmetalle):

14. Bor:

Vorkommen: in Boraten (Salze der Borsäure H_3BO_3); wichtig: Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Oxidationsstufen: +3; kommt nie als isoliertes B^{3+} -Ion vor (zu hohe Ladungsdichte, starke Lewis-Säure)

Eigenschaften: Halbmetall; mehrere Modifikationen (alle enthalten B_{12} -Ikosaeder)

Lewis-Azidität: Elektronensextett

Lösungen des Problems:

- Addition von Lewis-Basen (BF_4^-)
- π -Rückbindung vom Liganden (BF_3 , B_2O_3 (Schichtstruktur))
- 3-Zentren-2-Elektronenbindung (B_2H_6 , Bananenbindung)

Ausgehend von B_2H_6 kann man zahlreiche Borane synthetisieren (Käfigstrukturen)

Herstellung: Reduktion von B_2O_3 mit Mg oder BBr_3 mit H_2

Verwendung: Perborate, Halbleiterindustrie, Chemie (Borierungen)

Borazol (vgl. Benzol): isoelektronischer Ersatz von C durch N und B

($3\text{BH}_3 + 3\text{NH}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 + 3\text{H}_2$); nahezu gleiche Eigenschaften wie Benzol; Borazid: wie

Graphit (aber kein elektrischer Leiter)

15. Aluminium:

Vorkommen: Bauxit Al_2O_3 mit Fe_2O_3 und viele andere Mineralien

Trockener Aufschluß: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2$

$\text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (löslich, Ausfällen durch CO_2)

$\text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{Fe}(\text{OH})_3$ (unlöslich)

Nasser Aufschluß: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (löslich, Fe bleibt ungelöst)

Darstellung: Schmelzelektrolyse von Al_2O_3 mit Kryolit (Smp.-Reduktion); Graphit-Elektroden

$\text{Al}(\text{OH})_3$: amphoter

16. Gallium, Indium, Thallium:

Geringe Bedeutung; Tl: Oxidationsstufe +1

4. Gruppe 2 (Erdalkalimetalle):

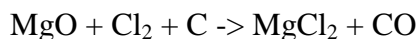
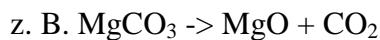
17. Alle Elemente (Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium):

Generell: weniger ausgeprägte Unterschiede zwischen dem leichtesten Element und den schwereren Elementen als in den anderen Gruppen; Gründe: Elektronenkonfiguration (xs^2), als Ionen nur zweiwertig, Ladung/Radius-Verhältnis nicht extrem, keine d-Elemente vor der Gruppe

Be(+2) bildet wie B(+3) Elektronenmangelverbindungen, ist allerdings weniger kovalent und ähnelt mehr dem Al (Schrägbeziehung)

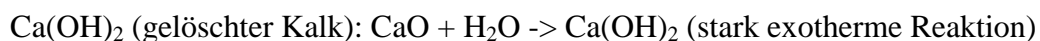
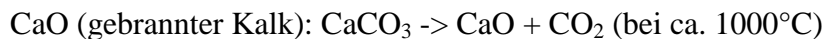
Vorkommen: in verschiedenen Gesteinen (Beryll, Magnesit ($MgCO_3$), Dolomit ($Mg/CaCO_3$), Kalk ($CaCO_3$));

Darstellung der Elemente durch Schmelzelektrolyse der Chloride (rel. niedrige Schmelzpunkte, ca. 500-800°C)



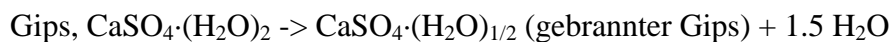
Verwendung: Mg, Ca in Legierungen (Leichtmetalle, Flugzeug- und Schiffbau; hohe Festigkeit, in Legierungen auch korrosionsbeständig)

Technisch wichtigstes Element: Calcium



Bindet mit CO_2 ab (Reaktionsgleichung)

