



# Experimentalvorlesung

## Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz  
Institut für Chemie  
Anorganische Chemie  
der Universität Rostock  
2015*



# Die 4. Hauptgruppe – Tetrele

## ■ Inhalt

.

- **Der Kohlenstoff**
- **Kohlenwasserstoffe**
- **Kohlenstoffstoff-Sauerstoff-Verbindungen**
- **Kohlensäure/Karbonate**

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

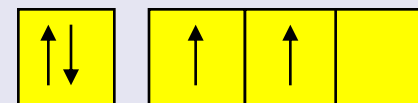
<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



# Die IV. Hauptgruppe

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
Kohlenstoff	Silicium	Germanium	Zinn	Blei

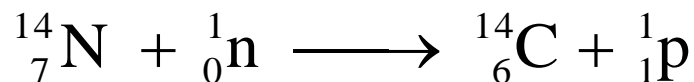
- metallischer Charakter? (**C, Si: Nichtmetalle, Si, Ge: Halbmetalle, Sn, Pb: Metall**)
- es fehlen 4 Elektronen zur Edelgasschale,
- Zwei- bzw. Vierbindigkeit ( $E^{2+}$ - bzw.  $E^{4+}$ -Ionen),
- meist werden kovalente Bindungen ausgebildet
- *inert pair effect* ( $PbCl_2$  vs  $CCl_4$ )





# Isotope des Kohlenstoffs

Isotopenzusammensetzung des natürlich vorkommenden Kohlenstoffs:

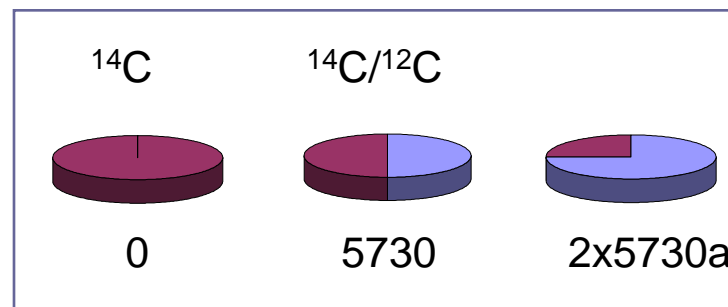


- ${}^{12}\text{C}$  (98.9 %)
- ${}^{13}\text{C}$  (1.1 %)
- ${}^{14}\text{C}$  (Spuren)

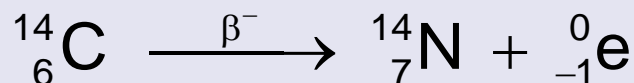
Kernspin = 1/2  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie  
Radioaktiv

## „Kohlenstoffuhr“

$\beta$ -Strahler,  $\tau_{1/2}$  (Halbwertszeit): = 5730Jahre



Altersbestimmung kohlenstoffhaltiger historischer und prähistorischer Organismen:





# Geschichte des Kohlenstoffs: engl. *carbon*, lat. *carboneum* ("Kohle")

- vor mehr als 30000 Jahren: zur Herstellung von schwarzen Pigmenten
- 1787: Antoine Lavoisier, Kohlenstoff als Element (1787).
- 1796: Smithson Tennant künstlicher Kohlenstoff hergestellt.
- 1807: William Allen und William Haseldine Pepys: Diamant und Graphit aus reinem C
- Das deutsche Wort Kohlenstoff bezieht sich auf "Kohle". Das chemische Symbol "C" führte J.J. Berzelius im Jahre 1814 ein.



*Höhle in Lascaux - Dordogne, Frankreich*

- **1985:** Rice University (Houston, USA), Ruß verdampft im elektrischen Lichtbogen entdeckte man bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen **kugelige Gebilde**.
- **1996:** Dr. Robert F. Curl, Sir Harald W. Kroto und Richard E. Smalley Nobelpreis für Chemie (**Fulleren-Entdeckung**).



# Kohlenstoff - Vorkommen

**Natur:** Graphit, Diamant,  $\text{CO}_2$ , Diamant, Carbonate, Kohle, Gas, Öl

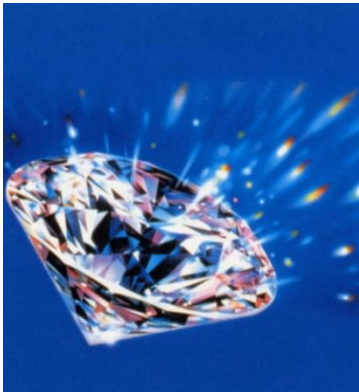
Graphitflocken



Eingelagerter Graphit



Diamant in Kimberlit



=

Brilliant



Geschliffener Diamant





# Carbonate



Aragonit:  $\text{CaCO}_3$



Manganspat,  
Himbeerspat:  $\text{MnCO}_3$



Aragonit:  $\text{CaCO}_3$



Calcit:  $\text{CaCO}_3$



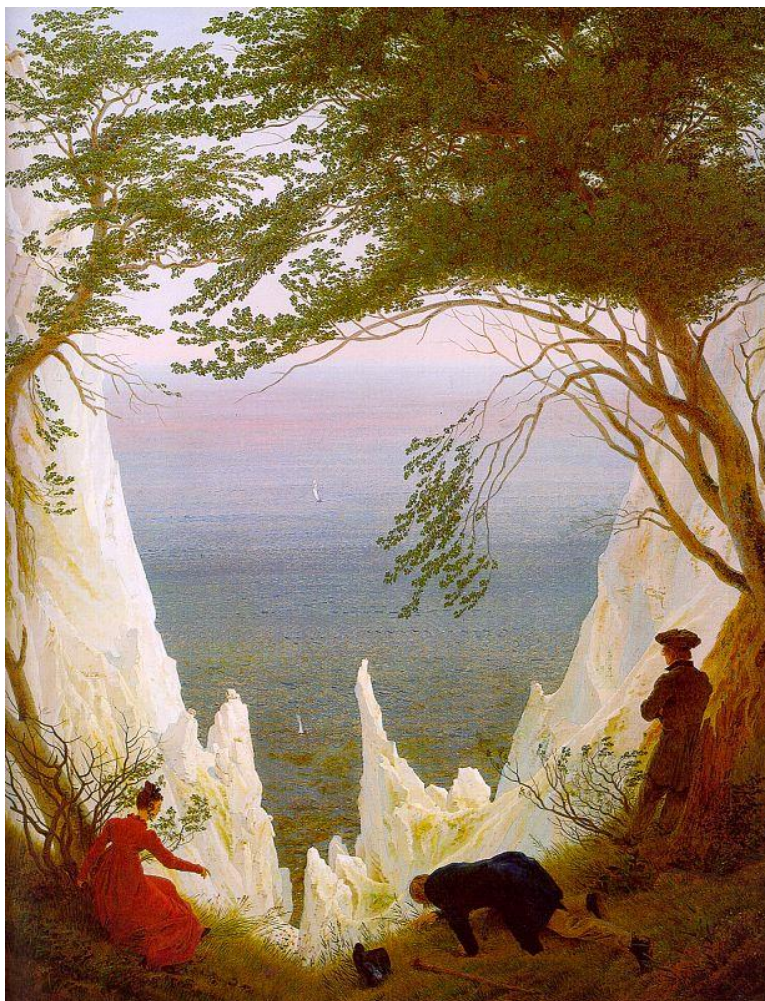
Koralle:  $\text{CaCO}_3$



Dolomit:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



# Kreidefelsen





# Methaneisfelder am Meeresgrund

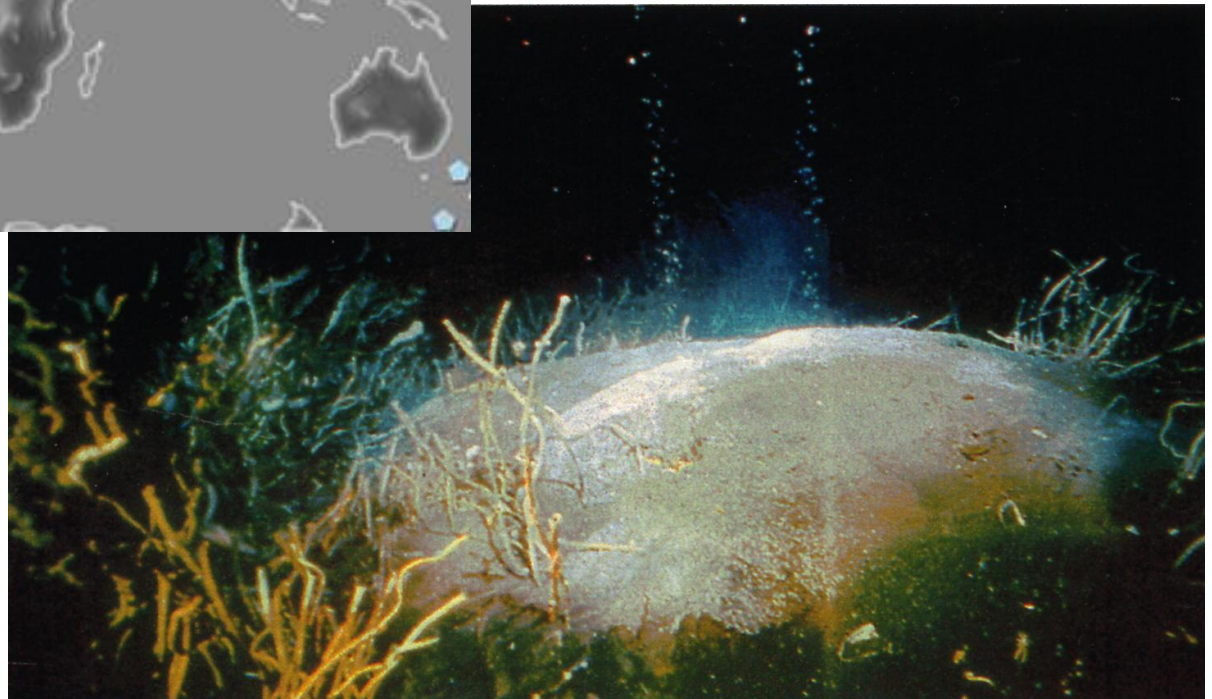


- **Hohe  $\text{CH}_4$ -Konzentration**
  - **Hoher Druck**
  - **Tiefe Temperaturen**
- Dann Bildung von Methaneis an den kontinentalen Hängen im Ozean.*

Sedimente reich an org. Substanzen



**Methanbildung**

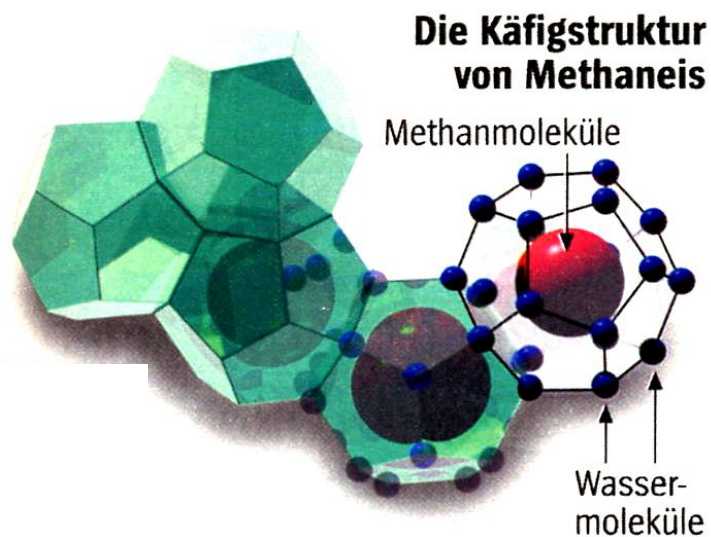




# Methaneis

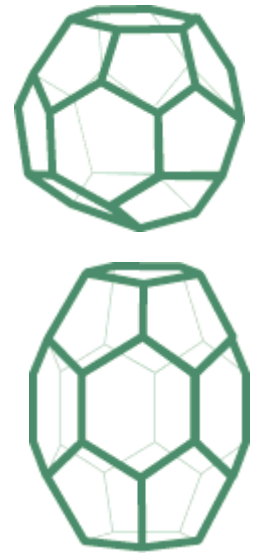
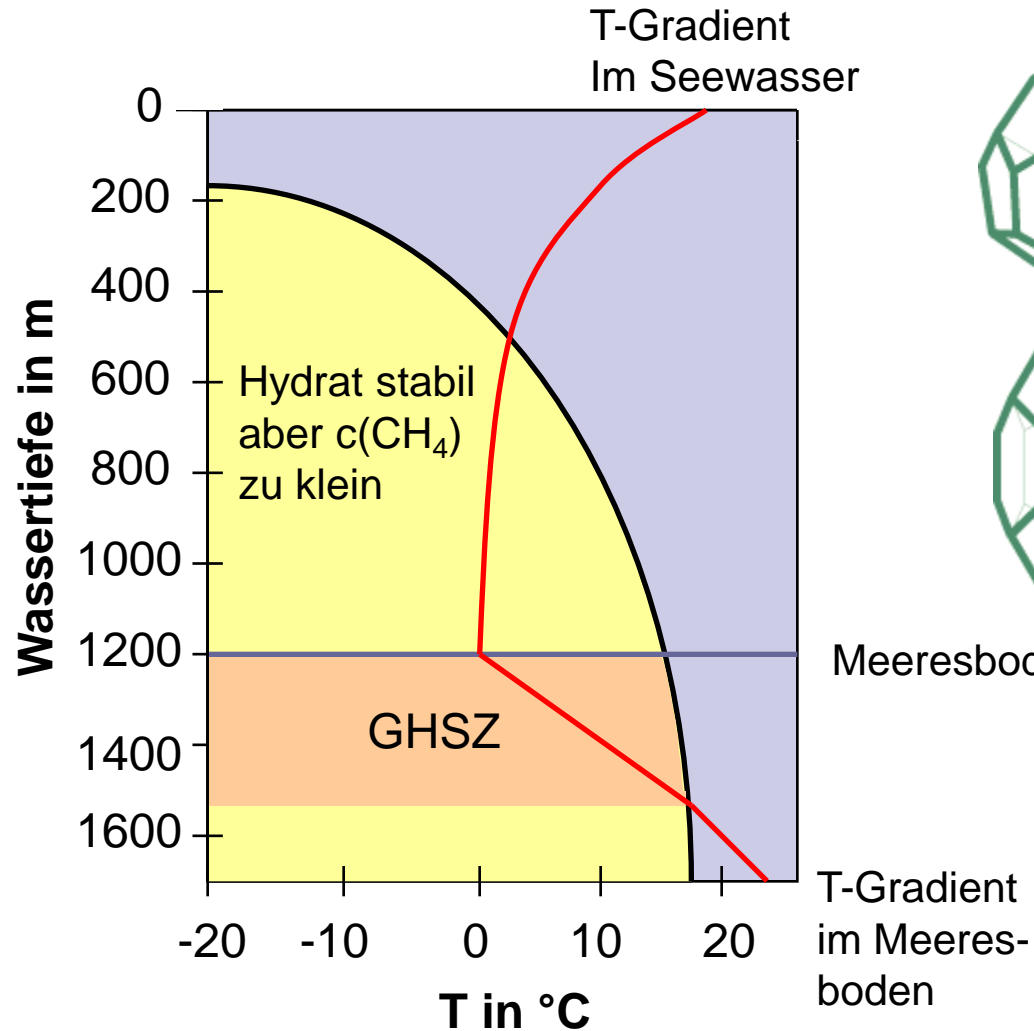
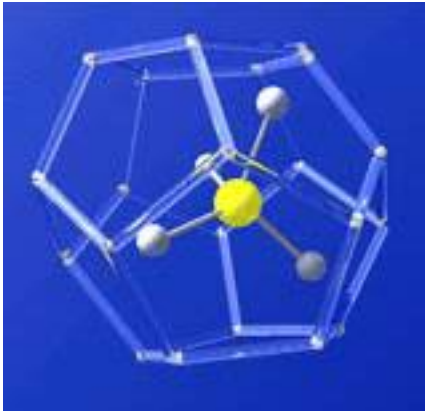
ca. 10 bis 15 Trillionen Tonnen

