Edelgase

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Ra	
0.0046	0.0016	0.933	0.0001	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-18}$	Vol% in Luft
$1s^2$	$2s^22p^6$	$3s^23p^6$	$4s^24p^6$	$5s^25p^6$	$6s^26p^6$	Konfiguration
4.2	27.07	87.29	119.7	165.04	211	Siedepunkt (K)
2372	2080	1520	1351	1170	1037	Ionisierungsenergie ($kJmol^{-1}$)

Gewinnung: Luftverflüssigung: 1. Entfernung: N_2, O_2, H_2O, CO_2
2. Adsorption an Aktivkohle

Aus Erdgas (He)
Aus Industrieabgasen (Ar)

Verwendung: He: zur Kühlung supraleitender Magnete, Tauchgas, Trägergas, Ballone

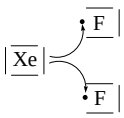
Ne, Kr, Xe Ar: Füllungen von Glühlampen, Gasentladungslampen, Schutzgas, Schweißtechnik,

Xe, Rn: Medizintechnik

Verbindungen: *Edelgas-Chlathrate*: In den Hohlräumen des Wirtsgitters sind Gasatome eingelagert

Fluorverbindungen: Hauptsächlich Xe: XeF_2, XeF_4, XeF_6 sind starke Fluorierungsmittel. Keine stabilen Verbindungen von He, Ne und Ar.

Die Bindung erfolgt durch Promotion von Elektronen aus den p-Orbitalen in die d-Orbitale.



Halogene

Konfiguration:

X	**allgemein**	**Elektronen-Konfiguration X** ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ **ns^2 np^5**
F	**Fluor**	
Cl	**Chlor**	⇒ **Hohe Elektronenaffinität**
Br	**Brom**	
I	**Iod**	⇒ **Anionen stabil** ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ **ns^2 np^6**
At	**Astat**	**Halogenid-Ionen X^- (Edelgasschale)**

⇒ **X_2 sind (starke) Oxidationsmittel**

Oxidationsmittel:

Oxidationszahlen

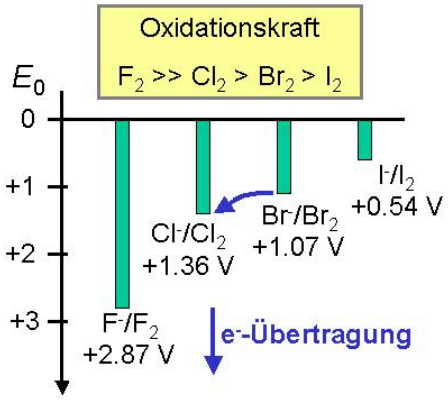
$$\overset{0}{Cl_2} + 2\,\overset{-1}{Br^-} \rightarrow \overset{0}{Br_2} + 2\,\overset{-1}{Cl^-}$$

Technische Bromgewinnung aus Bromiden oder bromidhaltigen Chloriden

$$\overset{0}{Cl_2} + 2\,\overset{-1}{I^-} \rightarrow \overset{0}{I_2} + 2\,\overset{-1}{Cl^-}$$

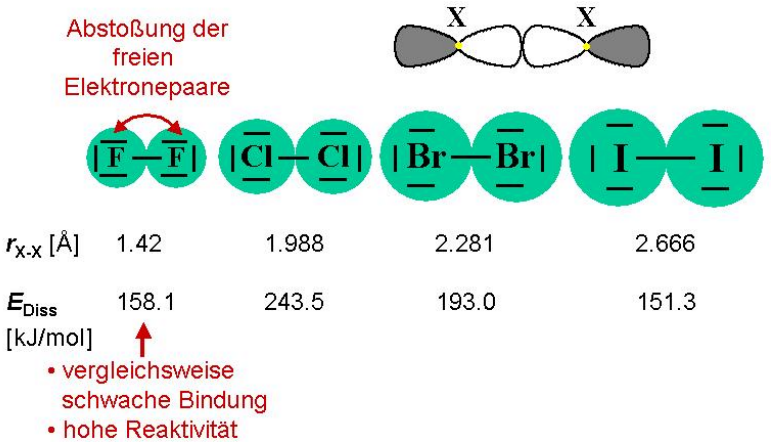
$$\overset{0}{Br_2} + 2\,\overset{-1}{I^-} \rightarrow \overset{0}{I_2} + 2\,\overset{-1}{Br^-}$$

Das leichtere Halogen setzt das schwerere durch Oxidation aus seinem Halogenid frei.



Eigenschaften:

	Farbe (Gas)	Smp. °C	Sdp. °C	T_{krit} °C	$E_{diss.}$ kJ/mol
F_2	Fast farblos	-219.6	-187.5	-129	158.1
Cl_2	Gelbgrün	-101.0	-34.1	143.5	243.5
Br_2	Rotbraun	-7.3	58.8	311	193.0
I_2	Violett	113.6	185.2	-	151.3
At_2	-	~300	~370	-	95.0



Vorkommen:

F	Cl	Br	I	
0.027	0.19	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	Gewichtsprozent (Erdrinde)

Mineralisch

F **Fluor:** **Flußspat CaF_2, Kryolith $NaAlF_6$**

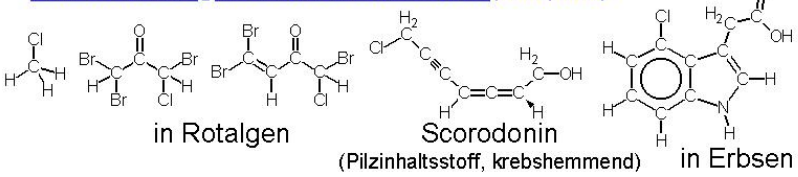
Cl **Chlor:** **Steinsalz, Meersalz NaCl, Sylvin KCl, Carnallit $KCl \cdot MgCl_2$**

Br **Brom:** **als Begleitelement in Carnallit $KCl \cdot MgCl_2$**

I **Iod:** **in Meeresalgen, im Chilesalpeter als $Ca(IO_3)_2$**

At **Astat:** **nur in Spuren**

Natürliche organische Vorkommen (Beispiele)



Fluor

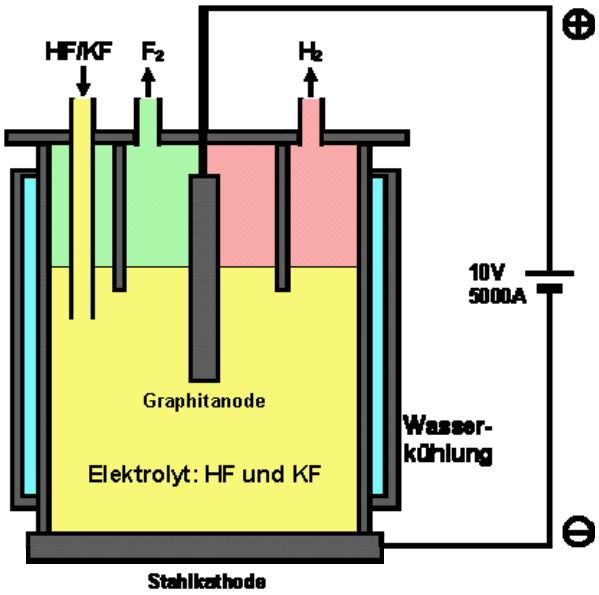
Eigenschaften: Kp: -188°C, leicht grünliches, sehr giftiges Gas

Gewinnung:

$$\underset{\textit{Flussspat}}{CaF_2} + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HF + CaSO_4$$

Reduktion aus HF nur durch Schmelzflusselektrolyse möglich.

$$2\,HF \longrightarrow H_2 + F_2 \qquad \Delta H = 542.6\ kJmol^{-1}$$



In wässriger Lösung kommt es zur Bildung von Sauerstoff:

$$2\,F_2 \;+\; 2\,H_2O \longrightarrow 4\,HF \;+\; O_2$$

In der Schmelzflusselektrolyse wird daher ein Gemisch aus HF und KF als Elektrolyt verwendet.

Obwohl Fluor mit praktisch allen Elementen (außer, He, Ne, Ar) reagiert, bilden manche Metalle (Kupfer, Stahl) eine dichte schützende Metallfluoridschicht (Passivierung) und sind deshalb als Reaktionsgefäße für Umsetzungen mit Fluor geeignet.

Verwendung: Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon) durch radikalische Polymerisation von Tetrafluorethylen.

Als Kühlmittel: Freon (CCl_2F_2)

Zur Urananreicherung über UF_6 (sublimiert bei 57°C)

Chlor

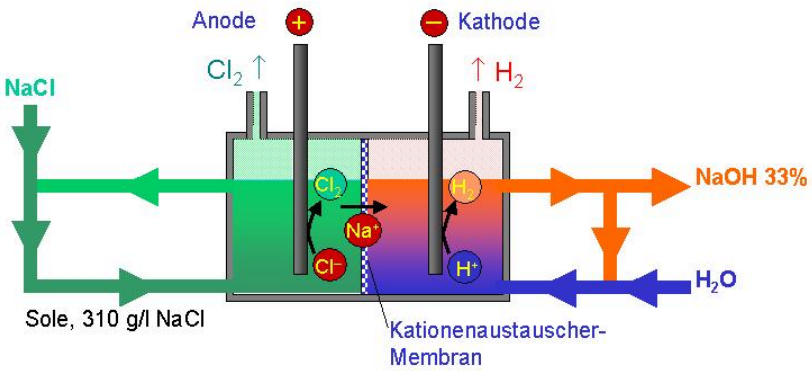
Eigenschaften: Kp: -34°C, gelblich grünes, giftiges Gas

Gewinnung: Chloralkalielektrolyse

Kathode ⊖ $H^+ + e^- \rightarrow ½ H_2$ Kathodenraum H^+ ver-braucht OH^- bleibt zurück

Anode ⊕ $Cl^- \rightarrow ½ Cl_2 + e^-$

Membran: Na^+-Transport



Reaktionsräume getrennt wegen Reaktion von Cl_2 mit OH^- und Chlorknallgasbildung.

$$Cl_2 + 2\,OH^- \longrightarrow OCl^- + Cl^- + H_2O$$

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,HCl$$

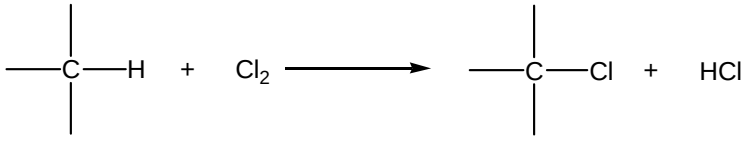
Ältere Verfahren zur Chlorgewinnung aus HCl:

$4\,HCl + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,Cl_2$ $\Delta H = -114\ kJmol^{-1}$ *Deacon-Verfahren*

$4\,HCl + MnO_2 \longrightarrow 2\,H_2O + MnCl_2 + 2\,Cl_2$ *Weldon-Verfahren*

Reaktivität: Sehr reaktiv: reagiert außer mit Edelgasen, O_2 und N_2 mit praktische allen Elementen. Mit Metallen oft heftige Reaktion zu den entsprechenden Chloriden.

Aus vielen H-Verbindungen kann Chlorgas den Wasserstoff abstrahieren.



$C_{10}H_{16}$(Terpentinöl) + Cl_2 ⟶ 10 C + 16 HCl

$H_2S + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + S$

Verwendung: Als Desinfektionsmittel,
Zwischenprodukt für Kunststoffe (Polyvinylchlorid (PVC)),
Bleichmittel

Brom

Eigenschaften: Braunrote stechend riechende giftige Flüssigkeit (Kp: -7.2°C)

Darstellung: $2\ KBr + 2\ Cl_2 \longrightarrow 2KCl + Br_2$ (KBr aus Meerwasser)

Reaktivität: Reaktiv aber weniger als Chlor. Im flüssigen Zustand aber trotzdem sehr reaktiv.

$$H_2S + Br_2 \longrightarrow 2\ HBr + S$$

Verwendung: Desinfektionsmittel, Pharmazeutika, Photographie (AgBr)

Iod

Vorkommen: Aus Seetang, Chilesalpeter oder Erdölbohrwässern in Form von IO_3^-.