$CaCO_3$, Wasserhärte (im mg CaO pro 100 ml Wasser), beim Kochen:



Vorkommen: natürlich und aus Rauchgasentschwefelung

Calciumcarbid: $CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$, + 450 kJ/mol (im el. Widerstandsofen, 2500°C, früher enorme technische Bedeutung, Acetylenchemie, Hydrolysegleichung)

Kalkstickstoff (Calciumcyanamid): $CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$ (exotherm, Struktur des Cyanamid-Ions, Düngemittel, Hydrolyse zu Ammoniak und CO_2)

Grignard-Verbindungen: $Mg + RCl \rightarrow RMgCl$ (einige Umsetzungen in der org. Chemie zeigen)

5. Gruppe 1 (Alkalimetalle):

18. Alle Elemente (Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Francium):

Vorkommen: in Form der Halogenide

Herstellung: reine Halogenide durch Kristallisation von Rohsalzen

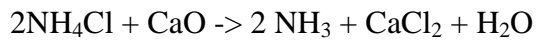
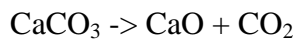
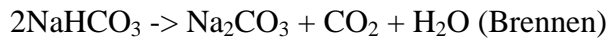
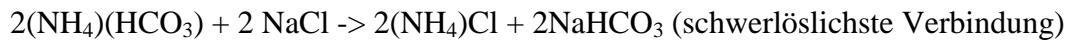
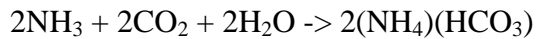
Dann: Schmelzflußelektrolyse

Wichtige Verbindungen:

NaOH (Chloralkali-Elektrolyse, Diaphragma- Glocken,- Amalgam-Verfahren)

Na₂(CO₃), Soda (kommt nicht natürlich vor, leicht löslich, wichtige Base in der chem.

Industrie, Solvay-Verfahren, verwendet billigste Na- und Carbonat-Quellen):



Organolithium-Verbindungen: z. B.: $\text{BuCl} + 2 \text{Li} \rightarrow \text{BuLi (Aggregation)} + \text{LiCl}$

6. Nebengruppenelemente (eine Auswahl):

Lauter Metalle !!

Chemie wird bestimmt durch die Anzahl der d-Elektronen

Hier: Nebengruppenelemente mit den wichtigsten Oxidationsstufen hinmalen

Diskutieren anhand der Elektronenkonfiguration

Einige technisch wichtige Elemente:

19. Titan:

10.-häufigstes Element in der Erdkruste (0.43%), nach Mg, und H, aber vor N, Cl, C, F, P, Ms, S, Cr, Ni, Cu, aber weit verteilt (Ähnlichkeit mit Si !!!, formal 4-wertiges Kation, ähnlicher Ionen-Radius)

wichtigste Vorkommen: Ilmenit (FeTiO_3), Perowskit (CaTiO_3), Rutil (TiO_2),

Leichtmetall (Dichte: 4.5 g/cm), hohe Festigkeit wie Stahl, Korrosionsbeständig, leicht wie Aluminium, aber hoher Schmelzpunkt ($>1600^\circ\text{C}$)

D. h. Verwendung in Legierungen, Flugzeug und Schiffbau, Reaktoren, künstliche Hüftgelenke (physiologisch unbedenklich)

andere Verwendungen: Weißpigment (TiO_2), Katalysator bei der Ethylenpolymerisation

Darstellung: nicht durch Reduktion mit C (Bildung von TiC und TiN, Hartstoffe, Smp.: ca. 3000°C)

Bei ca. 900°C : $\text{TiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{TiCl}_4$ (Flüssigkeit, Reinigung durch Destillation)

$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$ (Kroll-Prozeß)

Sehr reines Titan: Zersetzung von TiI_4 an einem glühenden Wolframdraht

Bei 500°C im Vakuum: $2\text{I}_2 + \text{Ti} \rightarrow \text{TiI}_4$; bei 1200°C : $\text{TiI}_4 \rightarrow \text{Ti} + 2\text{I}_2$ (Arkel-de Boer Verfahren, chemischer Transportprozess)