Brennendes Methaneis





# Zustandsdiagramm von Methaneis



GHSZ = **G**as **H**ydrate **S**tability **Z**one



# Chemosynthese



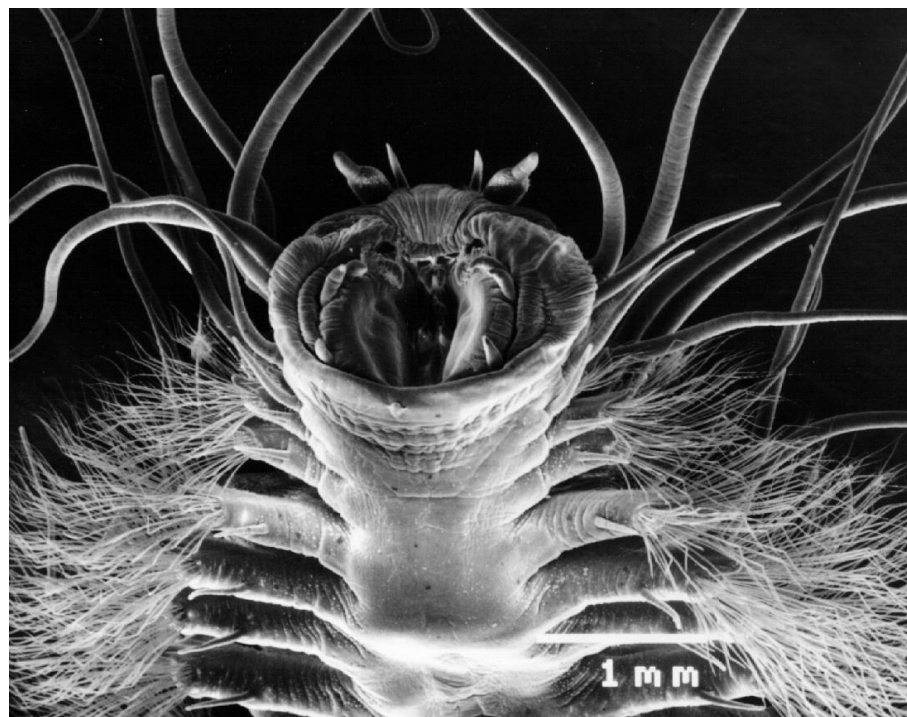
*Hesiocaea methanicola* links in Großaufnahme, rechts die Wohnhöhlen direkt im Methanhydrat, lebt in Symbiose mit **chemoautotrophen** Bakterien.



# Zusatz

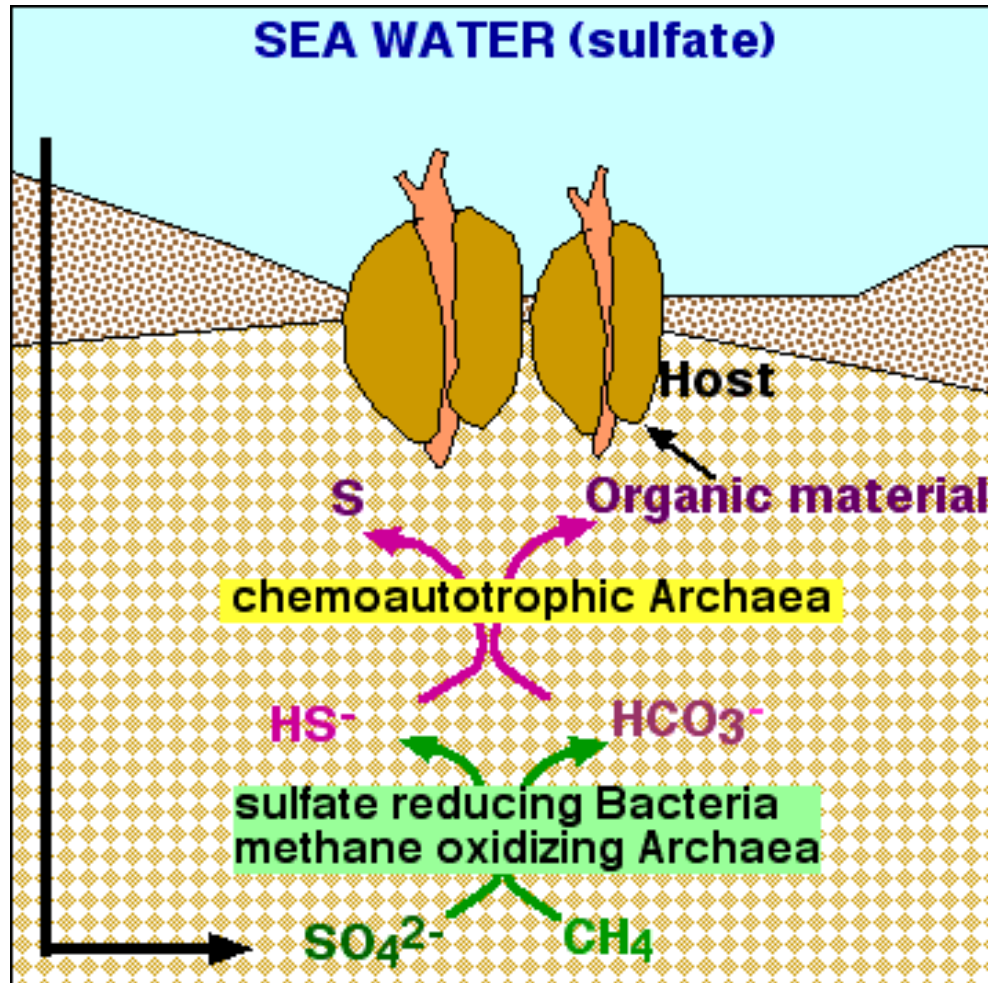


Ice worms, growing on methane ice in the Gulf of Mexico Live with archeal symbionts



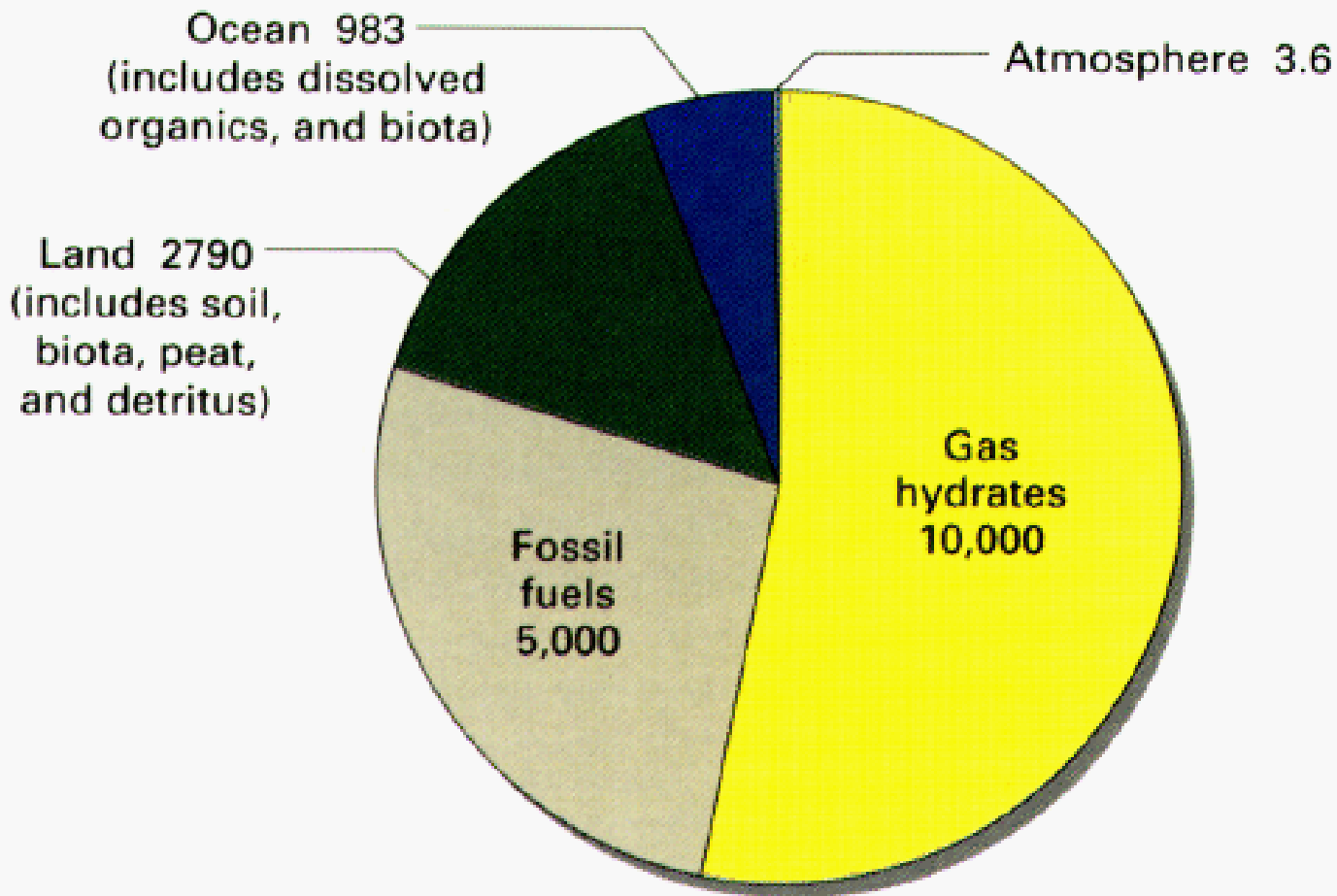


# Zusatz





Zusatz



*Distribution of organic carbon in Earth reservoirs (excluding dispersed carbon in rocks and sediments, which equals nearly 1,000 times this total amount). Numbers in gigatons ( $10^{15}$  tons) of carbon.*



# Experiment

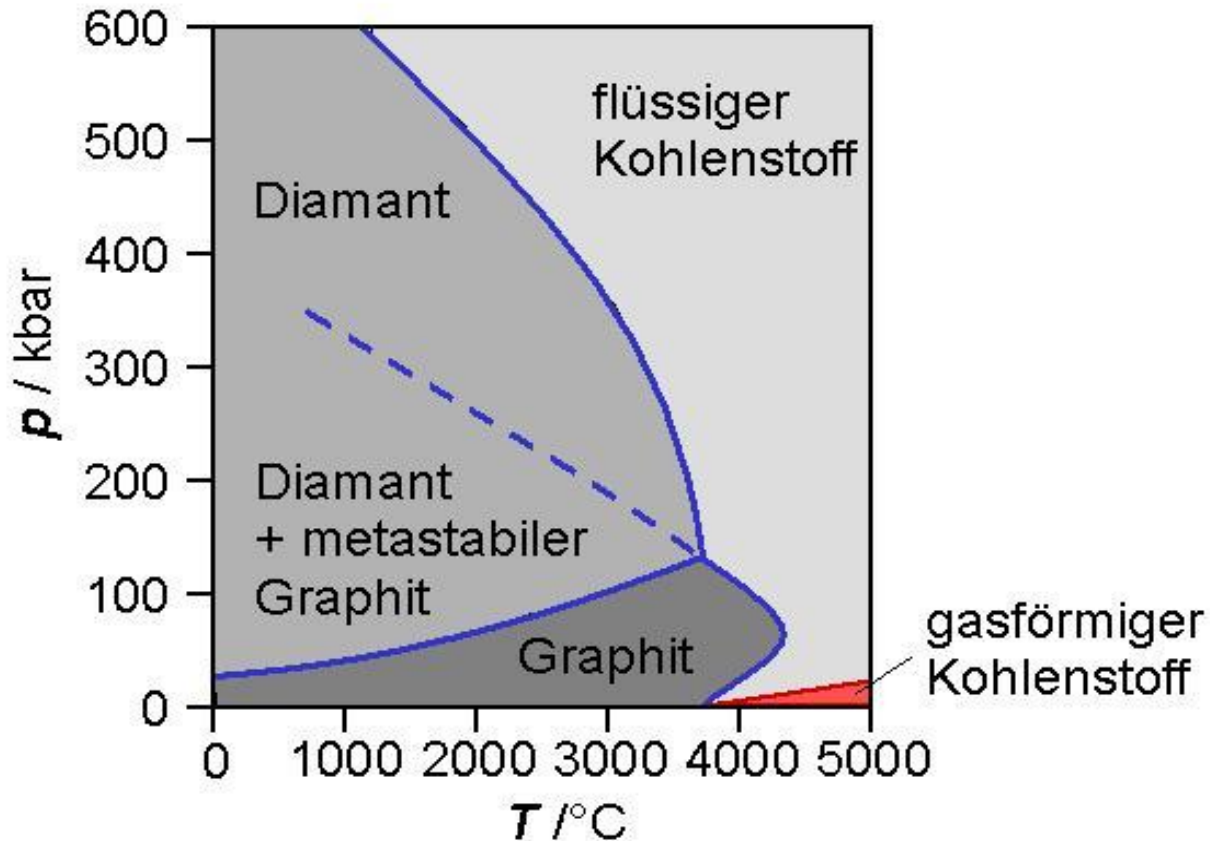
## ■ Carbid auf Eis

Carbid wird in Eis gegeben und gezündet. **Vorsicht – partielle Explosionen.**



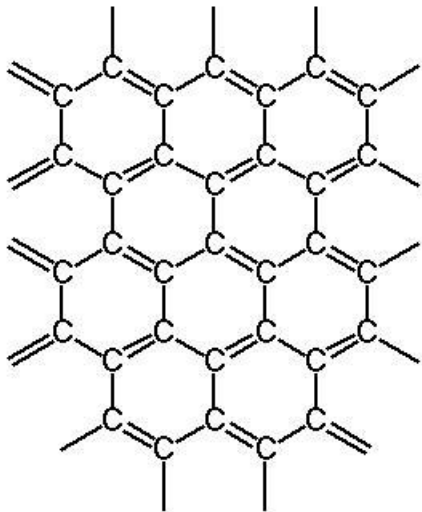
# Modifikationen und Eigenschaften des Kohlenstoffs