Eigenschaften: Metallisch glänzender, violettschwarzer Feststoff, der leicht sublimiert.

Darstellung: $2\ HIO_3 + 5\ SO_2 + 4\ H_2O \longrightarrow 5\ H_2SO_4 + I_2$

Verwendung: Photographie, Desinfektionsmittel, Flammschutzmittel
Metallgewinnung: $TiI_4 \longrightarrow Ti + 2\ I_2$

Halogenwasserstoffe

	HF	**HCl**	**HBr**	**HI**
Kp:	19.5°C	-85°C	-67°C	-35°C

HF bildet im flüssigen Zustand (ähnlich dem Wasser) Wasserstoffbrückenbindungen (daher der unerwartet hohe Siedepunkt).

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ HF + CaSO_4$$

HF ist in Wasser eine schwache Säure (Flusssäure) mit $pK_S = 3.18$.
Flusssäure ätzt Glas und wird daher in Polyethylenflaschen aufbewahrt.

$$4\ HF + SiO_2 \longrightarrow SiF_4\uparrow + 2\ H_2O$$

Wasserfreie HF zeigt wie Wasser das Phänomen der Autoprotolyse:

$$3\ HF \rightleftharpoons H_2F^+ + HF_2^-$$

HCl wird aus den Elementen mithilfe eines Daniell'schen Hahnes (Quarzbrenner) hergestellt. Die Hauptmenge HCl entsteht heute als Nebenprodukt bei der Chlorierung organischer Stoffe (s.o.). Daneben kann HCl auch aus den Chloriden verdrängt werden.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl$$

$$2\,NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HCl + Na_2SO_4$$

HCl ist ein farbloses stechend riechendes Gas, das in Wasser sehr gut löslich ist (Salzsäure). Sie wird im Handel als konzentrierte Salzsäure (35-38%) vertrieben.

HBr und HI sind ebenfalls farblose stechend riechende Gase, die sich in Wassergut lösen.

$$3\,KBr + H_3PO_4 \longrightarrow K_3PO_4 + 3\,HBr$$

$$PI_3 + 3\,H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\,HI$$

	HF	**HCl**	**HBr**	**HI**
pK_S:	3.18	-6.1	-8.9	-9.3

Interhalogenverbindungen

Bei den Halogenen gibt es neben den reinen Elementverbindungen X_2 auch gemischte Verbindungen vom Typ XY sowie der Typen XY_3, XY_5 und XY_7. Viele dieser Verbindungen neigen zu Disproportionierungsreaktionen. Von den höheren Verbindungen sind bis auf ICl_3 nur jene stabil bei denen Y = F ist.

Sauerstoffsäuren der Halogene

X^-	+	O	$\longrightarrow$	XO^-	Hypohalogenite
X^-	+	2 O	$\longrightarrow$	XO_2^-	Halogenite
X^-	+	3 O	$\longrightarrow$	XO_3^-	Halogenate
X^-	+	4 O	$\longrightarrow$	XO_4^-	Perhalogenate

Hypochlorige Säure: HOCl

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

$$Cl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$$

Das Gleichgewicht liegt nur im basischen auf der rechten Seite. Durch HCl-bindende Mittel (z.B. HgO) kann auch im sauren HOCl dargestellt werden.
HOCl ist nur in wässriger Lösung bekannt, da es beim Entwässern disproportioniert.

$$3\,HO\overset{+1}{Cl} \longrightarrow H\overset{+5}{Cl}O_3 + 2\,H\overset{-1}{Cl}$$

HOCl und seine Salze sind starke Oxidationsmittel. Schematisch kann man sich eine Disproportionierung in HCl und ein Sauerstoffatom vorstellen.

$$HOCl \longrightarrow HCl + O$$

Verwendung findet es als Desinfektionsmittel, z.B. als Chlorkalk:

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl(OCl) + H_2O$$

Chlorige Säure: Die Salze der chlorigen Säure (Chlorite) werden als Sanitärreiniger benutzt.

$$2\ ClO_2 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NaClO_2 + H_2O$$

Chlorsäure: Die Chlorsäure und ihre Salze (Chlorate) sind starke Oxidationsmittel, die mit leicht oxidierbaren Substanzen oftmals explosionsartig reagieren.

$$2\ HOCl + OCl^- \longrightarrow 2\ HCl + ClO_3^-$$

$$4\ KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\ KClO_4$$

$$KClO_4 \longrightarrow KCl + 2\ O_2$$

$KClO_3$: Zündmasse von Zündhölzern, Feuerwerkskörpern

$NaClO_3$: Unkrautmittel

Perchlorsäure: Die Perchlorsäure und ihre Salze sind sehr explosiv.

NH_4ClO_4 dient als fester Raketentreibstoff.

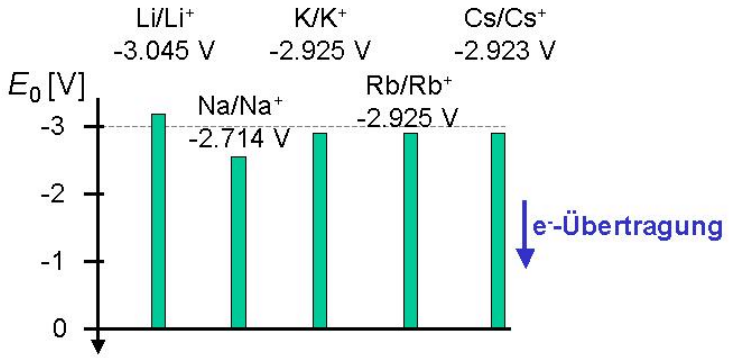
Alkalimetalle

M	**allgemein**	**Elektronen-konfiguration**
Li	**Lithium**	⇒ **Leichte Ionisierbarkeit**
Na	**Natrium**	
K	**Kalium**	⇒ **M sind (starke) Reduktionsmittel**
Rb	**Rubidium**	
Cs	**Caesium**	⇒ **Kationen stabil**
Fr	**Francium**	**M^+**
		(Edelgasschale)

Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	
$6 \cdot 10^{-3}$	2.64	2.40	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-21}$	Gew. % in Erdrinde
0.534	0.968	0.856	1.532	1.903		Dichte (g/cm^3)
180.5	97.8	63.6	38.9	28.5		Schmelzpunkt (°C)

Reduktionskraft

Li > K, Rb, Cs > Na



In den Alkalimetallen findet man metallische Bindung bei der allerdings wegen der ns^1-Konfiguration nur ein Elektron abgegeben wird. Dies bedingt eine relativ schwache Bindung zwischen den Atomen und einhergehend damit:

- niedrigere Schmelzpunkte
- geringere Härte
- geringere Dichten
- niedrigere Sublimationsenthalpien

als z.B. bei den Erdalkalimetallen (ns^2-Konfiguration).

Reaktivität:

$$2\,M + O_2 \longrightarrow M_2O,\ M_2O_2$$

$$M + H_2O \longrightarrow MOH + \tfrac{1}{2}\,H_2$$

$$M + \tfrac{1}{2}\,X_2 \longrightarrow MX$$

Die Reaktivität der Metalle nimmt mit steigender Ordnungszahl zu, da die äußeren Elektronen immer schwächer gebunden sind.

Oxidationszahlen größer als +1 sind unbekannt.
Dagegen ist z.B. Na^- bekannt. Bei der Lösung in Aminen kann es zur Disproportionierung kommen.

$$2\,Na \longrightarrow Na^+ + Na^-$$

In der Natur kommen die Alkalimetalle nur in Form von Verbindungen vor als M^+-Ionen.

Verwendung:

Li	Legierungen, Batterien (Anodenmaterial) Herstellung von Reagenzien [LiH, $LiCH_3$, $Li(CH_2)_3CH_3$] Li_2O in Gläsern / Keramiken, LiOH als CO_2-Absorbens (U-Boot) Antidepressiva (Li_2CO_3), Schmierfette (Li-Stearat)
Na	Reduktionsmittel (Ti, Zr, Ta, Th, U), org. Synthese ($PbEt_4$) Kühlflüssigkeit in Kernreaktoren $NaNH_2$ (Indigo), NaCN (Silber/Gold), NaH, Na_2O_2 (Waschmittel) Natrium-Dampflampen
K	Reduktionsmittel, besonders Na/K-Legierung (flüssig) KO_2 in Atemmasken ($4\,KO_2 + 2\,CO_2 \rightarrow 2\,K_2CO_3 + 3\,O_2$) K-Salze als Düngemittel
Rb **Cs**	Photozellen (Lichtelektr. Effekt), Sauerstoffgetter (Röhren)

Lithium

Vorkommen: In mineralischer Form (Phosphate und Silikate). z.B. $LiAl[SiO_3]_2$

Darstellung: Schmelzflusselektrolyse von LiCl.

Reaktivität: Äußerst reaktiv

mit Sauerstoff: $4\,Li + O_2 \longrightarrow 2\,Li_2O$

mit Stickstoff: $6\,Li + N_2 \longrightarrow 2\,Li_3N$

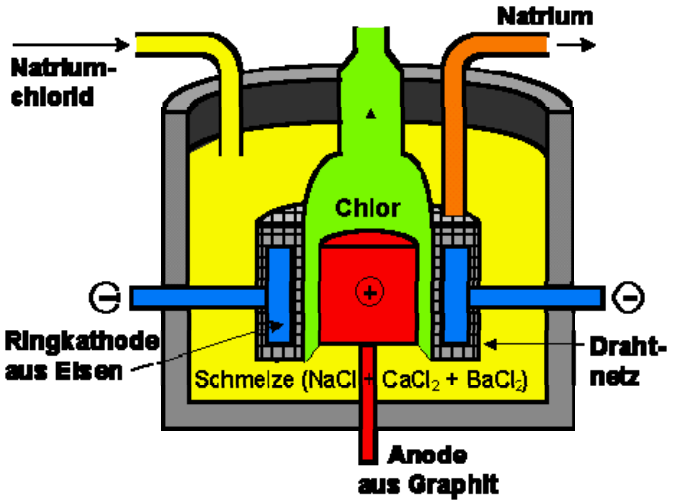
mit C, S, P $\longrightarrow Li_2C_2, Li_2S, Li_3P$

mit Wasser $\longrightarrow LiOH + ½\,H_2$

Natrium

Vorkommen: Natrium zählt zu den 7 häufigsten Elementen. Vorkommen als
Natriumfeldspat: $NaAlSi_3O_8$
Steinsalz: NaCl
Chilesalpeter: $NaNO_3$
Soda: Na_2CO_3

Darstellung: Schmelzflusselektrolyse von NaCl: $2\ NaCl \longrightarrow 2\ Na + Cl_2$



Eigenschaften: Weiches silbrig glänzendes Metall, lässt sch leicht schneiden oder pressen

Na-Salze geben gelbe Flammenfärbung

Reaktivität:mit feuchter Luft $\longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$
gegen trockene Luft recht beständig.

mit Wasser: Reaktion unter Feuererscheinung:

$$Na + H_2O \longrightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2$$

mit O_2 bei höherer Temperatur:

$$4\ Na + O_2 \longrightarrow 2\ Na_2O$$

Verbindungen: NaX (Natriumhalogenide), NaCl

NaOH (Ätznatron, Natronlauge): Starke Lauge aus der Chloralkalielektrolyse:

Seifenfabrikation, Papier- und Celluloseproduktion
Farbstoffindustrie

Na_2SO_4 (Glaubersalz): Natürliche Vorkommen (Mineralwässer), bedeutsam techn. Darstellung für Verwendung in Glas-, Farbstoff-, Textil- und Papierindustrie

$$2\ NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{800°C} Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

$NaNO_3$ (Natriumnitrat): Als Chilesalpeter abgebaut wird hauptsächlich als Düngemittel verwendet.

techn. Darst. $Na_2CO_3 + 2\ HNO_3 \longrightarrow 2\ NaNO_3 + CO_2 + H_2O$
Soda

Na_2CO_3 (Soda): Vorkommen in der Natur in sog. Sodaseen

Solvay-Verfahren:

$$\underbrace{[NH_4][HCO_3]}_{NH_3+H_2O+CO_2} + NaCl \longrightarrow \underbrace{NaHCO_3}_{\text{kleinstes LP, fällt aus}} + NH_4Cl$$

$$2\ NaHCO_3 \xrightarrow{\text{Erhitzen}} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

wegen Gleichgewicht: $2\ HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$

Einzelschritte:

1. NH_3 und CO_2 werden in eine NaCl-Lösung eingeleitet:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$
$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow [NH_4][HCO_3]$$

2. $$[NH_4][HCO_3] + NaCl \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

3. $$2\ NaHCO_3 \xrightarrow{\text{Erhitzen}} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Ammoniakrückgewinnung: Ammoniumchlorid mit gebranntem Kalk

$$2\ NH_4Cl + CaO \longrightarrow 2\ NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

Verwendung von Soda in der Glas-, Seifen-, Waschmittel-, Papier- und Zellstoffindustrie.
$NaHCO_3$ als Back- und Brausepulver.