TiO_2 : das Weißpigment, ungiftig, beständig gegen Umwelteinflüsse, hohe Deckung entweder durch Hydrolyse von TiCl_4 (Reaktionsgleichung)

Oder durch Kochen von $\text{FeTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ mit verd. H_2SO_4 (Reaktionsgleichung)

FeSO_4 in Kläranlagen, Dünnsäureproblem

Ethylen-/Propylen-Polymerisation: es ist thermodynamisch günstig aus einer C=C-Doppelbindung zwei C-C-Einfachbindungen zu machen, obwohl die Entropie dagegen spricht

Früher: hoher Druck und hohe Temperatur, HDPE (hohe Verzweigung, teilweise Radikalprozesse)

Ziegler-Natta-Verfahren (bei Normaldruck und -temperatur): Reduktion von TiCl_4 zu TiCl_3 mit AlEt_3 in Gegenwart von MgCl_2 , Bildung von Ti-Alkyl-Spezies, Insertion von Ethylen, LDPE, lineare Ketten, bessere Materialeigenschaften (Reaktionsgleichungen !!!)

20. Eisen:

4.-häufigstes Element in der Erdkruste (3.8%), Eisenzeit

wichtigste Vorkommen: Fe_2O_3 (Roteisenstein), Fe_3O_4 (Magnetit), FeO (Hämatit) FeS_2 (Pyrit, Oxidationsstufe +2)

wichtigstes Gebrauchsmetall: Gußeisen, Stahl,

Hämoglobin (roter Blutfarbstoff): Enzym enthält Eisen, Transport von Sauerstoff im Blut

Roheisen: Hochofenprozess (hinzeichnen)

Beschickung von oben, abwechselnd Kohle und Fe-Erz mit Zuschlag (je nach Erzqualität: CaO oder $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$)

Von unten wird vorerhitzte Luft (700°C) eingeblasen, es entsteht CO

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$, weiter oben reagiert das CO_2 wieder mit C zu CO (Boudouard-Gleichgewicht), in den oberen kälteren Zonen zerfällt das CO wieder zu C und CO_2 , der Kohlenstoff reduziert dort das Eisen $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$, löst sich in diesem und erniedrigt den Schmelzpunkt von 1540°C auf $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$

Flüssiges Fe sammelt sich am Boden des Hochofens, darüber schwimmt die Schlacke (Ca-Al-Silikat), beide werden von Zeit zu Zeit abgestochen, das CO/CO_2 -Gemisch entweicht oben und wird zur Vorerwärmung der Zuluft verwendet

Roheisen: 2-4 Gew.-% Kohlenstoff, Si, P, Mn, S

Verwendung als Gußeisen (relativ spröde, nicht geeignet zum Schmieden und für hohe mechanische Beanspruchung, Grund: es entstehen beim Abkühlen Fe_3C -Partikel in der Eisenphase)

Verwendung der Schlacke bei der Zementherstellung

Stahl: Eisen mit einem C-Gehalt von <1.7%

Entweder durch Einblasen von Luft/Sauerstoff in geschmolzenes Eisen (Windfrisch-Verfahren, LD-Verfahren Konverter hinzeichnen)

Oder durch Zugabe von Alteisen (Fe_2O_3 , Herdfrisch-, Siemens-Martin-Verfahren)

Bei der Stahlherstellung: Zugabe von Legierungsmetallen:

Ni, Zähigkeit; Cr, Härte, W, Mo, V (Härte und Temperaturbeständigkeit), Co
(Permanentmagnete)

Si (chemische Resistenz)

V2A: 71% Fe, 20% Cr, 8% Ni, Rest: Si, Mn, C

Reinsteisen: Mond-Verfahren

$\text{Fe (Pulver)} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe(CO)}_5$ (Destillation), Zersetzung ab ca. 300 °C