Phasendiagramm des Kohlenstoffs



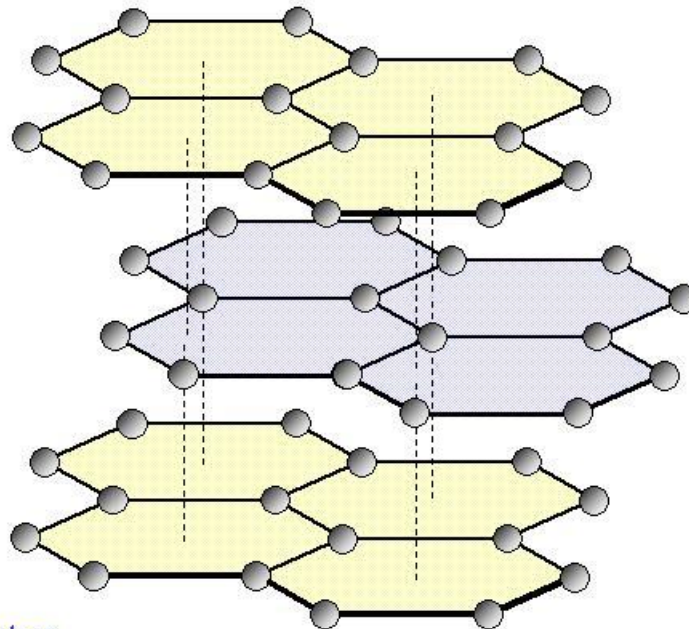


# Graphit (*griech. graphein* = schreiben )

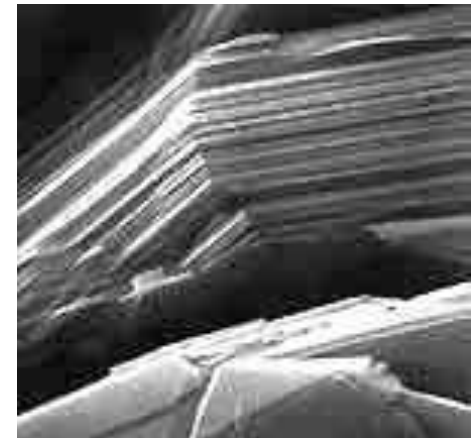


Koordinationszahl 3

Leitfähig in Richtung der Schichten  
Isolator senkrecht dazu



Schichten gegeneinander verschiebbar  
⇒ Schmiermittel

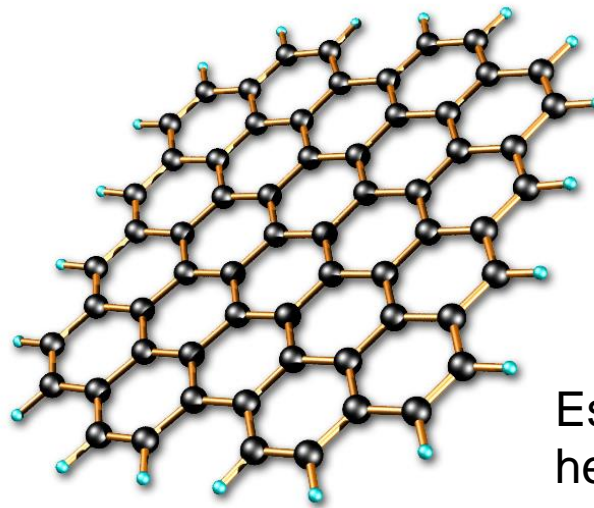
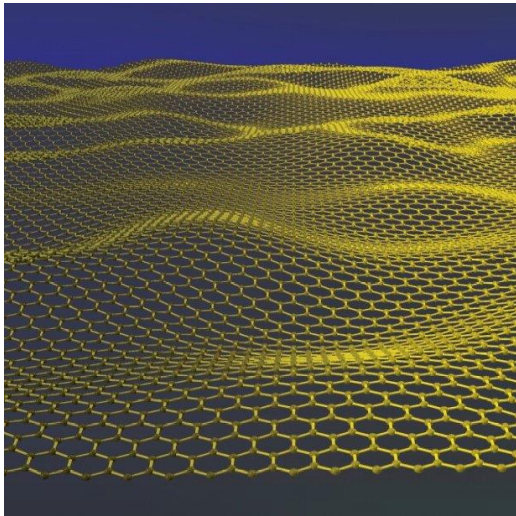


REM-Aufnahme



# Physiknobelpreis 2010: Graphen ...

sind 2D-Matten aus Kohlenstoff, die nur **ein Atom dick** sind.



Es ist das dünnste jemals  
hergestellte Material



**Andre Geim und Konstantin Novoselov**



# Eigenschaften und Anwendung von Graphit

- Hochtemperaturgleit- und Trennmittel zur Beschichtung von Metallen, Keramik und Graphit
- erzeugt gleitfähige, schmelzabweisende Oberflächen
- weist gute elektrische und thermische Leitfähigkeit auf
- zeigt beste Trenneigenschaften und ist chemisch beständig
- Verwendung als Trennmittel für die Metallurgie und Drucksintertechnik
- gebrauchsfertiges Spray für eine einfache Anwendung





# Verwendung



Dichtringe



Graphittiegel  
z. B. zum Kristallziehen



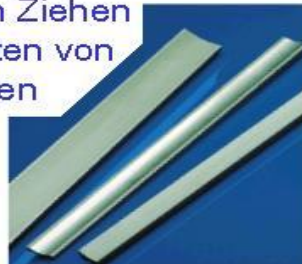
## Graphit-Verwendung



Elektroden z. B.  
zur Si-Abscheidung



Bauteile zum Ziehen  
und Berarbeiten von  
Si-Einkristallen



Sägeunterlagen  
für einkristalline  
Si-Stäbe



Heizelemente  
zur Herstellung von  
Lichtleitfasern

z. B.: [www.sgicarbon.de](http://www.sgicarbon.de)



Kugelhahn-  
sitze



Gleitlager



# Experiment

- **Mit Roh-Graphit auf Papier schreiben**
- **Tanzende Holzkohle**

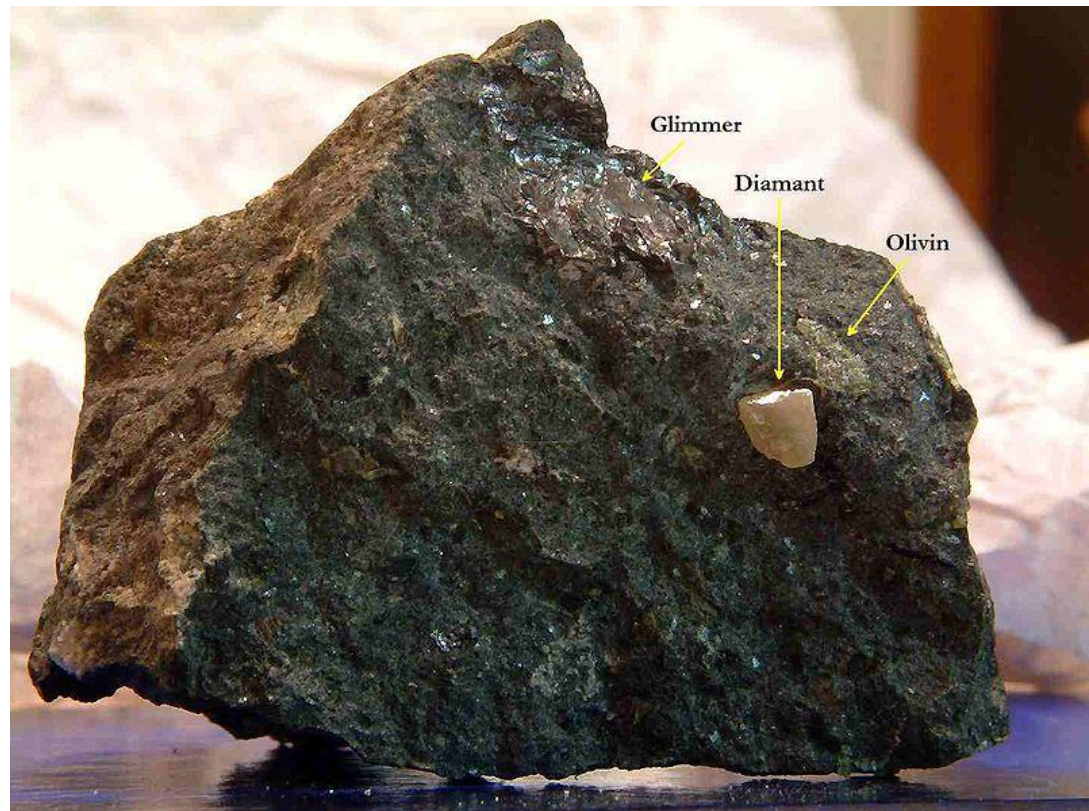


# Diamantmine bei Kimberley



"Big Hole" bei Kimberley  
(Südafrika)

Die Edelsteine sind in geringen Mengen im Gestein, dem sogenannten **Kimberlit**, einiger alter Vulkanschlote enthalten

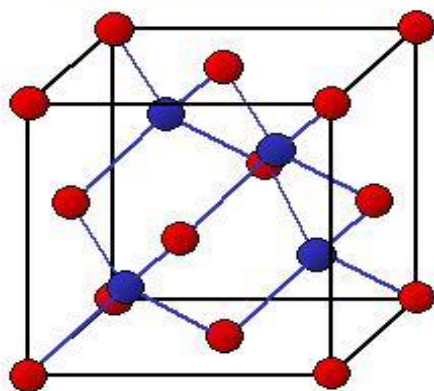




# Diamant (*griech.* „der Unbezwingbare“)



Zinkblende-Struktur

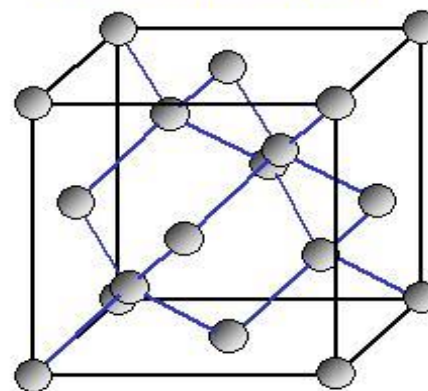


**Anionen:** kub. dichtest  
**Kationen:** jede zweite Tetraederlücke

Koordinationszahlen:  
 Anionen 4 (tetraedrisch)  
 Kationen 4 (tetraedrisch)



Diamant-Struktur



Koordinationszahl: 4  
 tetraedrische Umgebung der C-Atome

Atome verankert durch 4 starke Bindungen  
 ⇒ hohe mechanische Stabilität

Diamant ist der härteste bekannte Stoff  
 (Ausnahme: einige neue Kompositmaterailien)



# Rohdiamanten

*Bei Anwesenheit geringer Beimengen können die Diamanten statt farblos auch gelb (N auf C-Plätzen), blau (B auf C-Plätzen), violett, grün oder tiefschwarz („Carbonados“) aussehen.*



71.5 Karat



135.1 Karat



# Der Cullinan

Aus dem größten, je gefundenen Rohdiamanten von **3106 ct.**, dem Cullinan (benannt nach Sir Th. Cullinan, dem Vorsitzenden einer Minen-gesellschaft), wurden von der Firma Asscher in Amsterdam 1908 durch Spalten 105 kleinere Steine gewonnen und geschliffen.

Diese wurden fortlaufend römisch nummeriert. So heißt also der größte von ihnen "**Cullinan I.**"

(er wiegt geschliffen 530,20 ct, wird auch "**The Great Star of Africa**" genannt).

Die folgenden "**Cullinan II.**", "**Cullinan III.**" usf. Diese beiden werden auch "*Lesser Stars of Africa*" genannt.





# Der Cullinan

Aus dem größten, je gefundenen Rohdiamanten von **3106 ct.**, dem Cullinan (benannt nach Sir Th. Cullinan, dem Vorsitzenden einer Minen-gesellschaft), wurden von der Firma Asscher in Amsterdam 1908 durch Spalten 105 kleinere Steine gewonnen und geschliffen.

Diese wurden fortlaufend römisch nummeriert. So heißt also der größte von ihnen "**Cullinan I.**"

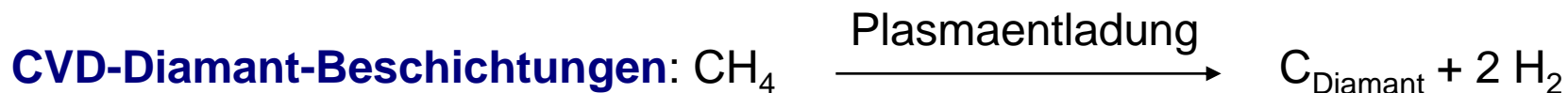
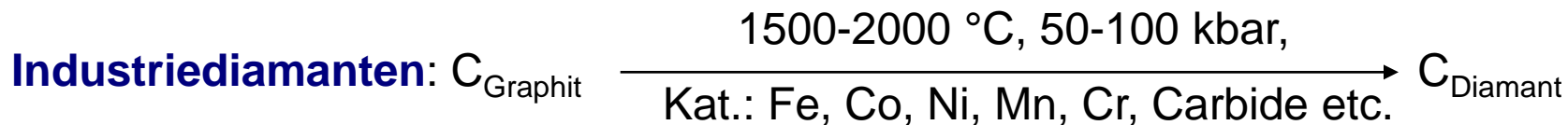
(er wiegt geschliffen 530,20 ct, wird auch "**The Great Star of Africa**" genannt).

Die folgenden "**Cullinan II.**", "**Cullinan III.**" usf. Diese beiden werden auch "*Lesser Stars of Africa*" genannt.

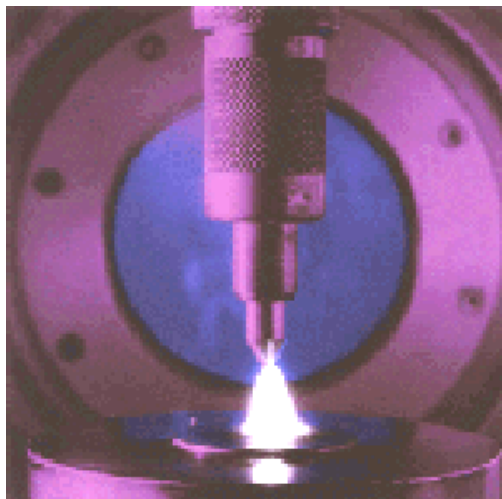




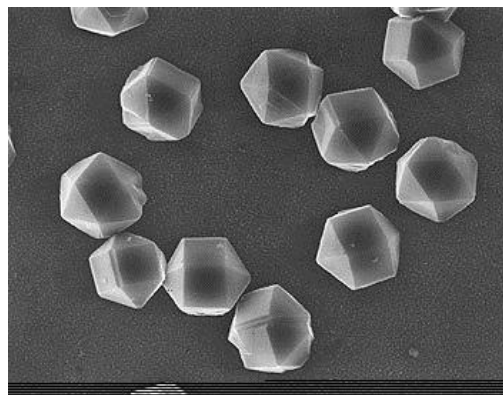
# Diamant-Herstellung



*Chemical Vapour Decomposition*



Plasma-arc-jet-Reaktor



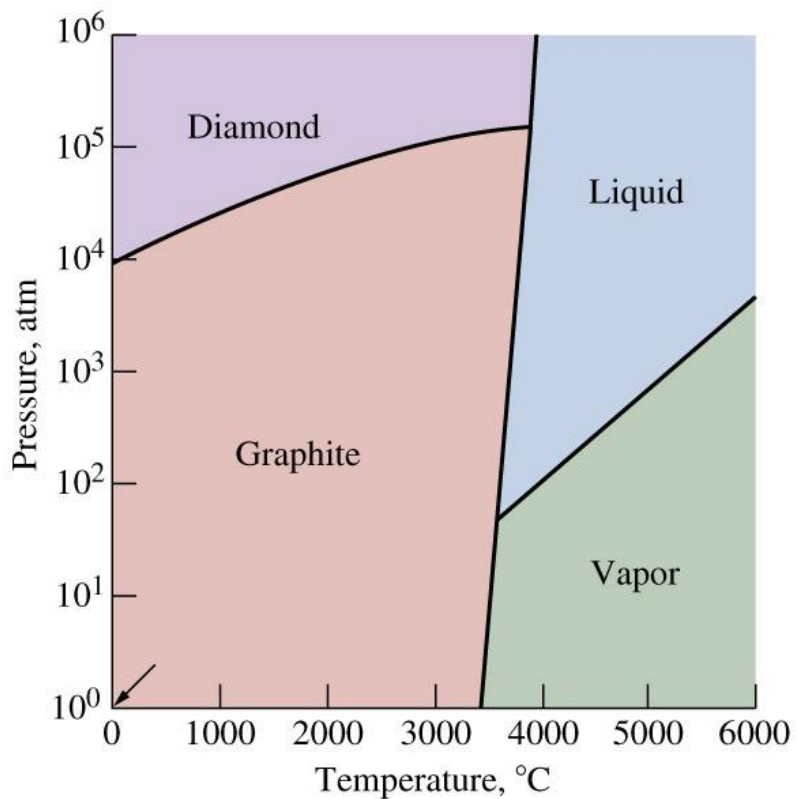
Zuerst bilden sich  
Kleine mikrokristall. Diamanten