Kalium, Rubidium, Caesium

Die Chemie von Kalium, Rubidium und Caesium gleicht der von Natrium sehr weitgehend.

Verbindungen: K_2SO_4 und KNO_3 (Kalisalpeter) sind wichtige Düngemittel.
K_2CO_3 (Pottasche) ist von Bedeutung in der Glas- und Seifenproduktion.

Erdalkalimetalle

M	**allgemein**	**Elektronen-konfiguration** ns^1 np^0
Be	**Beryllium**	⇒ **Leichte Ionisierbarkeit**
Mg	**Magnesium**	
Ca	**Calcium**	⇒ **M sind (starke) Reduktionsmittel**
Sr	**Strontium**	
Ba	**Barium**	⇒ **Di-Kationen stabil** M^{2+} **(Edelgasschale)** $(n-1)s^2$ $(n-1)p^6$ ns^2 np^6
Ra	**Radium**	

Alle Erdalkalimetalle sind typische Metalle mit höheren Dichten, Schmelzpunkten und Härten als die Alkalimetalle.
Ähnlich wie die Alkalimetalle sind sie sehr elektropositiv (unedel). Im Gegensatz zu diesen bilden jedoch Beryllium und Magnesium eine schützende Oxidschicht aus (Passivierung).
In ihren Verbindungen sind die Erdalkalimetalle praktisch immer zweiwertig (d.h. geben die beiden Außenelektronen ab).

Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	
$5 \cdot 10^{-4}$	1.94	3.39	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-11}$	Gew. % in Erdrinde

Verwendung:

Be Fenster für Röntgenröhren, Legierungen (Cu, Ni)
Desoxidationsmittel (für Cu), Nukleartechnik, Keramiken

Mg Legierungen (Flugzeug- und Automobilbau),
Reduktionsmittel ($TiCl_4 + 2\ Mg \rightarrow 2\ MgCl_2 + Ti$, auch Be, Zr, U)
Pyrotechnik (Blitzlichter), org. Synthese (Grignard-Verbindungen)
medizinisch (Hydroxid, Sulfat, Citrat, Aspartat)

Ca Reduktionsmittel (Cr, Zr, Th, Lanthanide), Legierungen,
Raffinationsmittel in der Metallurgie (Entfernung von O, S, P ...)
Herstellg von CaH_2

Sr Optische Materialien, $SrCO_3$ für Bildröhren-Glas, Rotfeuer

Ba Gettermaterial (in Röhren), Grünfeuer [$Ba(NO_3)_2$, $Ba(ClO_3)_2$],
$BaCO_3$: Keramik, Glasuren, Glas, Fotopapier
$BaSO_4$ (Schwerspat): Füllmaterial für Farben, Gummi, Lacke ...
Röntgenkontrastmittel

Beryllium

Beryllium ist in seinen löslichen Verbindungen fast immer äußerst toxisch und karzinogen. Die eigentlich recht interessante Chemie des Be ist deshalb vergleichsweise unterentwickelt.

Vorkommen: Als Beryll: $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$

Gewinnung: Durch Schmelzflusselektrolyse von $BeCl_2$.

Magnesium

Vorkommen: Als Carbonat, Silicat, Chlorid, Chlorophyll(!)
$MgCO_3$ (Magnesit), $MgCa(CO_3)_2$ (Dolomit)

Darstellung: Durch Schmelzflusselektrolyse von $MgCl_2$. Liegt als silbrig weißes Metall vor.

Reaktivität:

$$Mg + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow MgO \qquad \Delta H = -601\ kJ\ mol^{-1}$$

$$3\ Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2 \qquad \Delta H = -661\ kJ\ mol^{-1}$$

als Reduktionsmittel: $Mg + CO_2 \longrightarrow MgO + C$

Verbindungen: Halogenide, $Mg(OH)_2$, MgS, MgO (feuerfeste Steine)

Als Reagenzien in der organischen Synthese sind die sogenannten *Grignard*-Verbindungen bekannt.

$$R\text{-}X + Mg \longrightarrow R\text{-}Mg\text{-}X$$

Calcium

Vorkommen: $CaCO_3$ (Kalkstein, Marmor)
$CaSO_4$ (Gips: $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$)
CaF_2 (Flussspat)

Darstellung: Durch Schmelzflusselektrolyse von $CaCl_2$ oder aluminothermisch aus CaO. Liegt als silbrig weißes recht weiches Metall vor.

$$CaCl_2 \longrightarrow Ca + Cl_2$$

$$6\ CaO + 2\ Al \xrightarrow{1200°C} 3\ Ca + 3\ CaO \cdot Al_2O_3$$

Reaktivität:

$$Ca + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CaO \qquad \Delta H = -635\ kJ\ mol^{-1}$$

$$3\ Ca + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2 \qquad \Delta H = -432\ kJ\ mol^{-1}$$

wirkt als kräftiges Reduktionsmittel:

Verbindungen: CaO (Ätzkalk)

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \qquad \Delta H = +178\ kJ\ mol^{-1} \qquad \textit{Kalkbrennen}$$

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \qquad \Delta H = -65\ kJ\ mol^{-1} \qquad \textit{Kalklöschen}$$

Mörtelgewinnung (Luftmörtel)

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Kalkstein und Ton gebrannt: Zement (wasserhärtender Mörtel): CaO, SiO_2, Al_2O_3

Wasserhärte

$MgCa(CO_3)_2$ (Dolomit)
$CaCO_3$ (Kalk) wasserunlöslich

Verwitterung:

$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Mg(HCO_3)_2$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

wasserlösliche Hydrogencarbonate

Gleichgewicht:

$$2\,HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$$

Wasserhärte = Gehalt an Salzen im Wasser

Hydrogencarbonate = *temporäre Härte*

Beim Erhitzen:

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow \underset{\text{Kesselstein}}{CaCO_3} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Sulfate, Chloride = *permanente Härte*

1°dK (deutsche Härte) = 1 mg CaO auf 100 ml Wasser

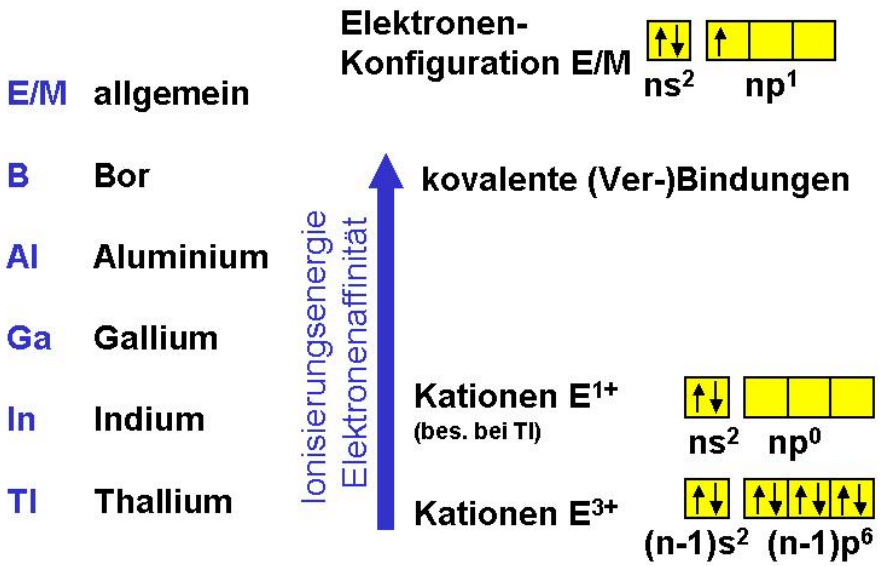
Ca-Salze bilden mit Seifen (Salze von Fettsäuren) unlösliche Ca-Seifen. Diese werden mit Phosphaten ausgefällt und an Zeolithe (3-dimensionale Silikatstrukturen) gebunden.

Gips: $CaSO_4$ kommt in der Natur als Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) oder Anhydrit ($CaSO_4$) vor.
Beim Erhitzen erhält man gebrannten Gips

$$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot 0.5\,H_2O$$

Dieser erhärtet mit Wasser zu einer aus Gipskristallen bestehenden Masse

Erdmetalle



Während Bor ein Halbmetall ist, das mehr dem Silizium als dem Aluminium ähnlich ist, sind die anderen Elemente der 3. Hauptgruppe typische Metalle.
Bor und Aluminium sind sehr reaktive Elemente die in der Natur nur als Verbindungen des Sauerstoffs vorkommen. Gallium, Indium und Thallium kommen als Begleiter des Zinks in der Zinkblende (ZnS) vor.

B	Al	
$1.4 \cdot 10^{-3}$	7.57	Gew. % in Erdrinde

Bor

Vorkommen: Als Borsäure: $B(OH)_3$ oder ihre Salze: Kernit: $Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3\ H_2O$
Borax: $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8\ H_2O$

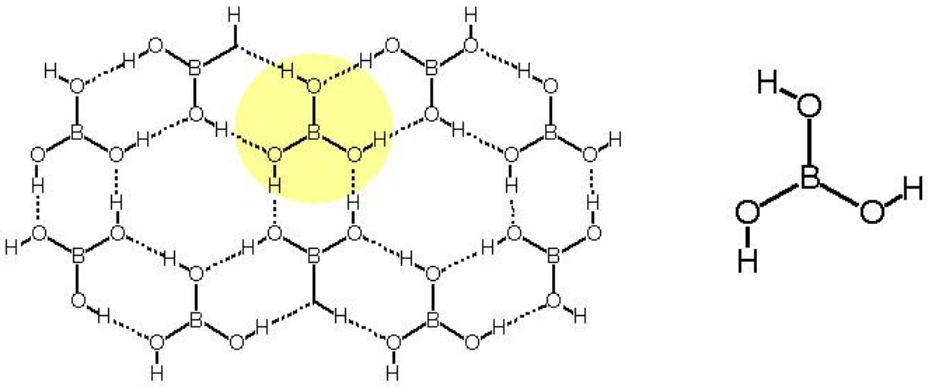
Darstellung: Durch Reduktion von BX_3 mit Wasserstoff.

$$2\ BCl_3 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ B + 6\ HCl$$

Reaktivität: Die Chemie des Bors unterscheidet sich stark von der seiner Homologen. Sie ist in gewisser Hinsicht einzigartig und wird durch den Elektronenmangelcharakter bestimmt. Es bilden sich Verbindungen mit sp^2-Hybridisierung, die ihr Elektronensextett durch zu einem Oktett zu stabilisieren trachten. Mit Wasserstoff werden sogenannte 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen (z.B. B_2H_6) ausgebildet.
Bor neigt stark zur Bildung von Käfigstrukturen mit B-B-Bindungen.

Verbindungen: Diboran: B_2H_6, Boranate: $NaBH_4$,

Die Borsäure wirkt nicht als Protonenspender sondern als OH^--Akzeptor.