Diamant-beschichtete Oberfläche  
(stark vergrößert)



# Künstliche Diamanten





# Mein toter Junge strahlt jetzt als Diamant

Aus Vincents Asche wurde dieser Rohdiamant (1,21 ct, 3600 Euro) gepresst

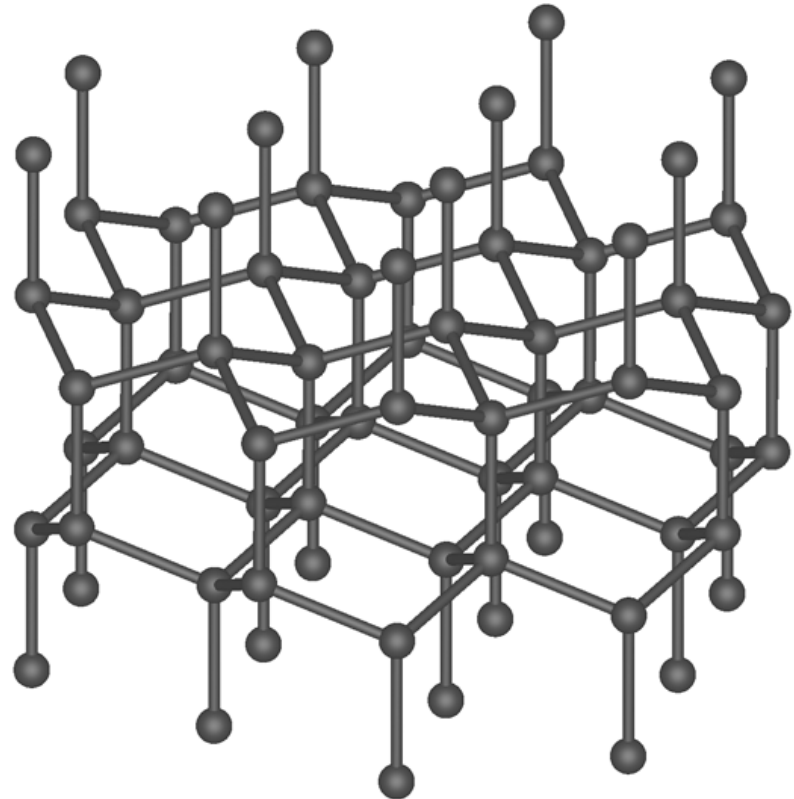


... fänden es gut ...



# Lonsdaleit = hexagonaler Diamant

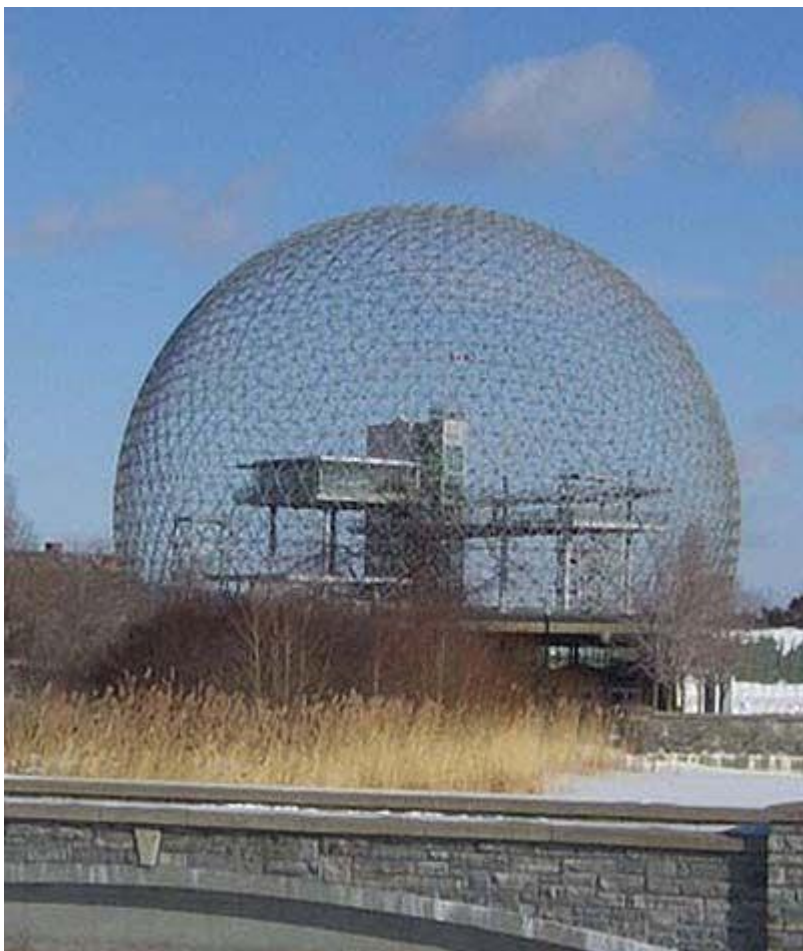
- sehr selten vorkommendes Mineral
- Härter als Diamant (um 58%)
- bei höheren Temperaturen sauerstoffresistenter als Diamant



**Lonsdaleit** entsteht, wenn Graphit durch Schockereignisse, das heißt hohen Druck und hohe Temperatur durch Meteoritenimpakte, in Diamant umgewandelt wird, dabei aber das **hexagonale Kristallgitter** des Graphits erhalten bleibt.



## Amerikanischer Pavillon bei der Expo '67 von Buckminster Fuller (1895-1983)



Geodesic Dome.  
Elastic cord and metal,  
h. 20 1/4" (51.4 cm),  
diam. 39" (99.1 cm).



# Shungit (auch: Schungit, Schungit-Kohle, Algenkohle)



"Shungit" ist eine Kohle aus dem Präkambrium, die **natürliche Fullerene** enthält



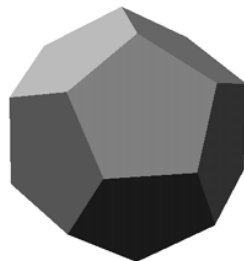
# Fullerene

- Verdampfung von Graphit ( $C_2$ -Moleküle) im Lichtbogen
- Im Gegensatz zu Graphit bzw. Diamant in organischen Lösemitteln löslich

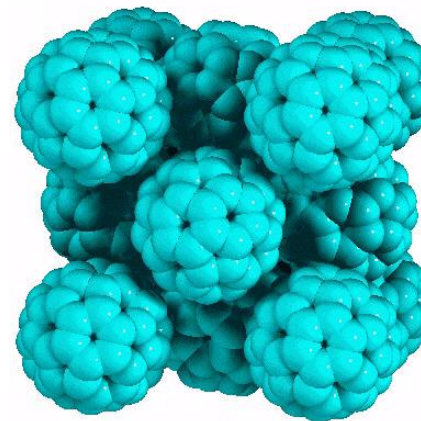
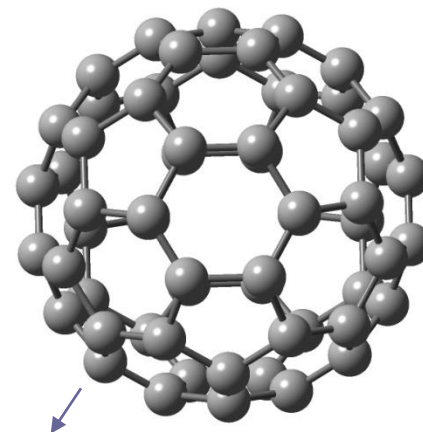
- $C_n$   $n = 60, 70, 76, 80, 82, 84$

- Endohedrale Komplexe:  
 $He@C_{60}$

- Kleinste:  $C_{20}$



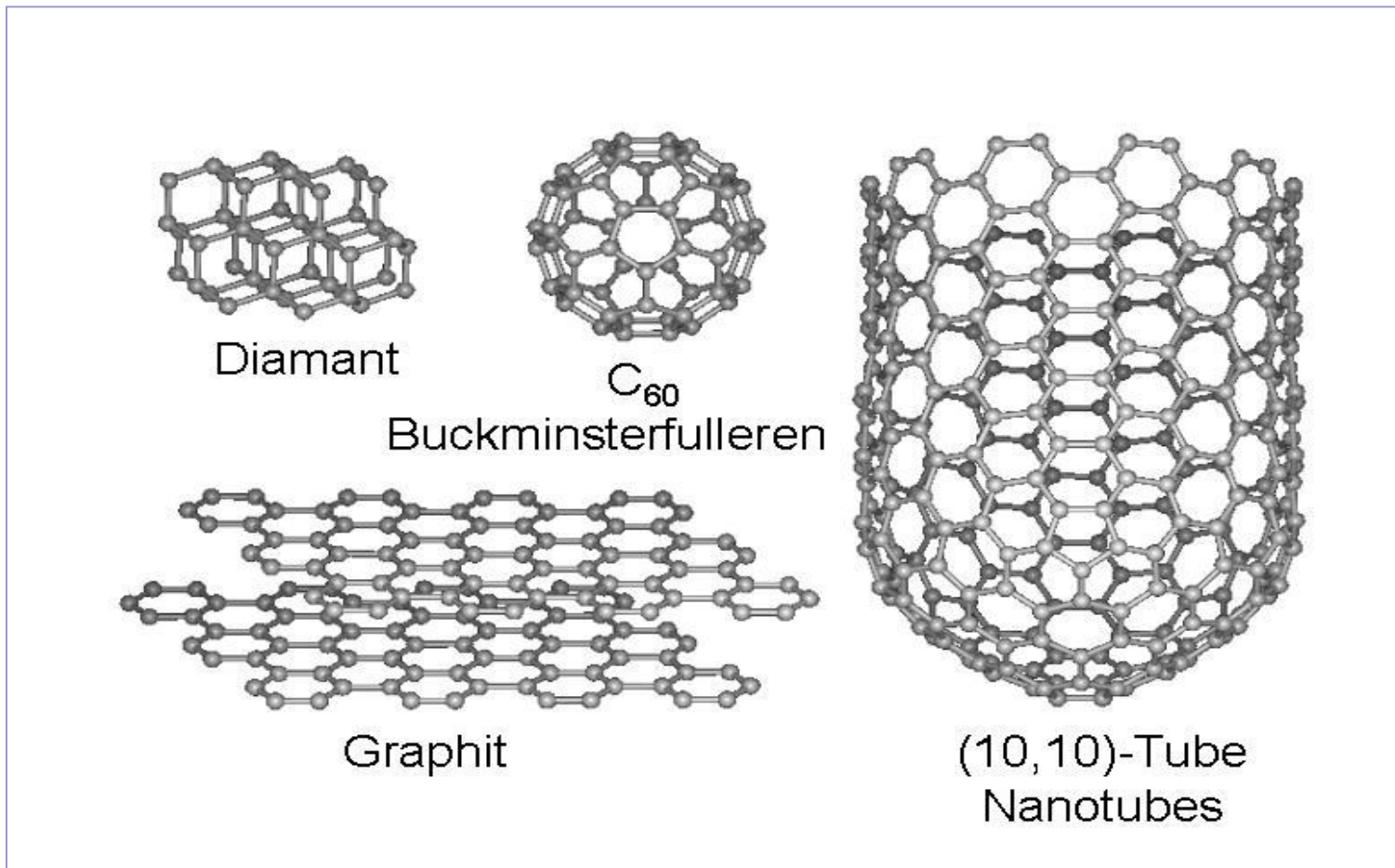
$C_{60}$ -Molekül



Elementarzelle  
von  $C_{60}$



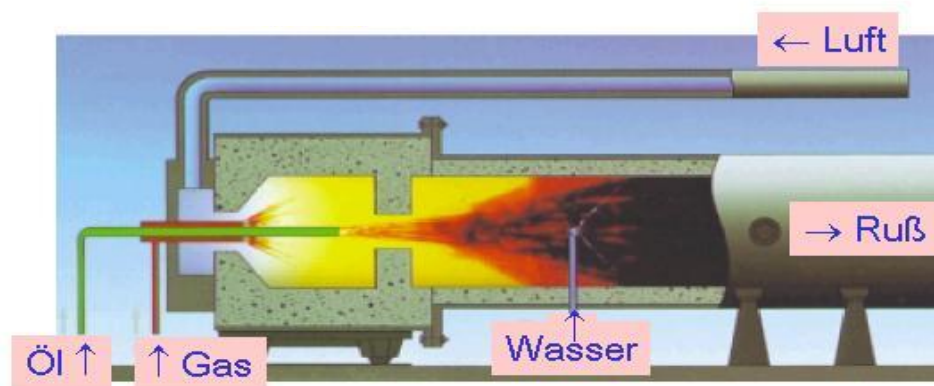
# Kohlenstoff-Modifikationen: Zusammenfassung





# Kohle, Erdöl, Torf, Koks, Ruß

Rußproduktion  
7.3 Mio t/a



Verwendung:

- Gummiruße → Autoreifen etc.
- Pigmentruße → Farben, Druckerschwärze
- Spezialruße → Adsorption



**Ruß:** amorph oder graphitisch-mikrokristallin



# Ruß – Aerosol – Klimaänderung



Rußwolke über China: Fluten im Süden, Dürre im Norden



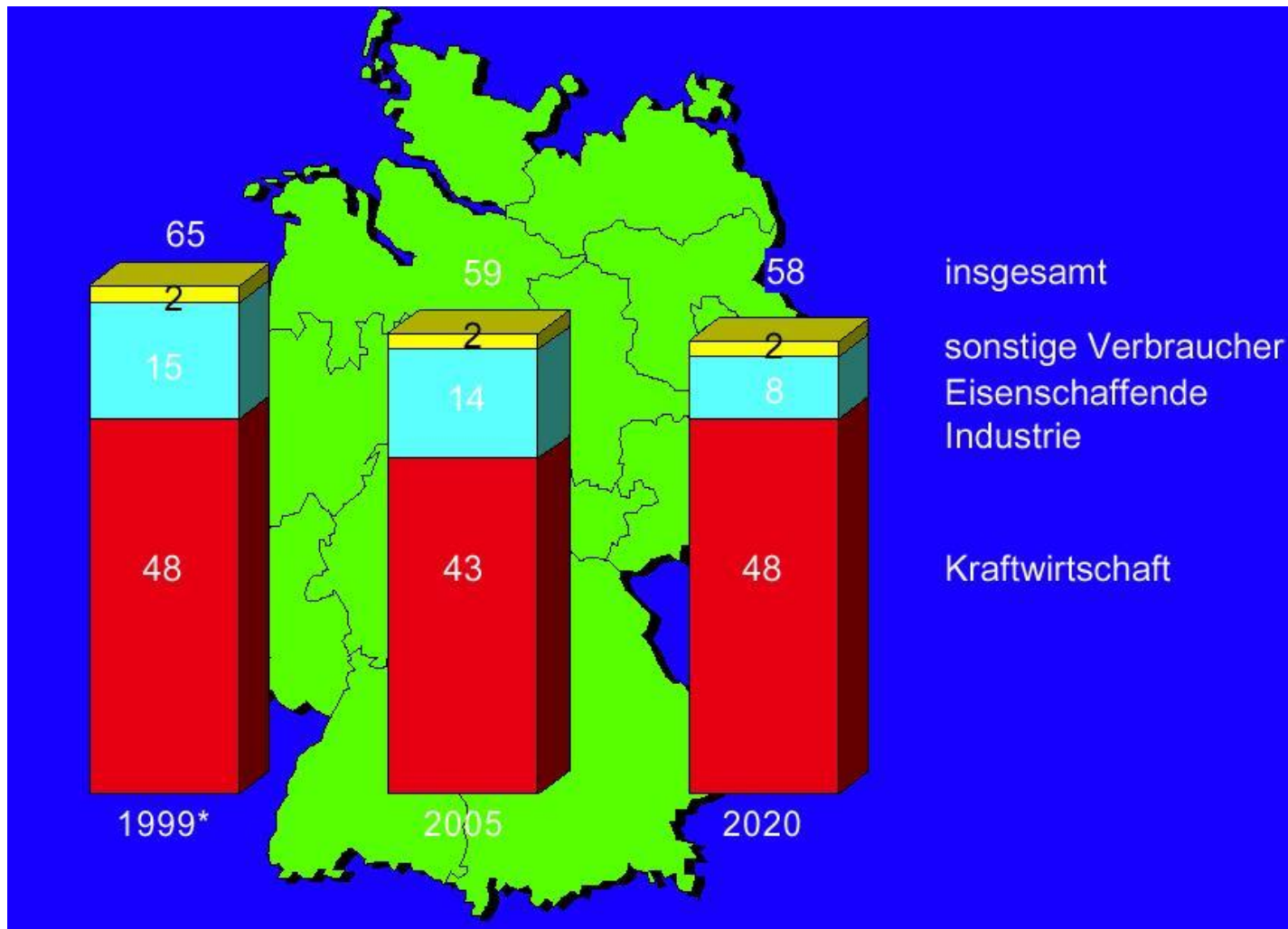
Kohle: physikalisches Gemenge aus organischen und anorganischen Verbindungen z.B.  $C_{100}H_{87.9}O_{8.8}N_{1.5}S_{1.3}$

Holz	Torf	Braunkohle	Steinkohle	Anthrazit	
Jetztzeit	neueren Ursprungs	40 MioJahre Tertiär bis Karbon	300 Mio Jahre Karbon	300 Mio Jahre Karbon	<b>Alter</b>
aktuelle Vegetation	Heidekraut Moos etc.	Mammutbaum Kiefer Fichte Sumpfyzypresse	Farne Schachtelhalm Siegelbaum	Bärlappgewächse Schachtelhalme	<b>Pflanzen</b>
50 %	55...64 %	60...75 %	78...90 %	94...98 %	<b>Kohlenstoffgehalt</b>
ca. 50 %	frischer Torf bis 80%, Maschinenpreßtorf ca. 25 %	50...60 %	1...4 %	1 %	<b>Wassergehalt</b>
ca. 70 %	ca. 70 %	ca. 55 %	ca. 25...35 %	ca. 10 %	<b>Flüchtige Stoffe</b>
trocken ca. 15000	trocken ca. bis 15000	12100	25100...35600	35600	<b>Heizwert in kJ/kg</b>

**Koks:** Verkoken von Kohlen (Destillation unter Luftabschluß)



# Steinkohleverbrauch in Mio Tonnen





# Inkohlung

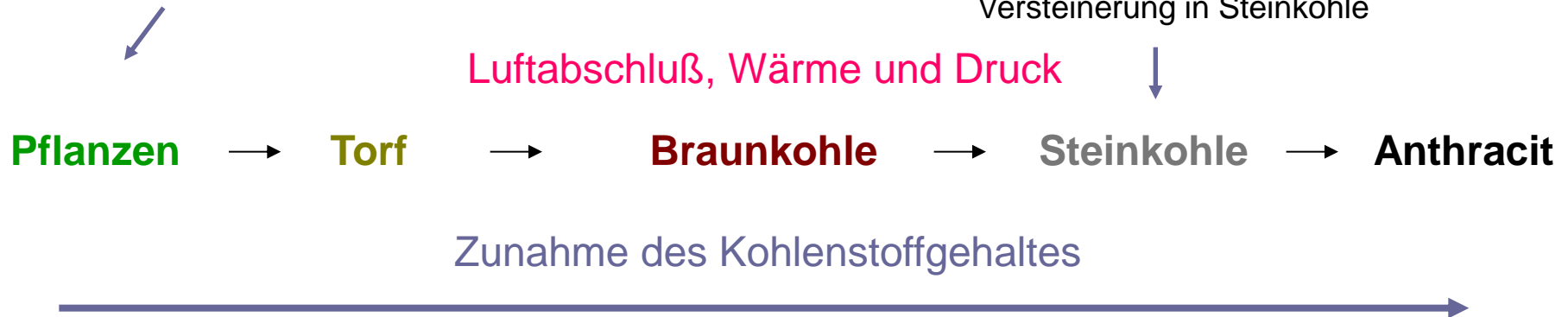


Cellulose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>x</sub>



Versteinerung in Steinkohle

Luftabschluß, Wärme und Druck



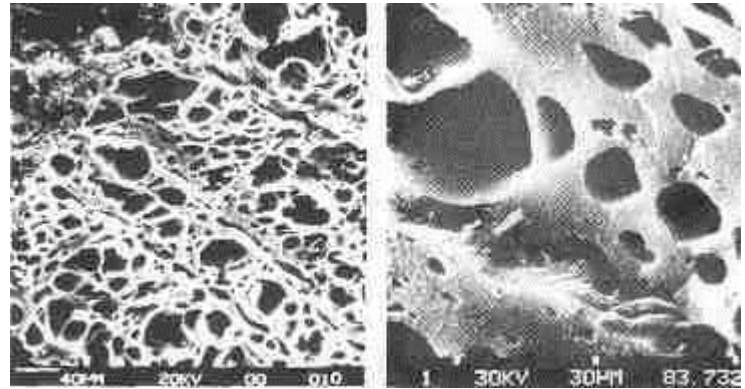


# Aktivkohle

**Aktivkohle** ist eine feinkristalline, lockere Graphitform mit großer spezifischer Oberfläche (ca. **2000 m<sup>2</sup>/g**), die ein hohes Adsorptionsvermögen besitzt.

## Verwendung

- Gasmaskeneinsätzen,
- Entfuselung von Spiritus,
- Entfernung von Farbstoffen und Verunreinigungen aus Lösungen
- Entgiftung und Entgasung des Darmkanals (Kohletabletten).
- Filtersysteme e.g. Aquarienfilter
- Rauchgasentschwefelung



REM von Aktivkohle

Die sichtbaren Poren sind noch sehr groß und gehen auf die Zellstruktur der Ursprungspflanze zurück. Die für die Adsorption wichtigen Poren sind noch wesentlich kleiner!

1cm x 1cm x 1cm C-Würfel

O = 6 cm<sup>2</sup>

Daraus 1000 Würfel: O = 60cm<sup>2</sup>

Daraus Staub: O = 6000 cm<sup>2</sup> = 0.6 m<sup>2</sup>

O(Aktivkohle) = **2000 m<sup>2</sup>**

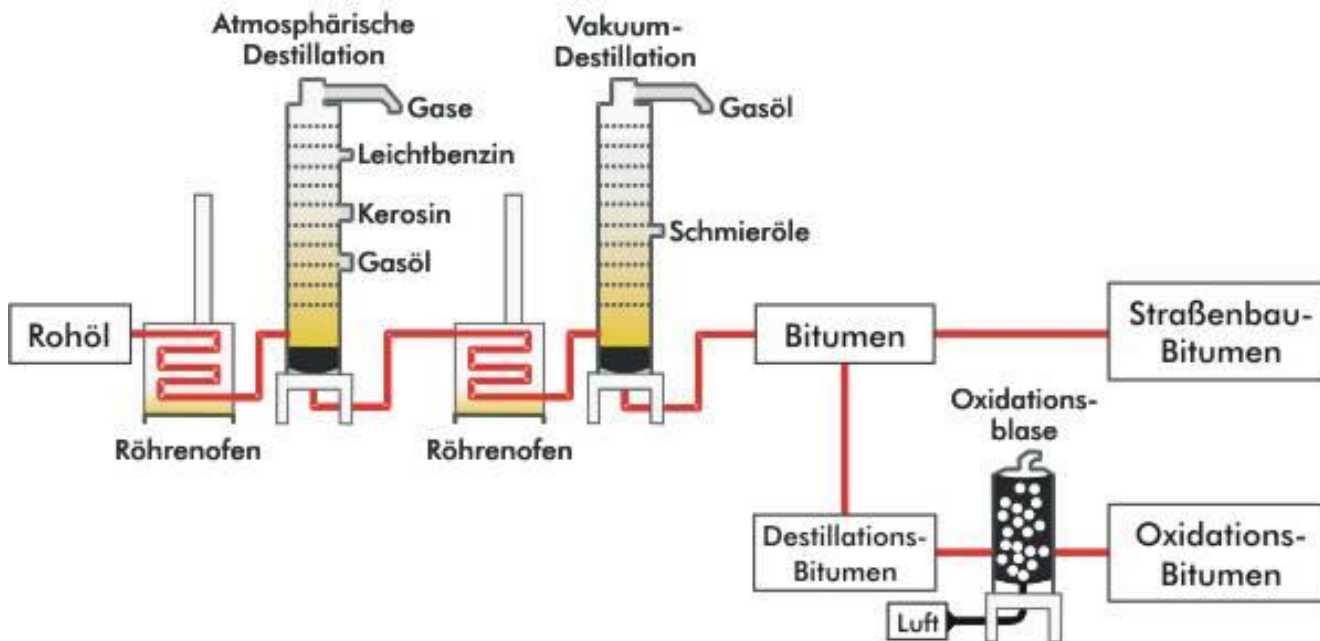


# Experimente

- Rotwein über Aktivkohle filtrieren → Weißwein
- Brom vorlegen, Aktivkohle zugeben und schütteln → Entfärbung



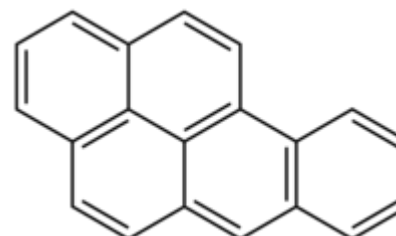
# Erdöl, Bitumen, Harze, Öle, Teer, Pech



Bitumen  
(Erdpech)

polyzyklische aromatische  
Kohlenwasserstoffe, kurz **PAK**

**karzinogen**



Benzo[a]pyren



# Deep Water Horizon: Ölpest 2010



Eine Million Liter Corexit9500 sollte das Öl tief unter Wasser dispergieren



# Asphaltseen

Asphalt = Gemenge aus Bitumen und Mineralien (Ton, Sand, Kalk, u.a.)



Asphaltsee in Trinidad



# Griechisches Feuer



Nach Diels : Kolophonium, Schwefel und Salpeter. *1 Teil Kolophonium, 1 Teil Schwefel, 6 Teile Salpeter, fein gepulvert auflösen in Lein- oder Lorbeeröl, dann in ein Rohr oder einen ausgehöhlten Holzschaft legen und anzünden.*

Nach Feldhaus: Schwefel, Steinsalz, Harz, Asphalt, gebranntem Kalk und Donnerstein.

Nach Eickhoff : Salpeter, Bitumen und Harzmischungen.



# Kohlenwasserstoffe

gesättigte

ungesättigte

Alkane

Ketten  
Ringe  
Käfige

Alkene  
Alkine  
Aromaten

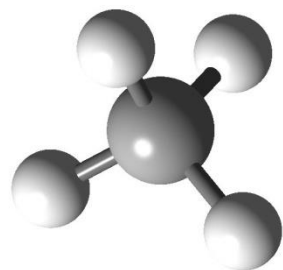
*sp<sup>3</sup>-Hybride  
verknüpfte Tetraeder*

*sp<sup>2</sup>-, sp-Hybride  
planar oder linear  
120 nzw. 180°*

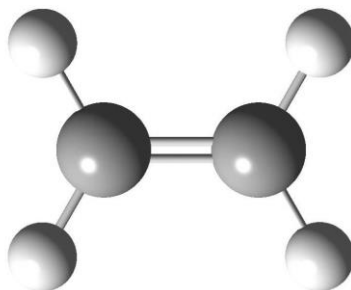
KW mit anderen Atomen:  
RCOOH, R-NH<sub>2</sub>, R-O-R, R-CHO, R-X  
X = Halogen, etc.



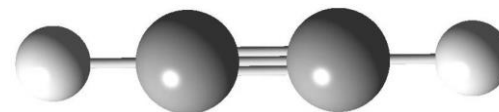
# Beispiele



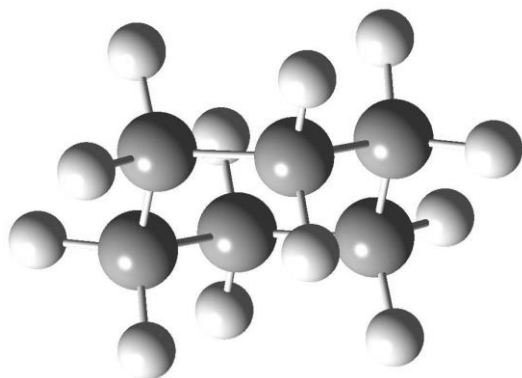
Methan



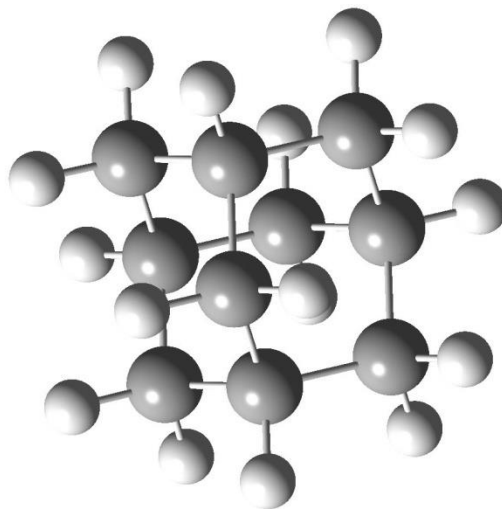
Ethen



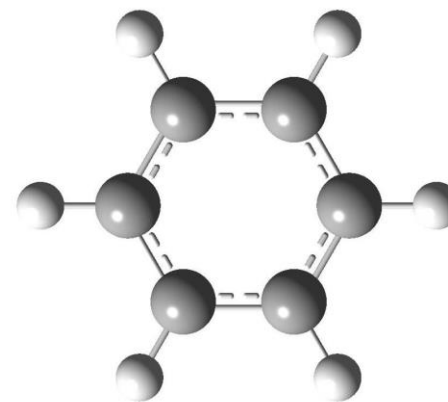
Ethin



Cyclo-Hexan



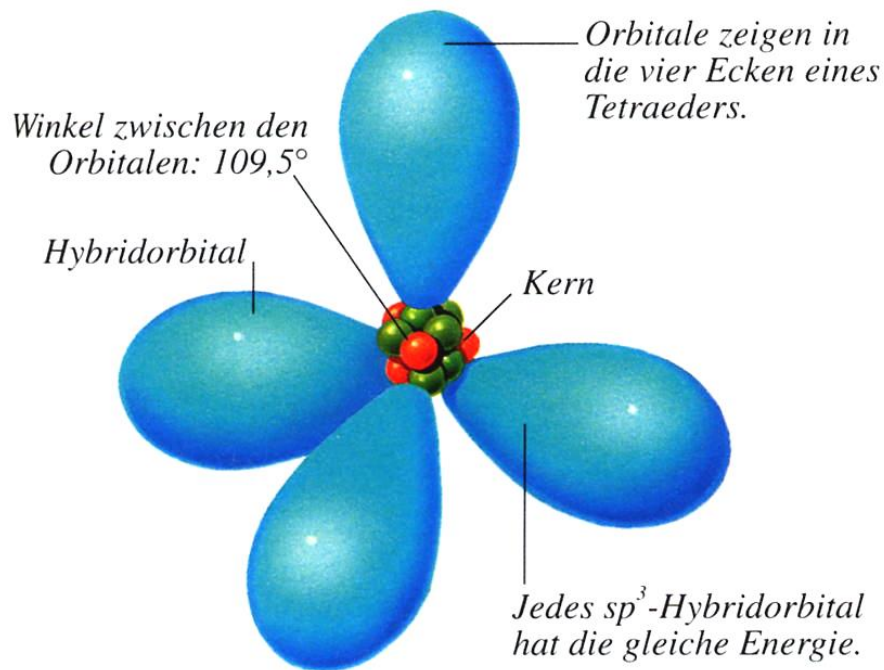
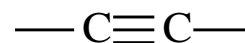
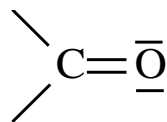
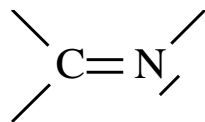
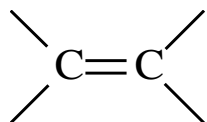
Adamantan