$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+$$

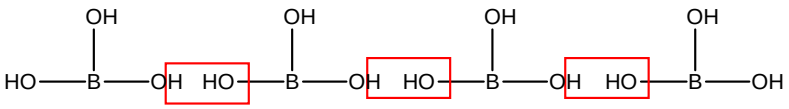
Lewis-Säure

$$OH^- + H^+$$

Lewis-Base

Säurewirkung beruht auf Bindung von OH^--Ionen

Die Salze der Borsäure sind die Borate. Dabei unterscheidet man ortho-Borate (BO_3^{3-}) und meta-Borate (BO_2^-) welche durch Abspaltung von Wasser entstehen.



Aluminium

Vorkommen:	Als Alumosilikate:	*Feldspat*:	$K[AlSi_3O_8]$	Kalifeldspat
			$Na[AlSi_3O_8]$	Natronfeldspat
		Glimmer:	$KAl_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$	
		Ton:	$Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$	
		Korund:	Al_2O_3	(Rubin: rot, Saphir: blau, Smaragd: grün, Amethyst: violett Topas: gelb
		Bauxit:	$Al(OH)_3$	

Bei den Alumosilikaten werden Silizium-Ionen Si^{4+} durch Al^{3+} ersetzt. Die zu einem neutralen Körper fehlende Ladung wird durch Alkalimetallionen (Na^+, K^+) beigebracht.

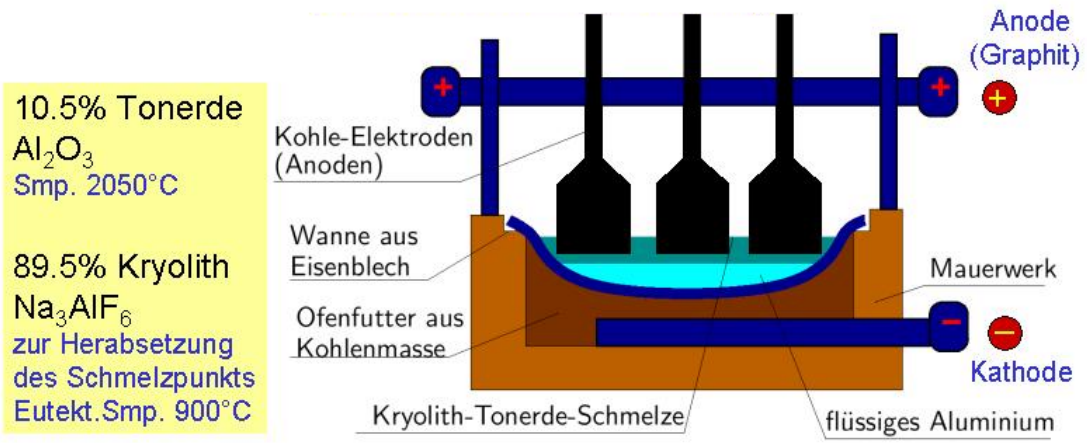
Reaktivität: $Al(OH)_3$ ist in Wasser nicht, aber in Säuren und Basen löslich (amphoter).

$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaAl(OH)_4$$

$$Al(OH)_3 + 3\,H_3O^+ \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

Gewinnung: Ausgehend von Bauxit wird Aluminiumoxid hergestellt.

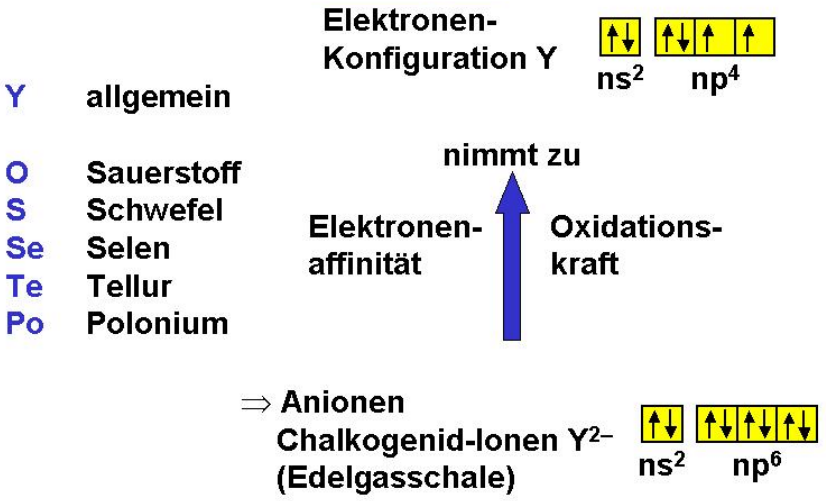
$$Al(OH)_3 \xrightarrow{400°C} Al_2O_3 + H_2O$$



Kathode ⊖ $Al^{3+} + 3\,e^- \rightarrow Al$ $\qquad$ $Al_2O_3 \rightleftharpoons 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-}$

Anode ⊕ $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^-$ $\qquad$ $3/2\,O_2 + 3\,C \rightarrow 3\,CO$

Chalkogene



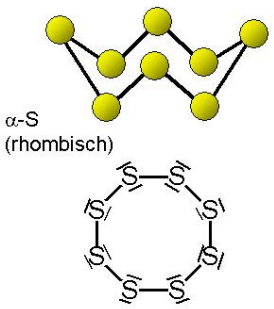
O	S	Se	Te	Po	
49.4	$4.8 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$	Gew. % in Erdrinde

Schwefel

Vorkommen: In der Natur sowohl in elementarer wie auch mineralischer (Sulfide, Sulfate) und organischer (Kohle, Erdöl) Form.

Bleiglanz	PbS	($PbS + 3/2\ O_2 \rightarrow PbO + SO_2$ rösten)
Eisenkies	FeS_2	
Zinkblende	ZnS	
Gips	$CaSO\ 2\ H_2O$	
Schwerspat	$BaSO_4$	

Struktur: Im Gegensatz zum Sauerstoff, der als O_2 vorliegt, vermeidet Schwefel als Element der 3. Periode Mehrfachbindungen zu anderen Atomen der 3. Periode und liegt deshalb als Achtring (ohne Doppelbindungen) vor.
Diese Ringe liegen in zwei Kristallmodifikationen vor (α und β-Schwefel).
Im geschmolzenen Zustand liegen auch andere Ringgrößen vor (S_6 bis S_{26}, Allotropie). Es sind auch polymere Ketten S_x bekannt.



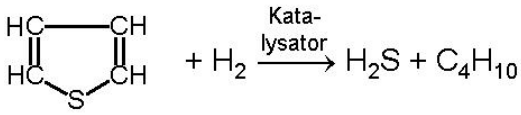
Im Gegensatz zu Sauerstoff bevorzugen Schwefel, Selen und Tellur die Ausbildung von Kettenstrukturen (⇒ Doppelbindungsregel)

Gewinnung: Aus natürlichen Vorkommen durch Aufschmelzen unter Tag mit überhitztem Wasser (155°C, 25 bar). Reinigung durch Destillation (ca. 450°C, 90% S_8). Ca. 40% der Weltproduktion.

Der Rest der Produktion erfolgt aus Schwefelwasserstoff (H_2S) der aus Erdgas, Kohle und Erdöl im Zuge der Entschwefelung gewonnen wird. Die Umsetzung zum elementaren Schwefel erfolgt im Claus-Prozess. Beide Teilschritte des Prozesses sind relativ stark exotherm, wobei der zweite einer katalytischen Aktivierung bedarf.

Fossile Brennstoffe enthalten Schwefel, der entfernt werden muß:
als H_2S, als organisch gebundener Schwefel (Druckentschwefelung)

z. B. Thiophen



Elementarer Schwefel aus H_2S (Claus-Prozeß)

$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + 2\,H_2O \quad \text{Oxidation}$$

$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow \tfrac{3}{8}\,S_8 + 2\,H_2O \quad \text{Komproportionierung}$$

Gleichzeitige Brennstoffentschwefelung und Schwefelgewinnung

Schwefelverbindungen

Schwefelwasserstoff: H_2S ist ein farbloses, extrem übelriechendes und überaus giftiges Gas (Sdp: -60.7°C). Es kommt in vulkanischen Gasen, Schwefelquellen und bei der Fäulnis organischer Stoffe vor.
Technisch erfolgt die Darstellung durch Entschwefelung

$$H_2 + \tfrac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow H_2S \qquad \Delta H = -20\ \text{kJmol}^{-1}$$

im Labor: $FeS + 2\,HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$

Löst sich gut in Wasser als sehr schwache zweibasige Säure.

$$H_2S + H_2O \longrightarrow HS^- + H_3O^+ \qquad K_1 = 1.02\,.\,10^{-7}$$

$$HS^- + H_2O \longrightarrow S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_1 = 1.3\,.\,10^{-13}$$

Es kommt zur Bildung von Hydrogensulfiden $M^+(HS)^-$ z.B.: NaHS
und Sulfiden $M^{2+}S^{2-}$ z.B.: Na_2S

Die meisten Metallsulfide (außer Alkali- und Erdalkali-) sind sehr schwerlöslich. Diese Eigenschaft wird zum analytischen Nachweis von Metallionen genützt (H_2S-Trennungsgang).

Schwefelsauerstoffverbindungen:

Schwefeldioxid: SO_2 ist ein farbloses stechend riechendes Gas.

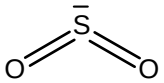
$$O_2 + \tfrac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow SO_2 \qquad \Delta H = -297\ \text{kJ mol}^{-1}$$

technische Darstellung

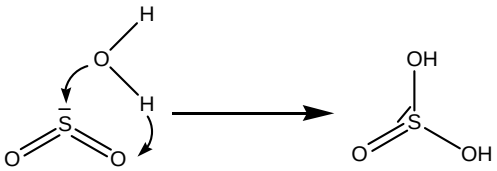
$$2\,FeS_2 + 5.5\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\,SO_2 \qquad \Delta H = -1655\ \text{kJ mol}^{-1}$$

durch Rösten von Erzen.

als sp_2-Hybrid gewinkelte Struktur:

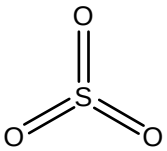


im Wasser als Säure: $SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ (schwefelige Säure, eig. SO_2-Hydrat und nicht in reiner Form isolierbar.) Ihre Salze sind die Hydrogensulfite: HSO_3^- und Sulfite: SO_3^{2-}



Schwefelige Säure wirkt als Reduktionsmittel und wird dabei zur Schwefelsäure oxidiert: $H_2SO_3 + O \longrightarrow H_2SO_4$

Schwefeltrioxid: SO_3 wird durch Oxidation von SO_2 erhalten. Der Prozess ist zwar exotherm und damit energetisch vorteilhaft aber kinetisch gehindert. Die Durchführung erfolgt im Kontaktverfahren mittels V_2O_5-Katalyse. Die Struktur ist wie SO_2 als sp_2-Hybrid zu interpretieren und damit planar.



$$V_2O_5 + SO_2 \longrightarrow V_2O_4 + SO_3$$

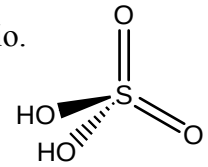
$$V_2O_4 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow V_2O_5$$

SO_3 ist das Anhydrid (Säurebildner) der Schwefelsäure.

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

Schwefelsäure: H_2SO_4 ist ein wichtiger industrieller Rohstoff (über 150 Mio. Tonnen/Jahr). Sie ist eine sehr starke Säure und in konzentrierter Form von oxidierender Wirkung.

$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$



Kontaktverfahren:

1. SO_2 $\quad 1/8\ S_8 + O_2 \rightarrow SO_2$ $\quad \Delta H^0 = -297$ kJ/mol

$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2$ (Röstprozess)

$\Delta H = -3320$ kJ/mol

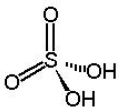
2. SO_3 $\quad SO_2 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \rightarrow SO_3$ $\quad$ Katalysator: V_2O_5

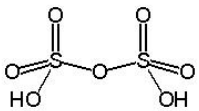
$\Delta H = -99$ kJ/mol

3. H_2SO_4 $\quad SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$ (Di- oder Pyroschwefelsre.)

$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\ H_2SO_4$

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$



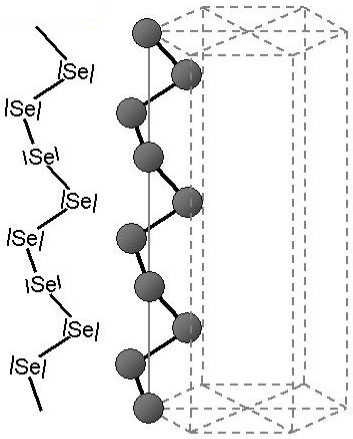


Handelsüblich wird H_2SO_4 als konzentrierte (98%) oder rauchende (enthält noch gelöstes SO_3) Schwefelsäure vertrieben.

Verwendung: Dünger (z. B.: $(NH_4)_2SO_4$), für Pb-Akkus, für organische Derivate: Sulfonsäuren und viele andere Anwendungen benützt.

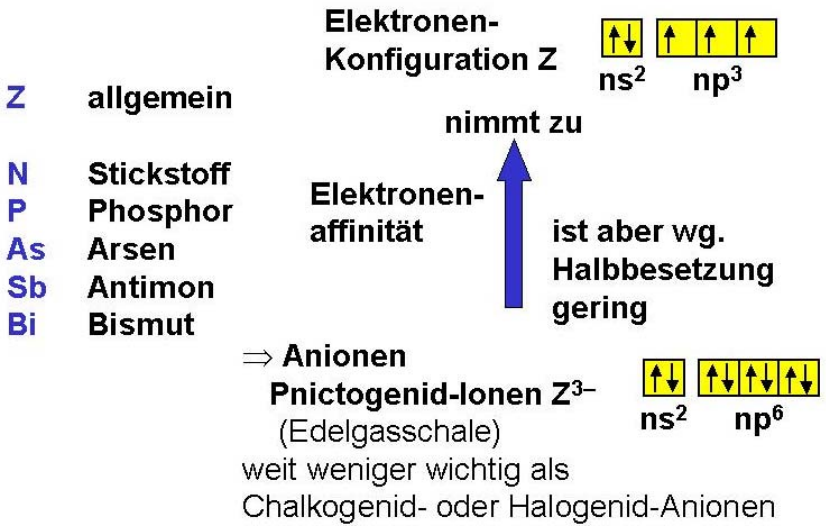
Selen

Verhält sich als Element ähnlich wie Schwefel. Beim Rösten von Sulfiden wird SeO_2 als Nebenprodukt erhalten. Selenverbindungen sind meist sehr übelriechend und oft extrem toxisch. Trotzdem ist Selen ein wichtiges Spurenelement.
Von Bedeutung ist Selen als Halbleiter auch für die Elektronikindustrie.



hexagonale Anordnung der Ketten

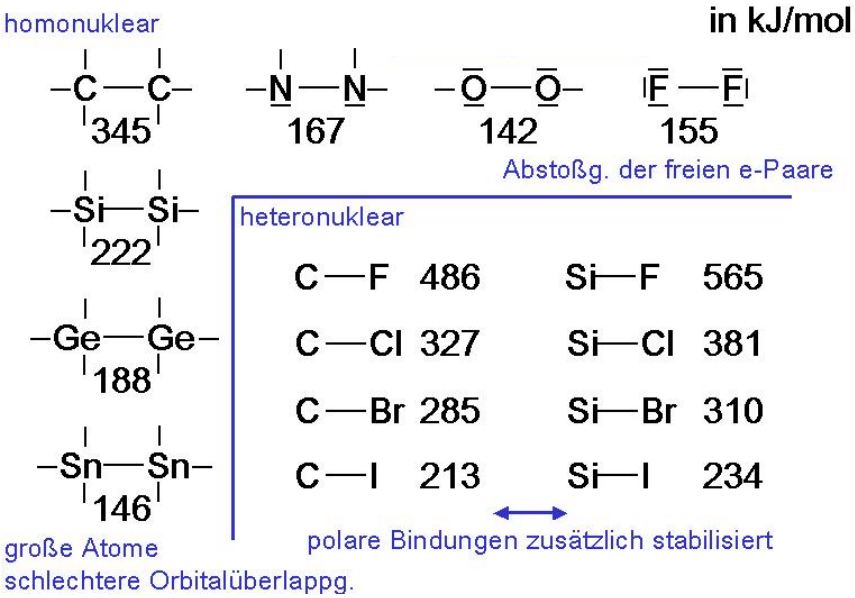
Pnictogene



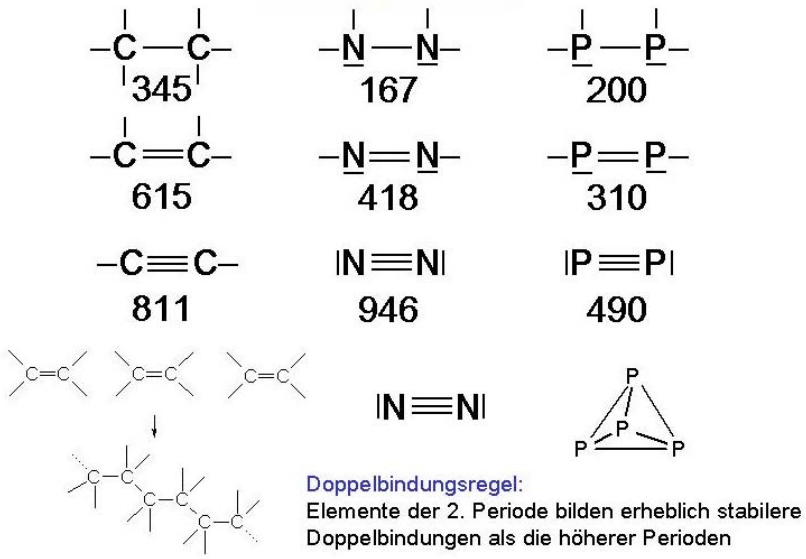
N	P	As	Sb	Bi	
0.33	0.09	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Gew. % in Erdrinde

Bindungsstärken

Einfachbindungen:



Mehrfachbindungen:



Stickstoff

Die Gewinnung von Stickstoff erfolgt ausschließlich aus der Luft. N_2 ist ein farb- und geruchloses sehr reaktionsträges Gas (Kp: -195.8°C).

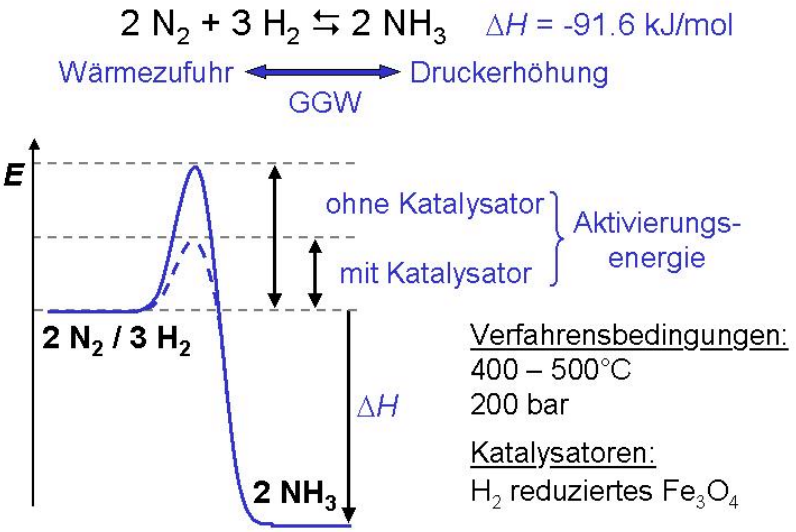
Verbindungen:

Ammoniak: NH_3 ist ein farbloses stechend riechendes basisches Gas (Kp.: -33°C), welches gut löslich in Wasser ist (Salmiakgeist).
In Wasser erfolgt Protolyse zum sehr stabilen Ammonium-Ion $(NH_4)^+$.

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow (NH_4)^+ + OH^- \qquad pK_B = 4.76$$

Das Ammonium-Ion verhält sich in vielerlei Hinsicht wie ein Alkalimetall-Ion.
In der Düngemittelindustrie ist es außerordentlich wichtig $(NH_4)_3PO_4$ = Ammoniumphosphat.

Die Herstellung von Ammoniak erfolgt im *Haber-Bosch-Verfahren*

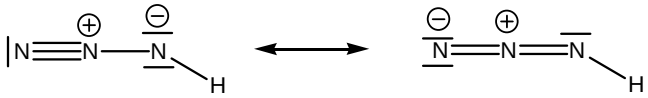


Neben Ammoniak sind Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure weitere wichtige Stickstoff-wasserstoffverbindungen.

Hydrazin: $H_2N\text{-}NH_2$ wird u.a. als Raketentreibstoff eingesetzt.

$$2\,NH_3 + OCl^- \longrightarrow N_2H_4 + Cl^- + H_2O$$

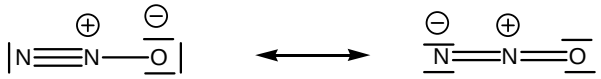
Stickstoffwasserstoffsäure: N_3H



Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure werden als Azide bezeichnet und sind in Form der Schwermetallderivate (z.B.: $Pb(N_3)_2$ extrem stoßempfindlich und zerfallen explosionsartig (Initialzünder für Patronen).

Stickstoffsauerstoffverbindungen

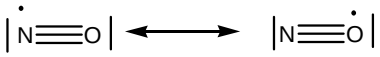
Lachgas: N_2O



Die Darstellung erfolgt aus Ammoniumnitrat

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2\ H_2O$$

Stickstoffmonoxid: NO ist ein stabiles Radikal.



Die großtechnische Produktion erfolgt im Ostwald-Verfahren aus Ammoniak.

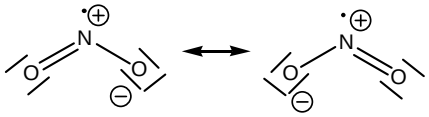
$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NO \qquad \Delta H = +\ 180\ kJ\ mol^{-1}$$

Stickstoffdioxid: NO_2 entsteht durch Oxidation von Stickstoffmonoxid.

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

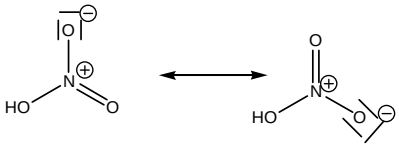
$\Delta H = -114\ kJ\ mol^{-1}$

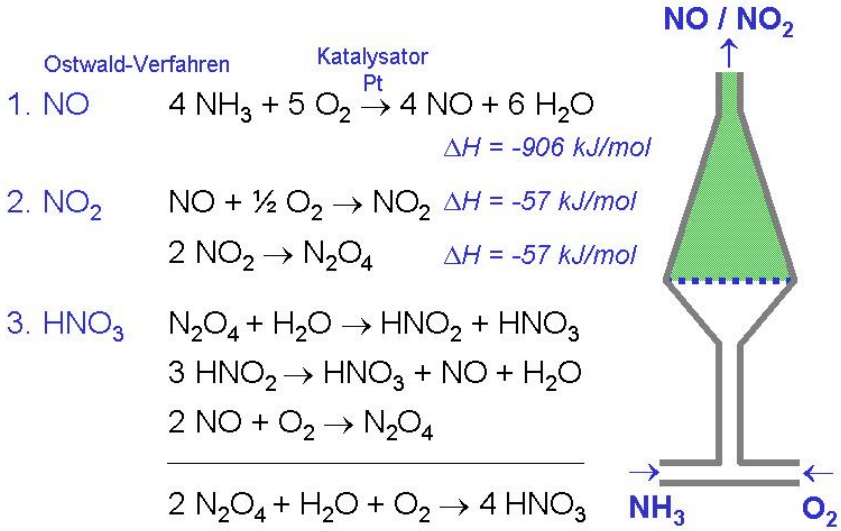
farblos braune Dämpfe



Salpetrige Säure: HNO_2

Salpetersäure: HNO_3





Salpetersäure ist eine starke Säure, die auch stark oxidieren wirkt.