Benzen



# Hybridisierung und Hybridisierungsdefekte



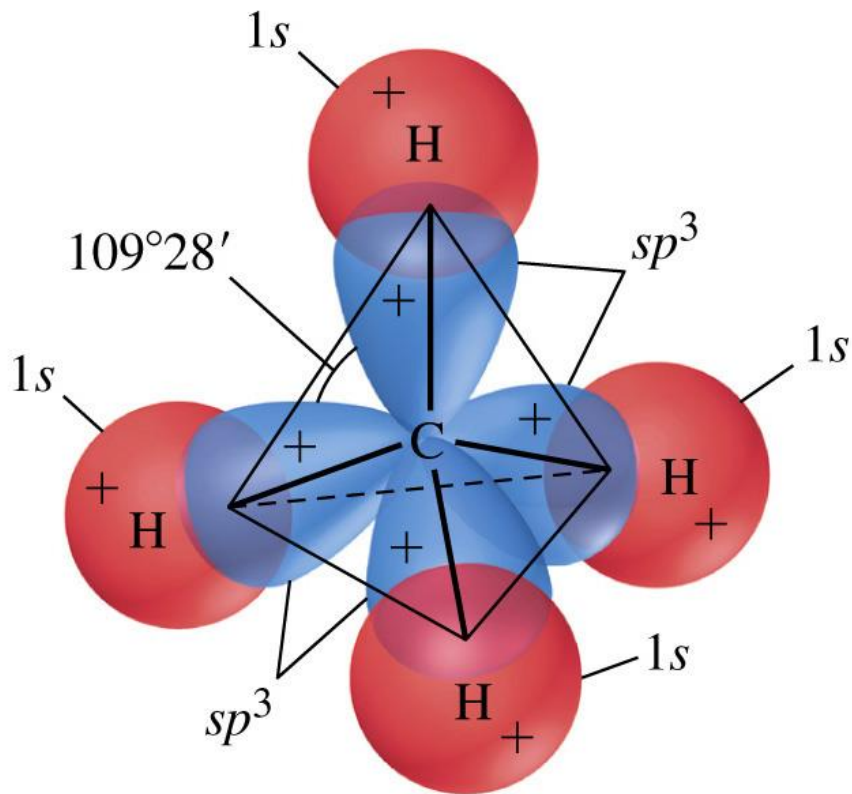
Tendenz zur Ausbildung von Hybridorbitalen und Vierbindigkeit nimmt

$\text{C} > \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$

ab!

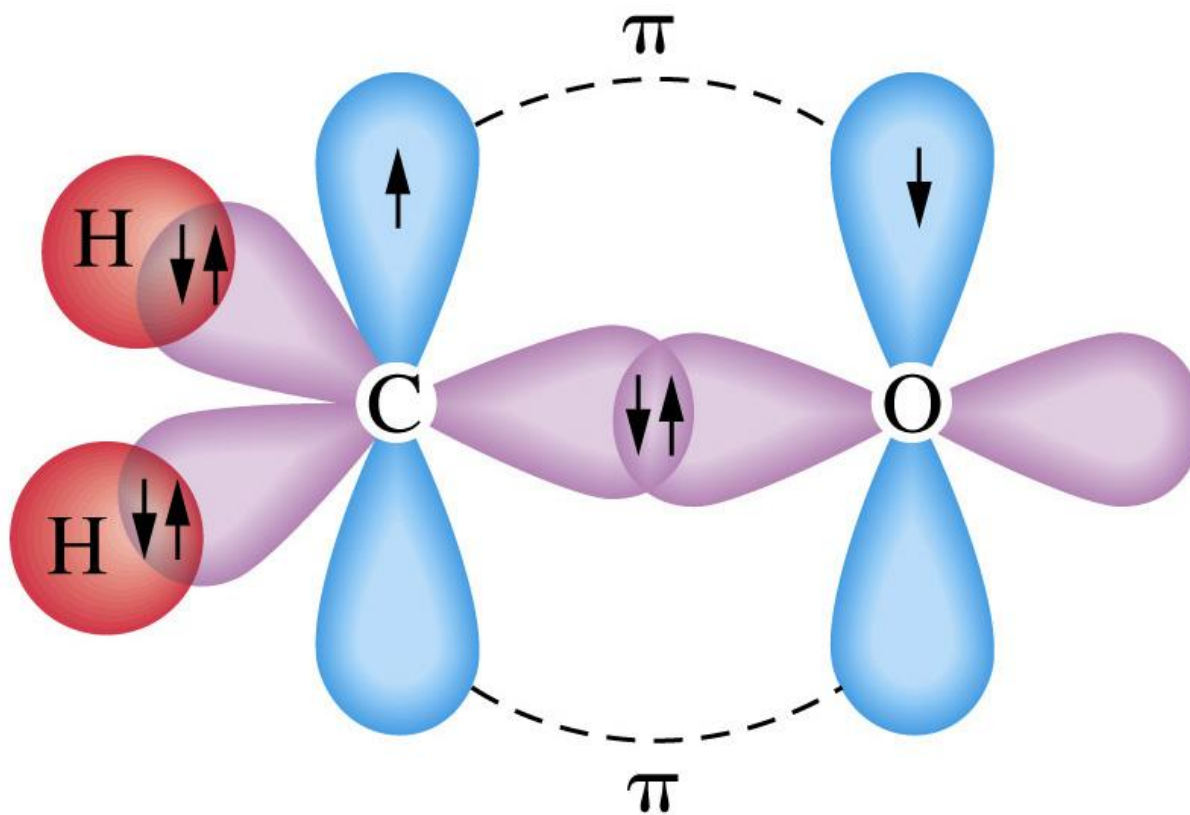


# Struktur und Bindung im Methan





# Formaldehyd (Methanal)





# Experimente

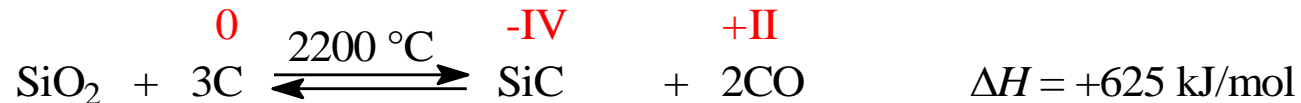
- Mamba
- Schlauch



# Carbide

- Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und Halbmetallen (z.B. B<sub>4</sub>C und SiC)  
**Kohlenstoff ist in den Carbiden der elektronegativere Reaktionspartner**
- **kovalente, salzartige und metallische Carbide**

- **Kovalente Carbide: Siliciumcarbid, SiC**



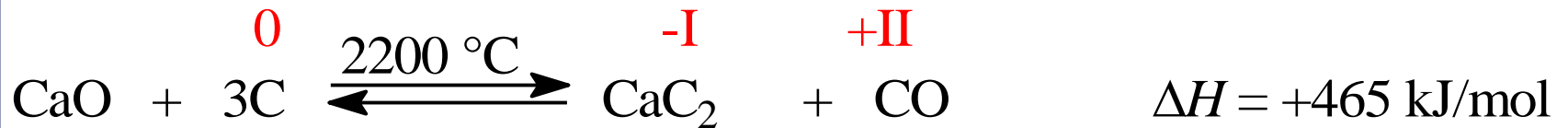
- Eine Keramik aus SiC gehört zu den Nichtoxidkeramiken: fester und härter die (z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), jedoch nicht so sauerstoffbeständig.
- SiC ist fast so hart wie Diamant, ritzt z.B. Stahl. Wird verwendet als Schleif- und Poliermittel, Legierungsbestandteil in der Metallurgie und für Keramik-Anwendungen.

- **Salzartige Carbide** werden mit den elektropositivsten Metallen gebildet. Es sind farblose, hydrolyse- empfindliche Feststoffe. Am Häufigsten sind ionische Carbide, die aus Metallkationen und dem Acetylenid Anion [CC]<sup>2-</sup> aufgebaut sind.

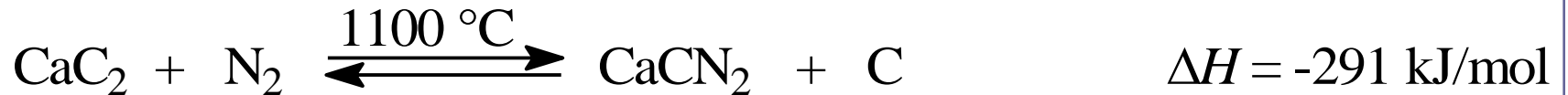


# Salzartige Carbide

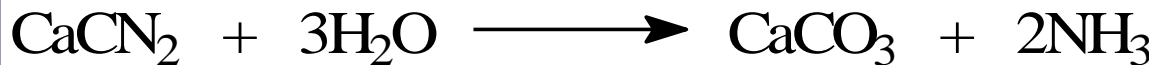
**Technische Herstellung:** Branntkalk CaO + Koks im elektrischen Lichtbogen



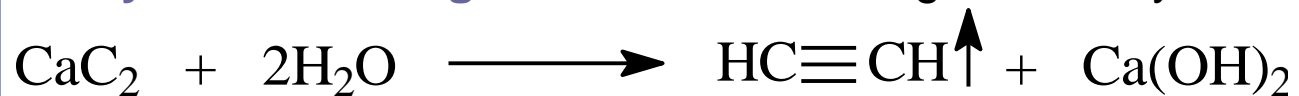
**Kalkstickstoffherstellung**



Kalkstickstoff dient als **Stickstoffdüngemittel**



**Acetylenherstellung:** zum Schweißen, organische Synthese





# Experiment

## ■ Darstellung von Acetylen aus Calciumcarbid in Wasser - Nachweis als Kupfer und Silberacetylid

Acetylen wird in eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung eingeleitet, es bildet sich eine dunkelrote Färbung (Niederschlag) von Kupfer(I)-acetylid.

Wird Acetylen in eine ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, bildet sich ein Niederschlag von Silberacetylid.

## ■ Carbid auf Eis

Carbid wird in Eis gegeben und gezündet. **Vorsicht – partielle Explosionen.**

## ■ Explosion von Silberacetylid

Etwas Silberacetylid wird auf einem Eisenblech erhitzt. **Es explodiert mit heftigem Knall.**



# Experiment

## ■ **Explosion eines Ethin-Sauerstoff-Gemisches**

Ein Metallzylinder (55ml) wird pneumatisch mit 18ml Ethin (aus einer Stahlflasche) und 37ml Sauerstoff gefüllt und mit einer Glasplatte verschlossen. Dann wird der Glasdeckel entfernt und durch eine Karteikarte mit Loch in der Mitte ersetzt. Beim Berühren mit einer Flamme (Zündstock verwenden!) explodiert das Gasgemisch mit einem heftigen Knall !

## ■ **Carbidbölller**

Die Dose wird am Stativ eingespannt. Nun werden 5 Carbidekörner mit Hilfe eines Spatellöffels am Boden gegenüber der Einspritzdüse platziert. Jetzt einige Milliliter Wasser aus der Spritzflasche so durch die Einspritzdüse leiten, daß das Wasser auf die Carbidekörner trifft. Nach 5 Sekunden das brennende Streichholz an die Spritzdüse halten. Das Ethin-Luft-Gemisch explodiert beim Entzünden mit heftigem Knall und sprengt den Schnappdeckel von der Dose ab.

## ■ **Carbid-Auto**



# Grubenlampe

- Die Hitze der Flamme wird von dem Gitter so schnell **abgeleitet**, dass die Temperatur unterhalb des Gitters so **gering** ist, dass sich das Gas nicht entzünden kann.

1815 H. David  
Grubenlampe





# Experiment

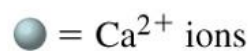
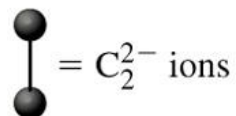
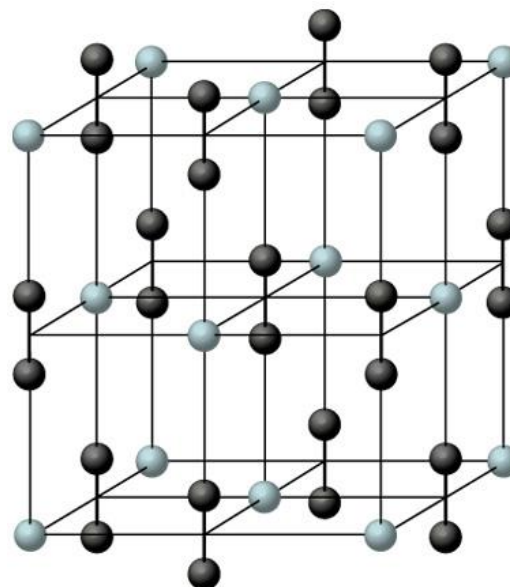
- **Drahtnetz über die Flamme halten**

Mit Drahtnetz Flamme abheben, dabei im  $45^\circ$ -  $60^\circ$  Winkel ansetzen und etwas Lithiumchlorid darüber streuen. Flamme rot anfärben mit LiCl.