Königswasser: $HNO_3 + 3\ HCl \longrightarrow NOCl + 2\ Cl^{\cdot} + 2\ H_2O$ (löst Gold).

Die Salze der Salpetersäure sind die Nitrate. Beim Erwärmen geben sie NO_2 und O_2 ab.

Salpeteresäure findet in der Dünge- und Sprengmittelindustrie Anwendung.

Phosphor

Phosphor kommt in elementarer Form in der Natur nicht vor. Wegen der hohen Affinität zum Sauerstoff findet man ihn nur als Derivat der Phosphorsäure (Phosphat).

Vorkommen:

Mineralisch nur als Phosphat, PO_4^{3-}

$Ca_3(PO_4)_2$

$Ca_5(PO_4)_3F$ (auch in Zähnen)

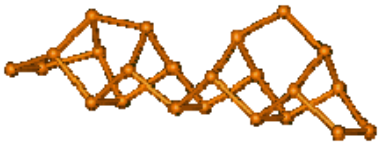
$Ca_5(PO_4)_3(OH)$ (auch in Knochen)

In der belebten Natur:

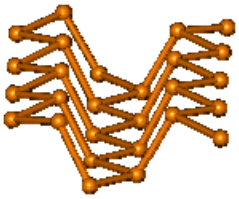
Wichtige Funktionen in lebenden Zellen (z.B. ATP …)

Als Element kommt Phosphor in mehreren allotropen Modifikationen vor (weißer, roter, violetter, schwarzer Phosphor).

weißer

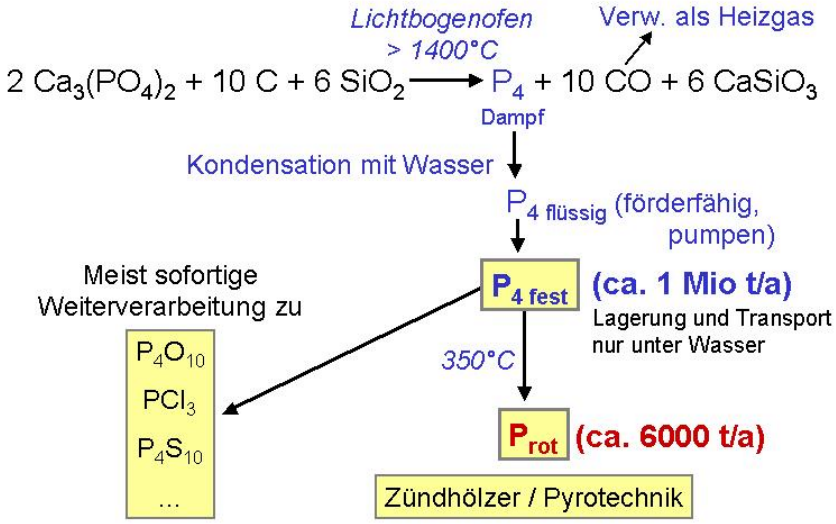


violetter



schwarzer

Weißer Phosphor: P_4 liegt als molekulare Verbindung mit sehr hoher Ringspannung vor. Es ist selbstentzündlich, sehr reaktiv und giftig (ca. 0.1 g lethale Dosis). Wird unter Wasser gelagert. Die Herstellung erfolgt im Lichtbogenofen durch Reduktion von $Ca_3(PO_4)_2$ mit Kohlenstoff.



Aus weißem Phosphor werden die meisten wichtigen Phosphorverbindungen und auch roter Phosphor, eine amorphe polymere Modifikation darstellt.

Phosphorverbindungen

Phosphan: Analog zum Ammoniak gibt es das Phosphan (früher: Phosphin) PH_3. Die Darstellung erfolgt aus den Elementen oder durch Hydrolyse von Calciumphosphid (Ca_3P_2).

$$\frac{1}{4}P_4 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow PH_3 \qquad \Delta H = +\,5.4\ \text{kJ mol}^{-1}$$

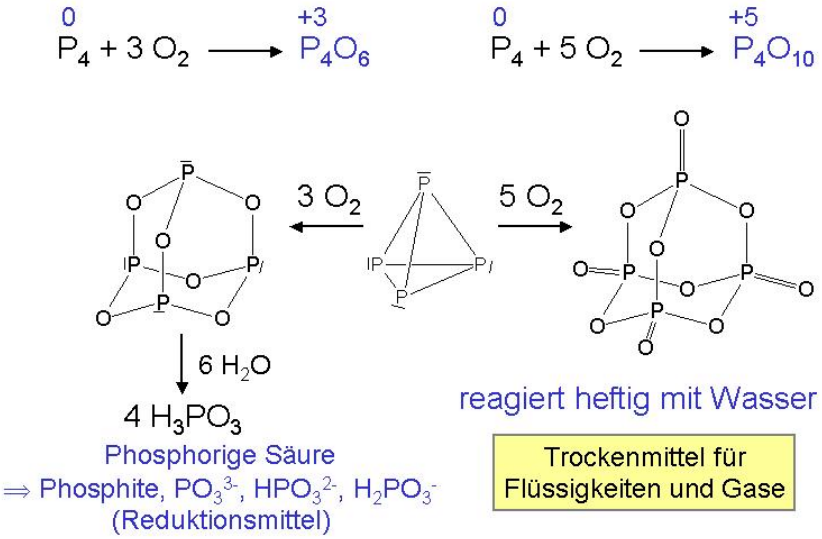
$$Ca_3P_2 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,PH_3 + 3\ CaO$$

Phosphan ist ein farbloses, sehr giftiges Gas, von intensivem Geruch. Calciumphosphid wurde in Wühlmausbekämpfungsmittel verwendet, wobei die langsame Freisetzung von PH_3 die wirksame Komponente darstellt. Bei der Hydrolyse von technischem Calciumphosphid entsteht auch das dem Hydrazin analoge P_2H_4, welches selbstentzündlich ist und auch das PH_3 entzündet.

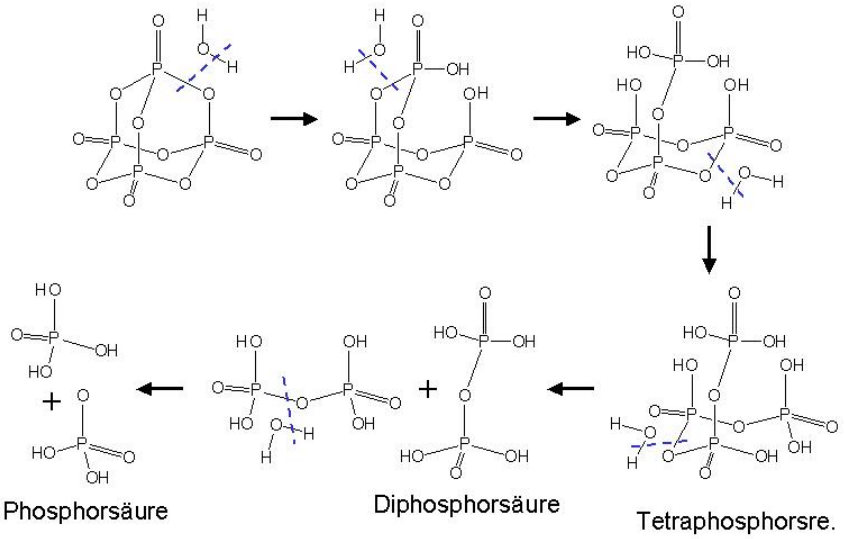
Phosphan ist im Gegensatz zum Ammoniak nur eine eher schwache Base.

$$PH_3 + H_2O \longrightarrow \underbrace{PH_4^+}_{\text{Phosphoniumion}} + OH^- \qquad pK_B = 26\ (\text{vgl. } NH_3\text{: } 4.75)$$

Aus weißem Phosphor entsteht bei der Umsetzung mit Sauerstoff zuerst durch Insertion in die P-P Bindungen P_4O_6 (Oxidationszahl von P: +3) und danach durch Oxidation der Phosphoratome Phosphorpentoxid: P_4O_{10} (Oxidationszahl von P: +5).



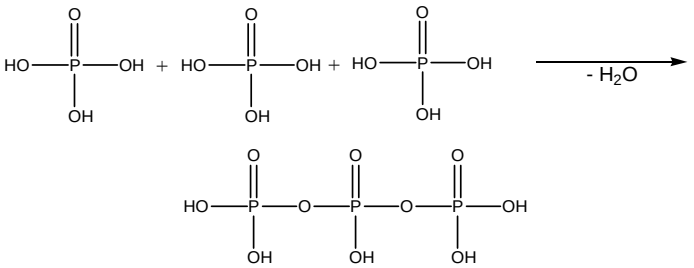
Phosphorpentoxid ist ein sehr starkes wasserentziehendes Mittel. Bei seiner Hydrolyse wird in mehreren Schritten Phosphorsäure (H_3PO_4) dargestellt.



Phosphorsäure: H_3PO_4 ist eine dreibasige Säure mit pK_S-Werten von

$pK_{S(1)}$: 2	$M^+(H_2PO_4)^-$	Dihydrogenphosphat
$pK_{S(2)}$: 7	$M_2^+(HPO_4)^{2-}$	Hydrogenphosphat
$pK_{S(3)}$: 12	$M^{3+}(PO_4)^{3-}$	Phosphat

Der Prozess der Hydrolyse wird z.B.: durch Wärme und Wasserabspaltung leicht in einen Polymerisationsprozess umgekehrt.



Die Herstellung von H_3PO_4 erfolgt entweder aus Calciumphosphat oder Phosphorpentoxid.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4$$ (Naßprozess, kostengünstig)

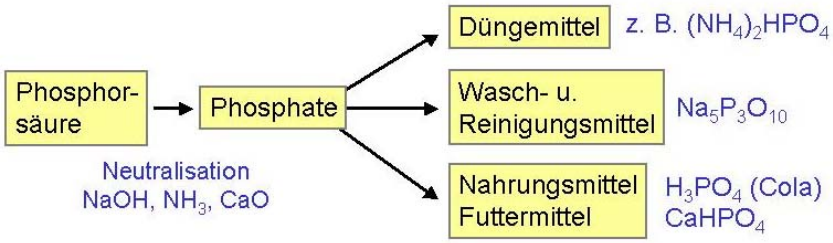
$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4$$ (Trockenprozess, teuer)

Verwendung: $CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O$: Dünger, Scheuermittel in Zahnpasta

$(NH_4)_2HPO_4$ für Mischdünger

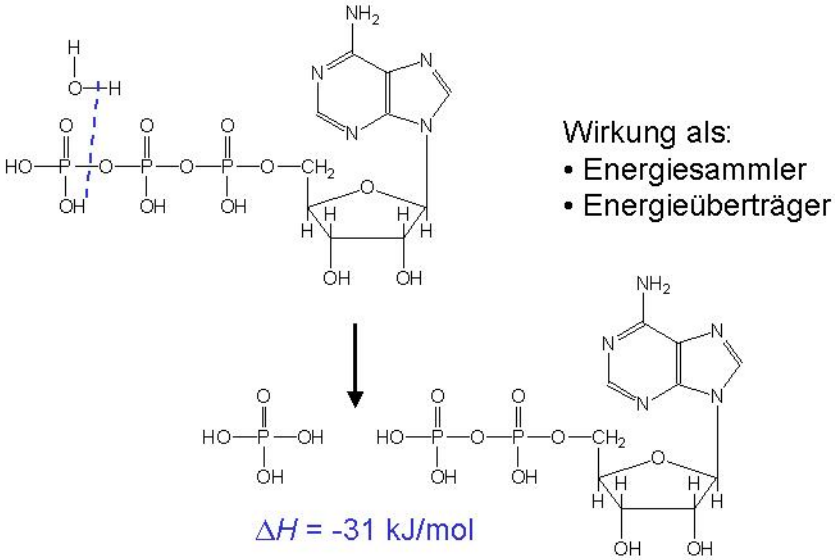
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow \underbrace{2\,CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{Superphosphat}}$$

ca. 60% der Weltproduktion von H_2SO_4.



Biologische Bedeutung von Phosphor:

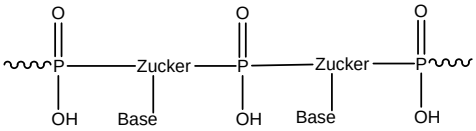
Als Energiespeicher des Lebens: ADP/ATP-Konversion



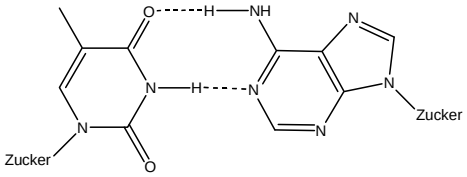
Der menschliche Körper enthält ca. 35 g ATP,
hydrolysiert aber pro Tag ca. 75 kg ATP,
d.h. jedes ATP-Molekül wird ca. 2000 mal „recyclet".

In Nukleinsäuren zur genetischen Informationsspeicherung (in der DNS)

Nukleinsäuresequenz:



Basen: Adenin $\longleftrightarrow$ Thymin
Cytosin $\longleftrightarrow$ Guanin



Arsen, Antimon, Wismuth

Arsen, Antimon und Wismuth sind bereits Metalle. Sie kommen oft in sulfidischer Form in der Natur vor. Die Chemie von Arsen (As) und Antimon (Sb) gleicht der des Phosphors.

Giftkies: Fe(AsS),
Wismuthglanz: Bi_2S_3

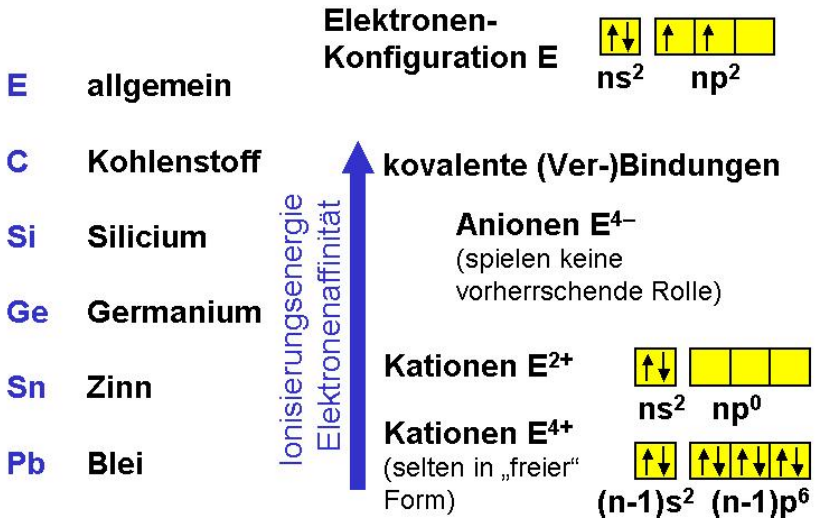
Arsen: gelbe (As_4), graue und schwarze Modifikation

Antimon: Graue und schwarze Modifikation

Verwendung: Halbleitertechnik (GaAs), Legierungen
Wood'sches Metall: (Bi, Pb, Sn, Cd) Fp.: 70°C

Verbindungen: Hittrach: As_2O_3

4. Hauptgruppe (Tetrele)



C	Si	Ge	Sn	Pb	
0.087	25.8	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	Gew. % in Erdrinde

Kohlenstoff

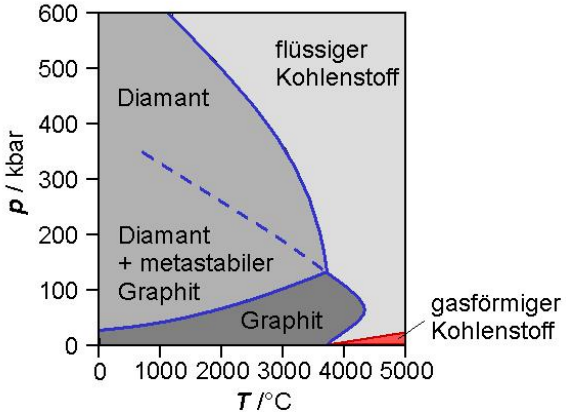
Kohlenstoff ist aufgrund seiner außergewöhnlichen Fähigkeit zur Ausbildung einer reichen Vielfalt von Bindungstypen das vielseitigste Element im Periodensystem. Die Chemie der Kohlenwasserstoffverbindungen wird als *organische Chemie* bezeichnet und weist eine ungeheure strukturelle Bandbreite auf.
Kohlenstoffverbindungen ohne Bindung zu Wasserstoffatomen werden eher der anorganischen Chemie zugeschlagen.

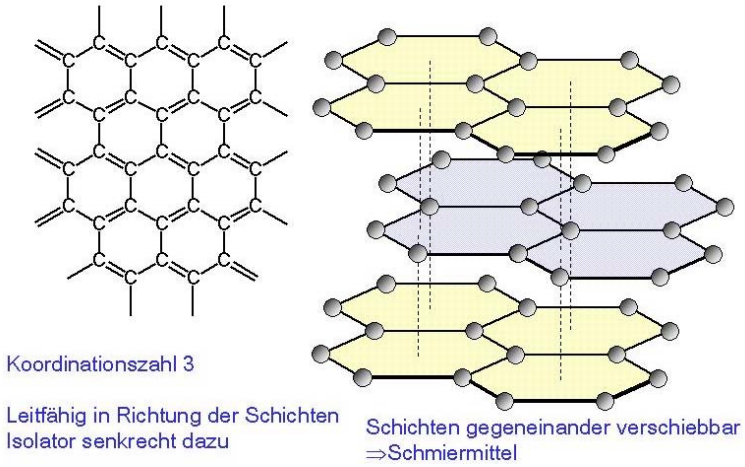
Vorkommen: Mineralien: hauptsächlich Carbonate: $CaCO_3$ (Kalk), $MgCO_3$(Dolomit)
Luft: CO_2 (ca. 0.03 Vol.%)
Meerwasser (ca. 0.005 Gew. % CO_2

Lithiosphäre	Meer	Luft	Belebte Natur	
$2.9 \cdot 10^{16}$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{11}$	$2.7 \cdot 10^{11}$ (99% Pflanzen, 1% Tiere)	Kohlenstoff (t)

In elementarer Form kommt Kohlenstoff in drei allotropen Formen vor: Graphit, Diamant und die relative neue Klasse der Fullerene.

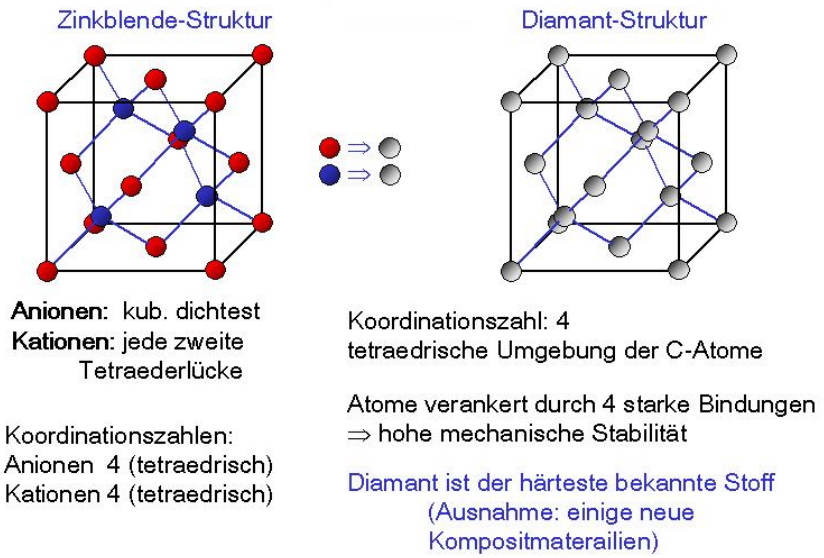
Graphit ist die bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile Form des Kohlenstoffs.



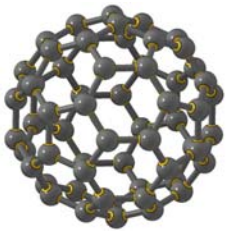


Im Graphit ist der Kohlenstoff sp^2-hybridisiert, so dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist und Schichten aus kondensierten Kohlenstoffsechsringen entstehen. Diese Schichten sind gegeneinander verschiebbar jedoch in Schichtrichtung sehr fest. In der Schicht kommt es wegen dem delokalisierten p-System zu elektrischer Leitfähigkeit.

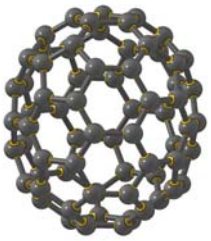
Im Diamant ist der Kohlenstoff sp^3-hybridisiert, so dass jedes Kohlenstoffatom mit vier anderen verbunden ist und somit ein dreidimensionales Gitter entsteht. Alle Bindungselektronen sind lokalisiert und es entsteht ein sehr hartes Material.



Die erst jüngst gefundenen (Buckminster-)Fullerene sind molekulare Einheiten die praktisch aus gefaltetem Graphit bestehen. Die Moleküle C_{60} und C_{70} sind die bekanntesten Vertreter.

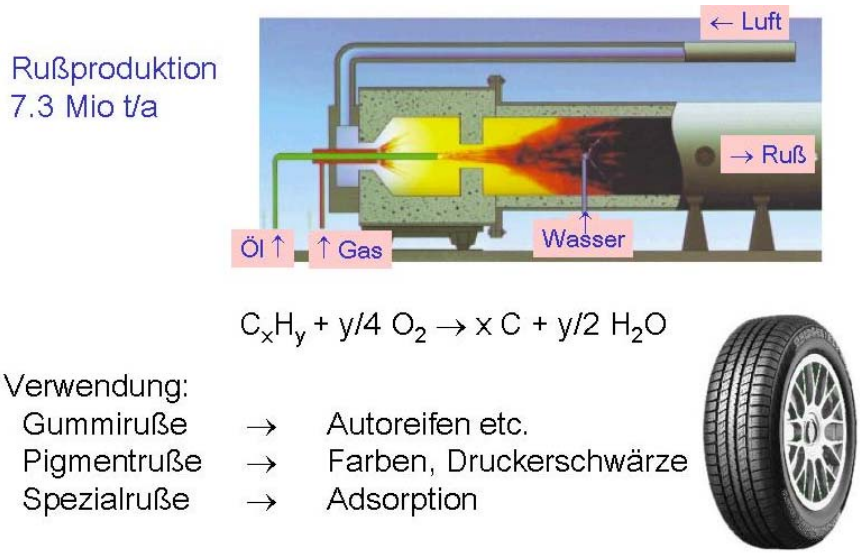


C_{60}



C_{70}

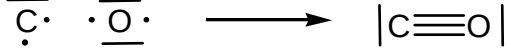
Ruß und Kohle bestehen ebenfalls hauptsächlich aus Kohlenstoff sind aber keine einheitlichen Modifikationen. Sie bestehen aus mikrokristallinen Graphitpartikeln, die durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden.