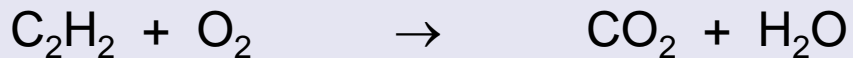
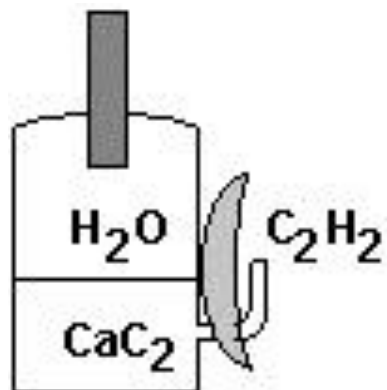
# Calciumcarbid: Struktur

Das Acetylenid-Ion  $C_2^{2-}$  ist isoelektronisch zu  $N_2$





# Carbid-Lampe



Betriebsdauer mit einer Füllung  
(geräte- und brennstoffabhängig)  
4 bis 10 Stunden

Da das Gas bei der Carbidlampe mit hoher Geschwindigkeit durch eine enge Düse ausströmt, vermischt es sich gut mit Luft und verbrennt ohne Ruß.



# Metallische Carbide

- **Metallische Carbide**  
(Einlagerungscarbide) sind Verbindungen mit Übergangsmetallen, in denen die kleinen C-Atome die Lücken von Metallgittern besetzen.
- Es entstehen Stoffe mit großer Härte, hohen Schmelzpunkten und metallischer Leitfähigkeit, die z. B. als Hartmetalle interessant sind. Durch besonders „hohe Härte“ zeichnet sich „Widiametall“, ein Sinterwerkstoff aus **Wolframcarbide WC** und 10 % Cobalt aus, das so hart wie Diamant (z. B. Widiabohrer) ist.



Hart **Wie** DIAmant



## Kovalente Kohlenstoff-Halogen und - Schwefelverbindungen

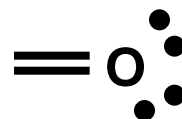
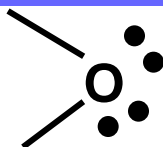
- **Kohlenstofftetrachlorid:**  $\text{CCl}_4$  ist eine farblose, nicht brennbare Flüssigkeit (Sdp.  $76\text{ }^\circ\text{C}$ ). Es ist chemisch reaktionsträge und wird als unpolares Lösungsmittel und Feuerlöschmittel verwendet.
- **Kohlenstoffdisulfid** (Schwefelkohlenstoff),  $\text{CS}_2$ , entsteht aus Schwefeldampf und Kohlenstoff.



Es ist eine farblose, sehr giftige, leicht entzündliche Flüssigkeit (Sdp.  $46\text{ }^\circ\text{C}$ ) und ein gutes Lösungsmittel für Fette, Öle, Schwefel, Phosphor und Iod. Das  $\text{CS}_2$ -Molekül ist wie  $\text{CO}_2$  ein lineares Molekül mit einem  $\text{sp}$ -hybridisiertem C-Atom und zwei  $(\text{p-p})\pi$ -Bindungen.



# CO, CO<sub>2</sub>, Kohlensäure



Oxidationszahl  
am C-Atom

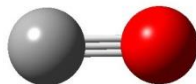
Oxide

Säuren

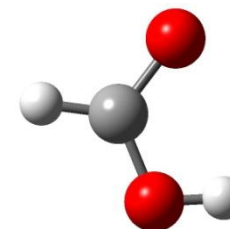
Salze

+II

CO  
Kohlenstoffmonoxid

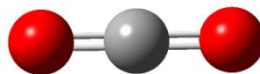


HCOOH  
Ameisensäure

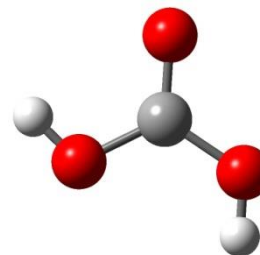


+IV

CO<sub>2</sub>  
Kohlendioxid



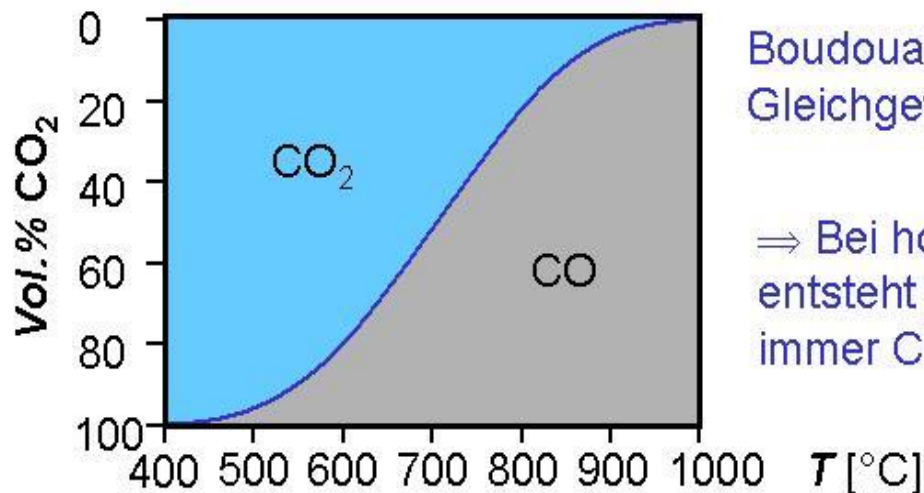
„H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>“  
Kohlensäure



HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
Hydrogencarbonate  
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  
Carbonate



# Im Gleichgewicht: C, CO, CO<sub>2</sub>

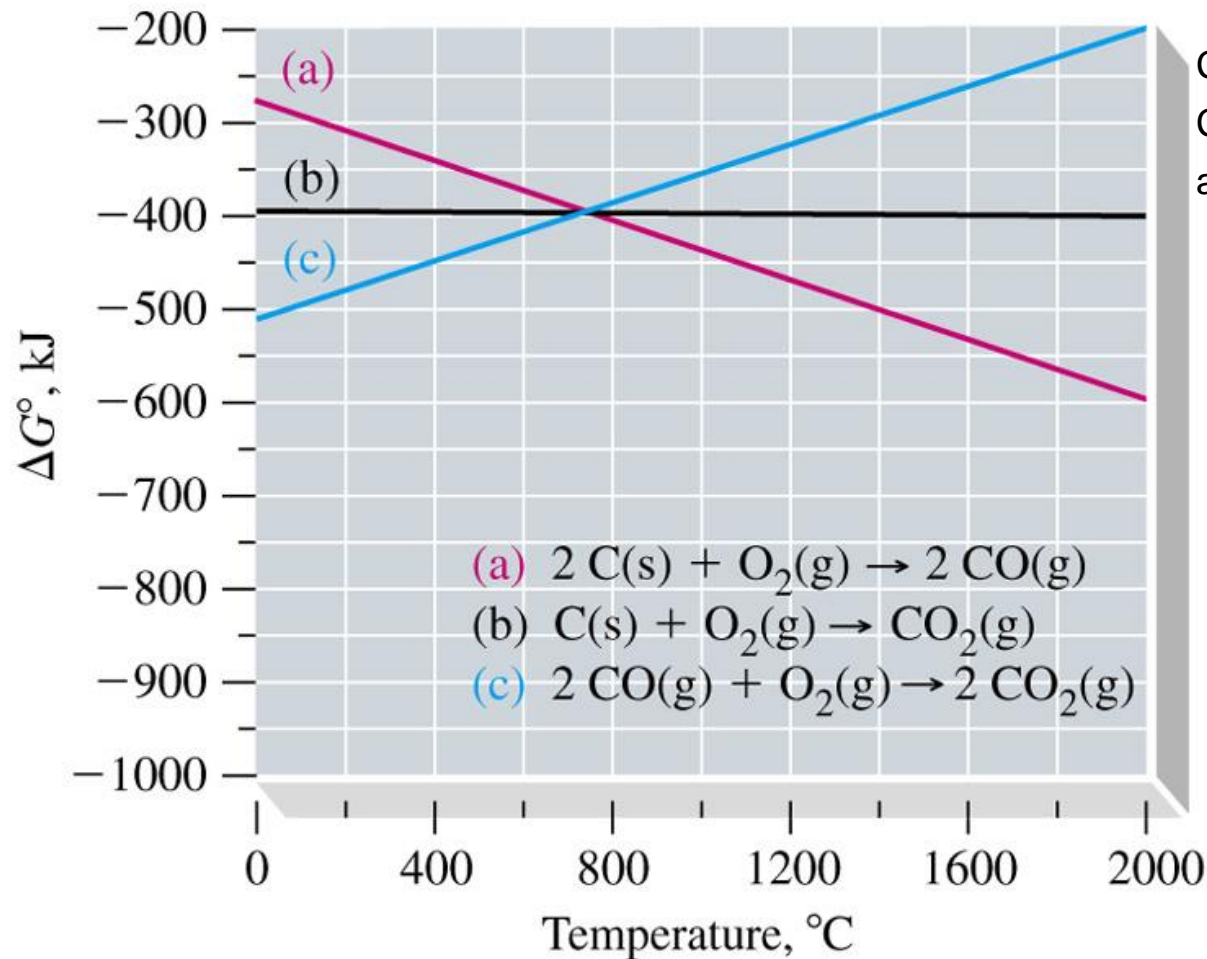


Boudouard-  
Gleichgewicht

⇒ Bei hohen Temperaturen  
entsteht bei Verbrennungen  
immer CO



# Boudouard-Gleichgewicht



$\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$  **endotherm**,  
CO thermodynamisch **instabil**,  
aber kinetisch stabil bei RT



# Experiment

## ■ BOUDOUARD- Gleichgewicht

Ein Verbrennungsrohr aus Quarz wird mit Holzkohle gefüllt und am unteren Ende mit einer Brennerflamme erwärmt bis die Kohle zu glühen anfängt. Dann wird Luft eingeleitet und die unterste Schicht der Aktivkohle weiter kräftig erhitzt bis zur Rotglut der Kohle. Das entweichende Gas wird auf Brennbarkeit geprüft. Anschließend wird Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr geleitet. Die Aktivkohle erhitzt sich beim Einleiten von Sauerstoff bis zur Weißglut (ca.  $1000^{\circ}\text{C}$  ) Bei dieser Temperatur überwiegt die Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenmonoxid. Das entweichende Gas brennt mit blauer Flamme.

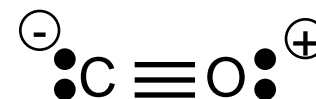
Wird nicht genügend Sauerstoff in die Apparatur eingeleitet, so erhitzt sich die Aktivkohle nicht auf die erforderliche Temperatur, und es entsteht überwiegend Kohlendioxid.



# Kohlenmonoxid: CO

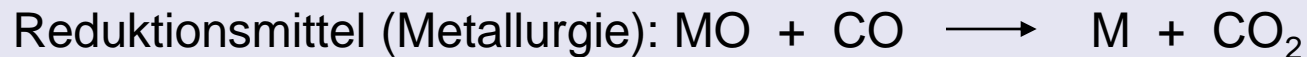
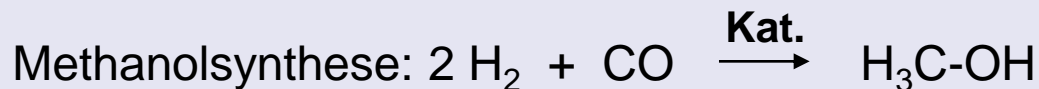
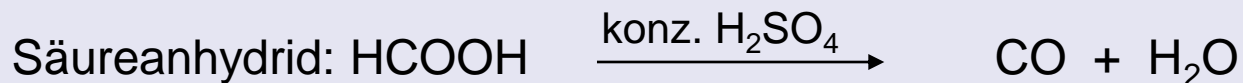
Smp.  $-204^{\circ}\text{C}$   
Sdp.  $-191.5^{\circ}\text{C}$

Farbloses,  
geruchloses,  
brennbares, sehr giftiges Gas





# Darstellung und Verwendung





# Experiment

## ■ Darstellung von CO

In einem Reagenzglas werden 5ml Ameisensäure mit 5ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Ameisensäure zerfällt unter Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser. Kohlenmonoxid wird durch seine Brennbarkeit (blaue Flamme) nachgewiesen.



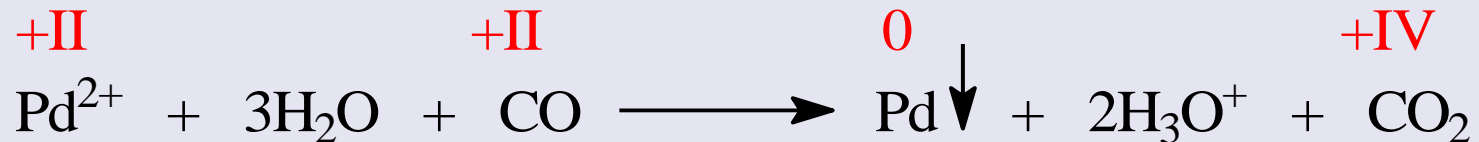
# Eigenschaften und Nachweis

## Löslichkeit in H<sub>2</sub>O

- In 100 ml Wasser lösen sich bei 20 °C 2.3 ml CO

## Chemischer Nachweis

- Palladium wird von CO schon bei Raumtemperatur aus wässriger Pd(II)-Lösung ausgefällt (Reduktion von Pd<sup>2+</sup>):

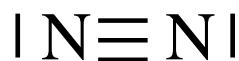
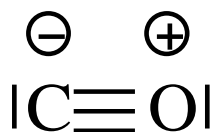


- Die dabei auftretende Dunkelfärbung (fein verteiltes Palladium) der Lösung ist ein empfindlicher Chemischer Nachweis für CO.