Kohlenstoffoxide

Kohlenmonoxid: CO ist ein farb- und geruchloses, sehr giftiges Gas, welches durch unvollständige Verbrennung von Kohlenstoff entsteht.

$$C + \tfrac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO \qquad \Delta H = -110.6\ kJ/mol$$



isoelektronisch zu Stickstoff

CO bildet außerordentlich starke Bindungen zu Metallatomen aus (Grund für seine Giftigkeit ist die starke Bindung zum Eisen in Hämoglobin) z. B. $Ni(CO)_4$: leicht flüchtige Flüssigkeit

CO

- entsteht bei unvollständiger Verbrennung
- entsteht bei Verbrennungen bei hohen Temperaturen
- wird gezielt hergestellt

Wassergas: $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \quad \Delta H = +131\ kJ/mol$

technisch wichtig für Methanolsynthese

$$2\ H_2 + CO \rightleftharpoons H_3C\text{-}OH$$

und als Reduktionsmittel (Metallurgie)

Kohlendioxid: CO_2 ist ein farb- und geruchloses, nicht brennbares Gas und wird durch vollständige Verbrennung von Kohlenstoff aber auch bei einer Reihe von anderen Prozessen (z.B.: Kalkbrennen) erhalten.

$$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 \qquad \Delta H = -393.8\ kJ/mol$$

CO_2 entsteht:

- bei Verbrennungsprozessen
- beim Kalkbrennen

  $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
- bei Gärungsprozessen (Bier, Wein)
- bei der Säurebehandlung von Carbonaten

  $CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$

CO_2 ist sehr stabil

$CO_2 \rightleftharpoons CO + \tfrac{1}{2} O_2 \quad \Delta H = +173\ kJ/mol$

Zerfall: 1200°C 0.03%, 2600°C 52%

CO_2 fungiert als das Anhydrid der Kohlensäure:

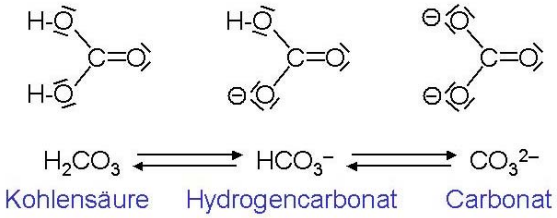
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$K_1 = 1.3 \cdot 10^{-4}$ mittelstarke Säure

Da 99.8% des in Wasser gelösten CO_2 als Hydrat vorliegen und nicht als Kohlensäure, erhält man bei Messungen eine scheinbar geringere Dissoziationskonstante. $K_1 = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2O + CO_2]}$ $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$

$K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$

Die Salze der zweibasigen Kohlensäure sind die Hydrogencarbonate und die Carbonate.



Als Derivate der Kohlensäure kennt man

Säurehalogenid:	$O{=}CCl_2$	Phosgen
Säureamid:	$O{=}C(NH_2)_2$	Harnstoff

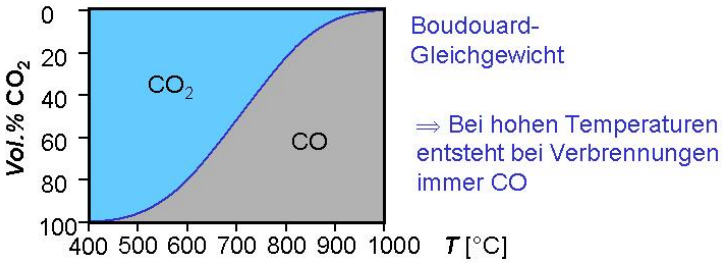
CO_2 und CO stehen in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht (*Boudouard-Gleichgewicht*). Dieses Gleichgewicht ist wichtig bei allen Prozessen bei denen Sauerstoffverbindungen mit Überschuss an Kohlenstoff (Kohle) reduziert werden (Metallurgie).

$C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$ $\Delta H = -110.6$ kJ/mol

$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ $\Delta H = -393.8$ kJ/mol

$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$ $\Delta H = -283.2$ kJ/mol

$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$ $\Delta H = +172.6$ kJ/mol



Weitere anorganische Kohlenstoffverbindungen:

Cyanwasserstoff: HC≡N in wässriger Lösung: Blausäure. Die Salze werden als Cyanide bezeichnet.

Schwefelkohlenstoff: S=C=S ist ein wichtiges Lösungsmittel

Calciumcarbid: CaC_2 ist das Salz des Acetylens HC≡CH

$$2\,CaO + 5\,C \longrightarrow 2\,CaC_2 + CO_2$$

$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow CaO + HCCH \text{ (Acetylen)}$$

Silicium

Durch die hohe Affinität des Siliciums zum Sauerstoff, kommt es in der Natur nur in mineralischer Form vor. Dabei findet man hauptsächlich Derivate der Kieselsäure $Si(OH)_4$ (Silikate) und Siliciumdioxid (SiO_2) als Quarz.

Die Darstellung von elementarem Silicium erfolgt durch Reduktion der oxidierten Verbindungen.

Technisch

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$$

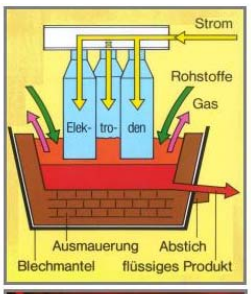
$$SiO + 2\,C \rightarrow SiC + CO \quad \text{Nebenreaktion}$$

$$SiO + SiC \rightarrow 2\,Si + CO$$

$$SiO_2 + 2\,C \rightarrow Si + 2\,CO$$

1800°C $\Delta H = +690$ kJ/mol

Durchführung im elektrischen Ofen



Im Labor

$$3\,SiO_2 + 4\,Al \rightarrow 3\,Si + 2\,Al_2O_3$$

aluminothermisch $\Delta H = -619$ kJ/mol

Die für die Halbleiterindustrie benötigte Reinheit erfordert noch weitere Reinigungs-operationen chemischer und physikalischer Natur:

Rohsilicium: (1. Stufe)

$$SiO_2 + 2\,C \rightarrow Si + 2\,CO$$

$\Delta H = +690$ kJ/mol

Trichlorsilan: (2. Stufe)

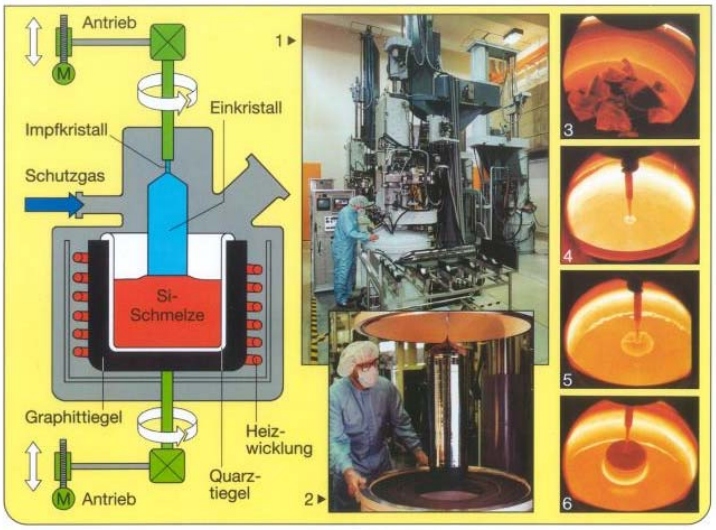
$$Si + 3\,HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2$$

$\Delta H = -218$ kJ/mol

Polykristallines Reinstsilicium: (3. Stufe)

$$4\,HSiCl_3 + 2\,H_2 \rightarrow 3\,Si + SiCl_4 + 8\,HCl$$

$\Delta H = +690$ kJ/mol



Aus Folienserie 18 des Fonds der Chemischen Industrie

Durch die sog. *Direkt-Synthese* können organische Verbindungen des Siliciums hergestellt werden. Durch Hydrolyse werden die erhaltenen Chlorsilane über Sauerstoffatome verknüpft und bilden damit die Verbindungsklasse der Silikone (Silikonkautschuk).

Direkt-Synthese (Müller, Rochow)

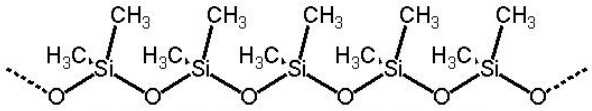
$$Si + Cl\text{-}CH_3 \rightarrow \underbrace{Cl_2Si(CH_3)_2}_{\text{Dichlordimethylsilan}} + \underbrace{Si(CH_3)_4 + ClSi(CH_3)_3 + Cl_3Si(CH_3) + Cl_4Si}_{\text{Chlormethylsilane}}$$

Hydrolyse

$$Cl_2Si(CH_3)_2 + 2\ H_2O \rightarrow \underbrace{(HO)_2Si(CH_3)_2}_{\text{Dimethylsilandiol}} + 2\ HCl$$

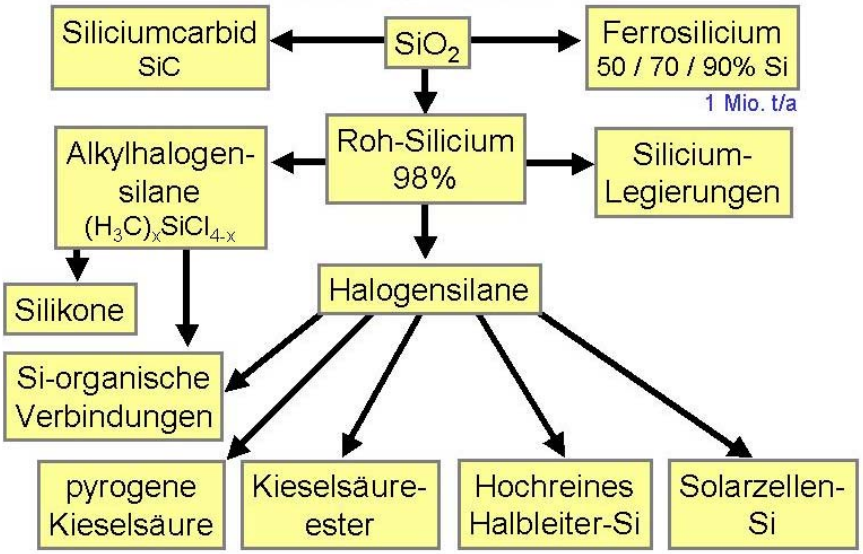
Kondensation

$$n\ (HO)_2Si(CH_3)_2 \rightarrow -[O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}]_nO\text{-} + n\ H_2O$$



anorganisches Rückgrat, organische Seitengruppen

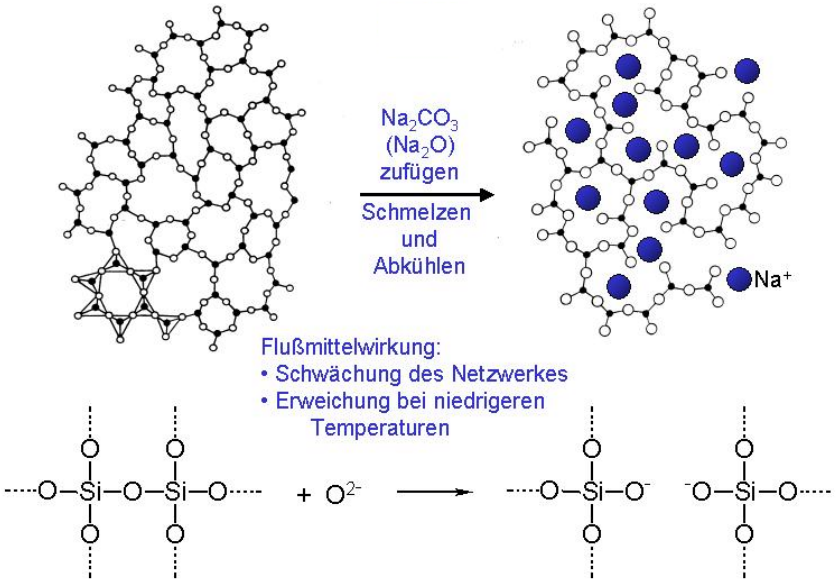
Verwendung von Silicium:



Verbindungen: Die Verbindungen des Siliciums mit Wasserstoffs haben wegen der niedrigeren Elektronegativität des Siliciums verglichen mit dem Kohlenstoff eine umgekehrte Polarität der Bindung.
Im Gegensatz zu den stabilen Kohlenwasserstoffen sind S*iliciumwasserstoffe* extrem reaktiv. SiH_4 entzündet sich an der Luft spontan.

Siliciumnitrid: Si_3N_4 und *Siliciumcarbid:* SiC sind begehrte extrem harte und resistente Werkstoffe.

Silikate sind Salz der Kieselsäure mit unterschiedlichem Kondensationsgrad. Man unterscheidet Insel-, Gruppen, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilikate.

Beim *Quarz* ist vollständige Kondensation erreicht und man findet ein dreidimensionales Gitter bei dem jedes Siliciumatom mit einem anderen über ein Sauerstoffatom verbrückt ist.

Bei Gläsern wird der hohe Ordnungsgrad des Quarzes bewusst vermieden um eine bessere Verarbeitbarkeit zu erhalten.