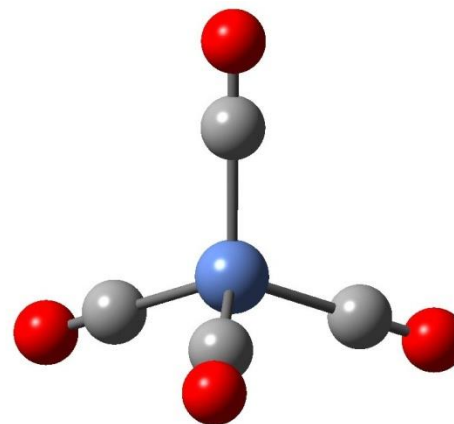


# Carbonyl-Komplexe

- CO ist isoelektronisch mit  $N_2$ ,  $NO^+$  und  $CN^-$  (alle besitzen 10 Valenzelektronen), von denen ebenfalls viele Komplexe mit Übergangsmetallen bekannt sind:



$Ni(CO)_4$   
Nickeltetracarbonyl

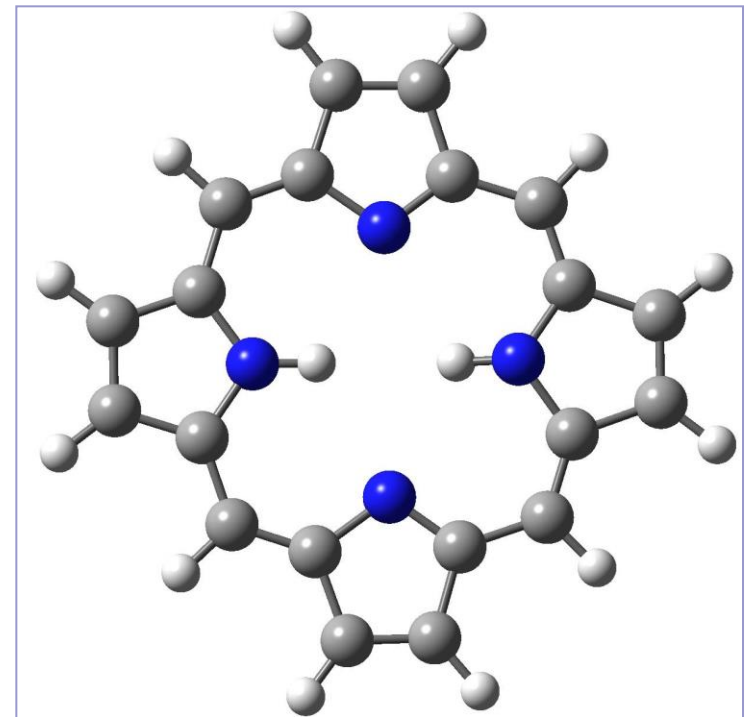
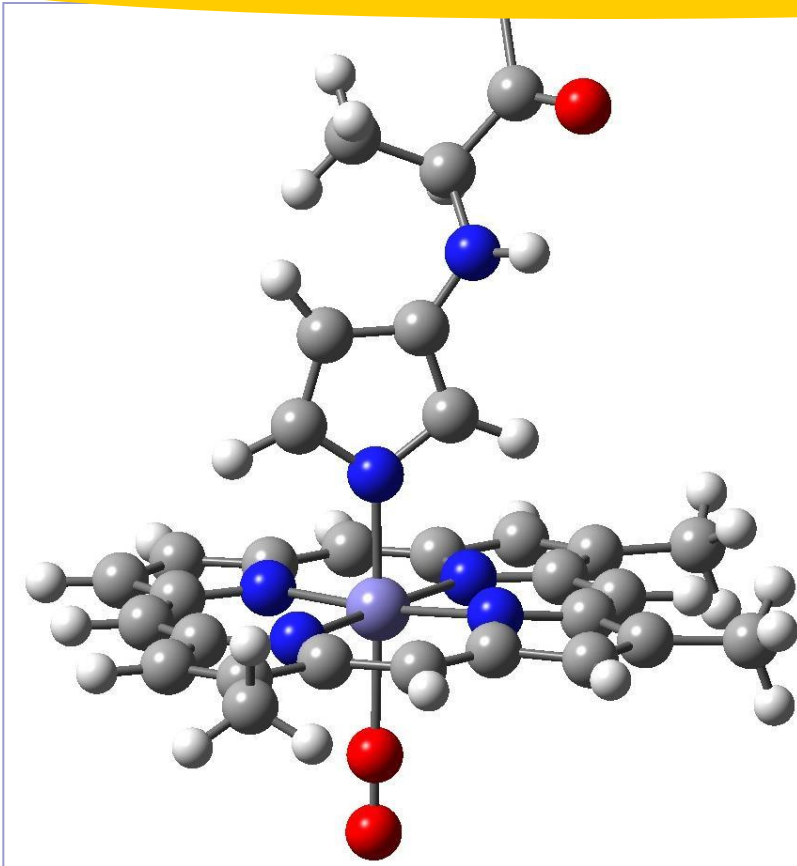




# Chromoprotein: Hämoglobin

4% Farbstoff Häm und 96% Eiweiß (Globin)

Eiweiß

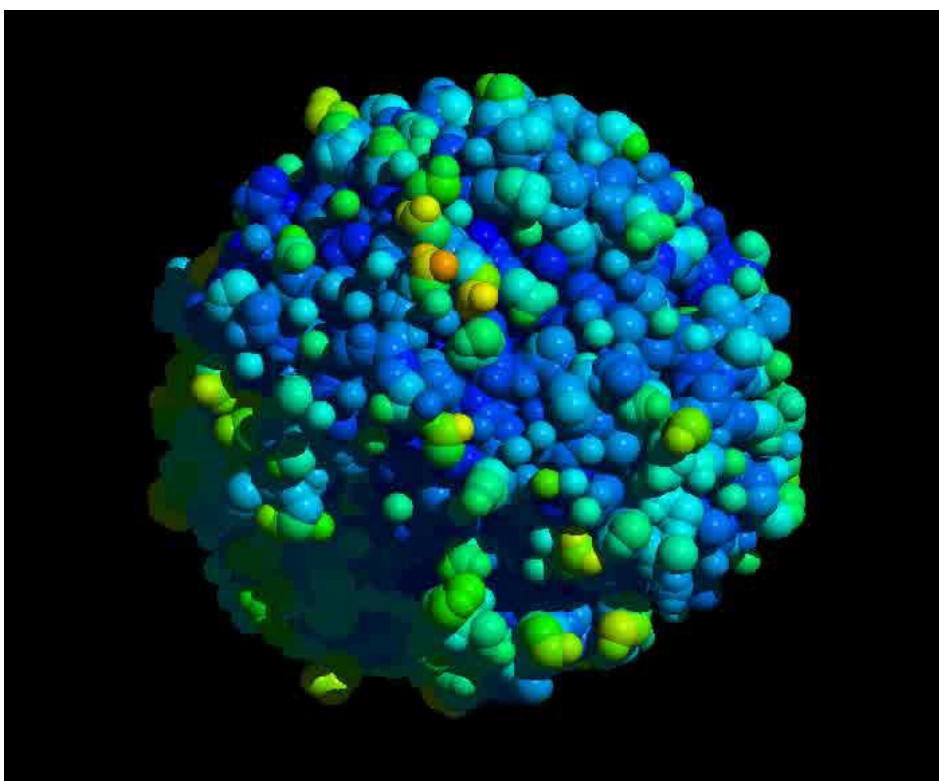
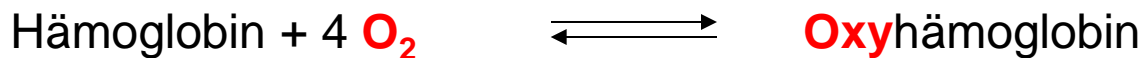


Porphyrin-Grundgerüst im Häm

**Ein Hämoglobinmolekül enthält 4 Fe-Atome, d.h. 4 Häme**



# Sauerstoffaufnahme im Blut



Hämoglobin

Fe(II) nimmt locker gebunden O<sub>2</sub> auf, ohne Oxidationsstufe zu ändern



# CO ein Atemgift



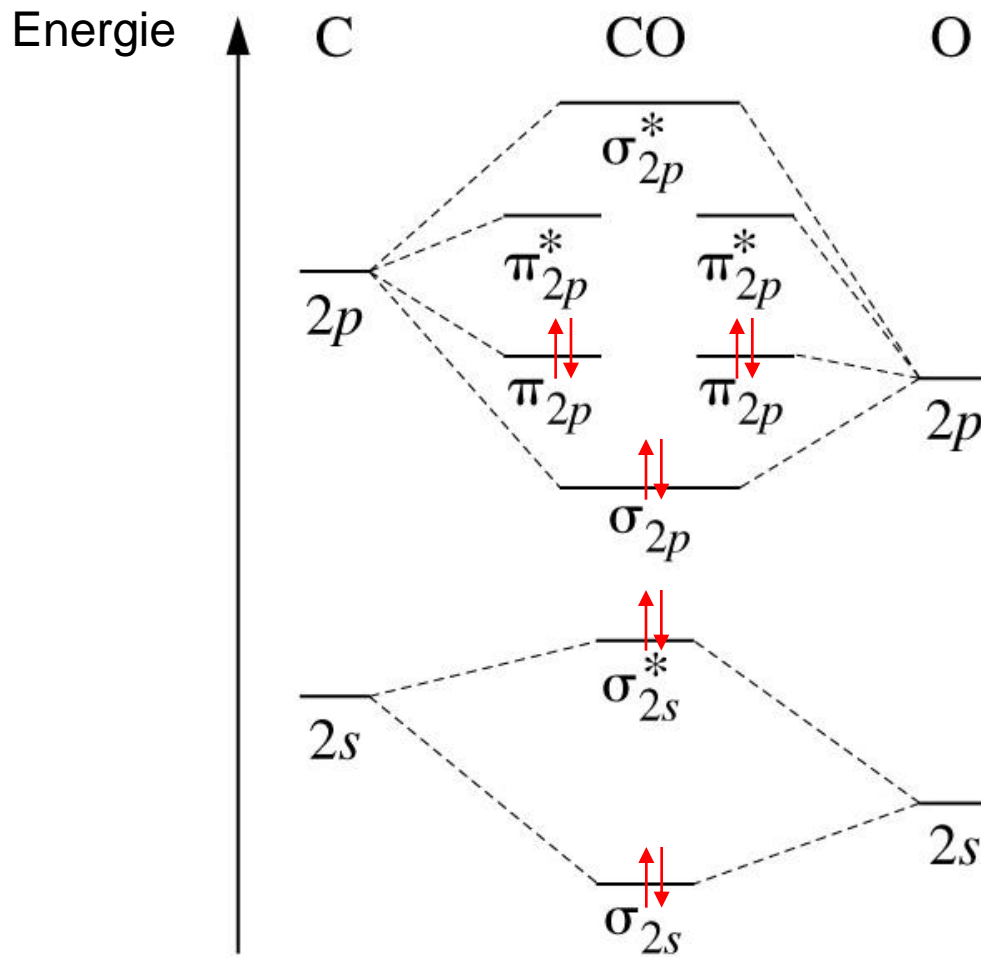
**0,3 %** CO in der Luft bedeutet bereits **75 %** des Hämoglobins in CO-Hämoglobin

ABER: wenn 60-70 % des Hämoglobins infolge CO-Bindung für die O<sub>2</sub>-Versorgung aus, so tritt beim Menschen der **Tod** ein (bei 0,3 % CO nach **15 Minuten**).

**1. Hilfe:** Reversible Reaktion  $\Rightarrow$  daher kann das CO-Hämoglobin durch Einwirkung eines großen O<sub>2</sub>-Überschusses gemäß dem Massenwirkungsgesetz wieder in O<sub>2</sub>-Hämoglobin umgewandelt werden.



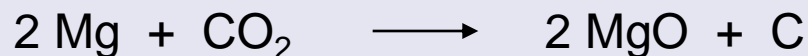
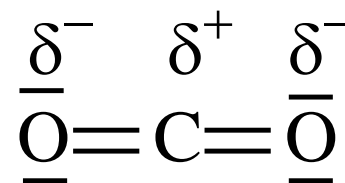
# CO: MO-Diagramm





# Kohlendioxid

- farbloses, nicht brennbares, die Atmung und Verbrennung nicht unterhaltendes Gas
- Je nach eingeatmeter Konzentration wirkt das Gas erregend, betäubend oder erstickend.
- polares Molekül
- schwerer als Luft
  
- CO<sub>2</sub> - Feuerlöscher
- Brände starker Reduktionsmittel, wie Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder Phosphor, darf man **nicht** mit CO<sub>2</sub>-Löschern löschen, da sie CO<sub>2</sub> reduzieren:





# Experimente

## ■ Eigenschaften des $\text{CO}_2$

Aus einem mit Trockeneis bedeckten 1L Becherglas  $\text{CO}_2$  schöpfen und in ein 0,5 L und anschließend in ein 0,25 L Becherglas umfüllen, nun ein brennendes Teelicht damit erlöschen.

## ■ Sprudelwasser mit $\text{NaOH}$

Man nimmt 10 ml 2M  $\text{NaOH}$ , versetzt damit 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (mit Phenolphthalein) und teilt die Lösungen hälftig. Zum Versuch gießt man zu dieser Lösung 150 ml verd. Essigsäure → sofortige Entfärbung und zur anderen Lösung gibt man 150 ml Sprudelwasser → langsame Entfärbung von rot nach farblos. Beide Versuche gleichzeitig starten!



# Experimente

## ■ Einleiten von $\text{CO}_2$ in Kalkwasser

Durch Einleiten von Kohlendioxid in eine Calciumhydroxidlösung wird weißes Calciumcarbonat ausgefällt. Beim weiteren Einleiten von Kohlendioxid löst sich der Niederschlag wieder auf.

## ■ Brandlöschen eines Borsäureesters mit Trockeneis

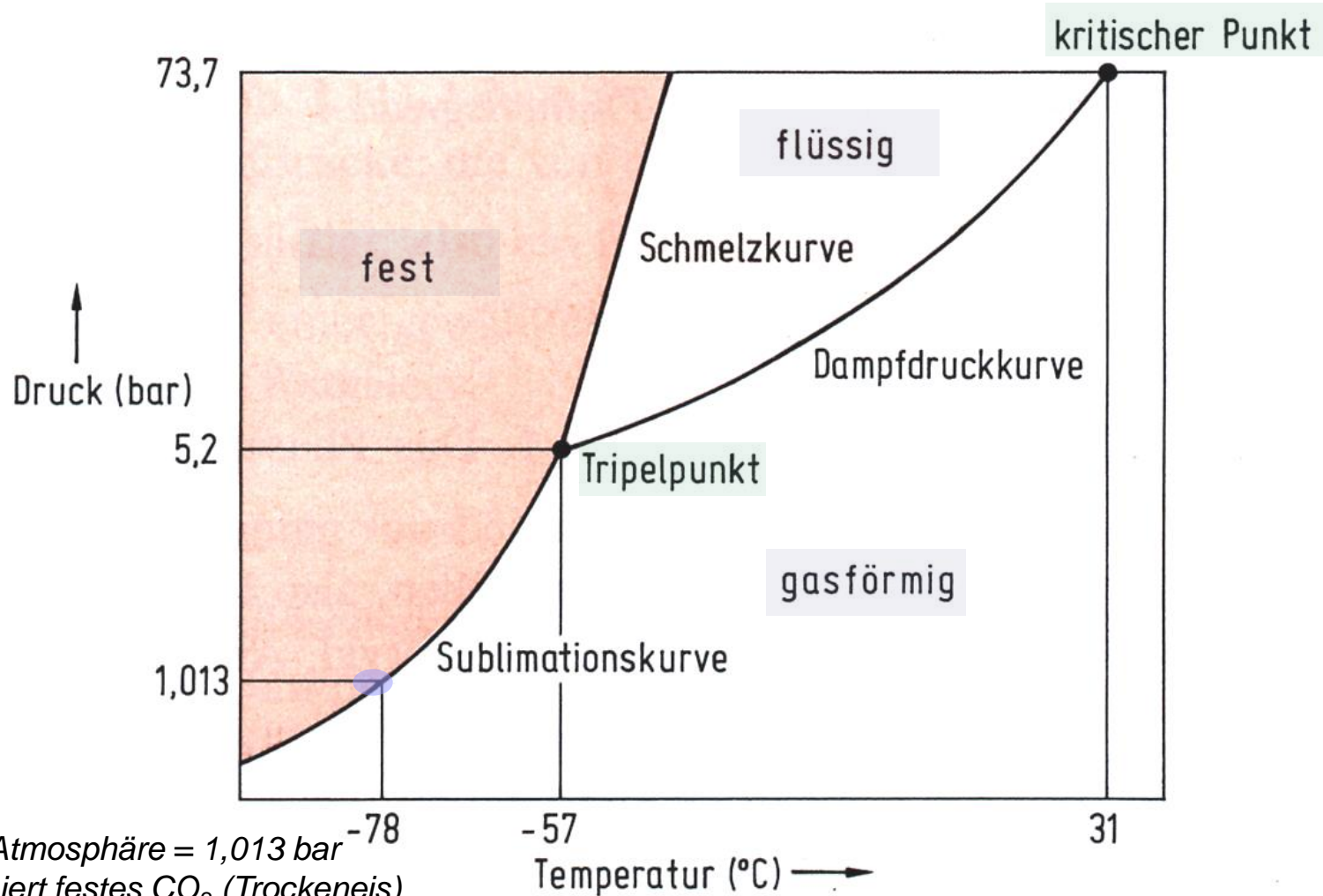
## ■ Brandlöschen eines Borsäureesters mit Feuerlöscher

## ■ Jacke

## ■ $\text{CO}_2$ -Ballon + liquid $\text{N}_2$



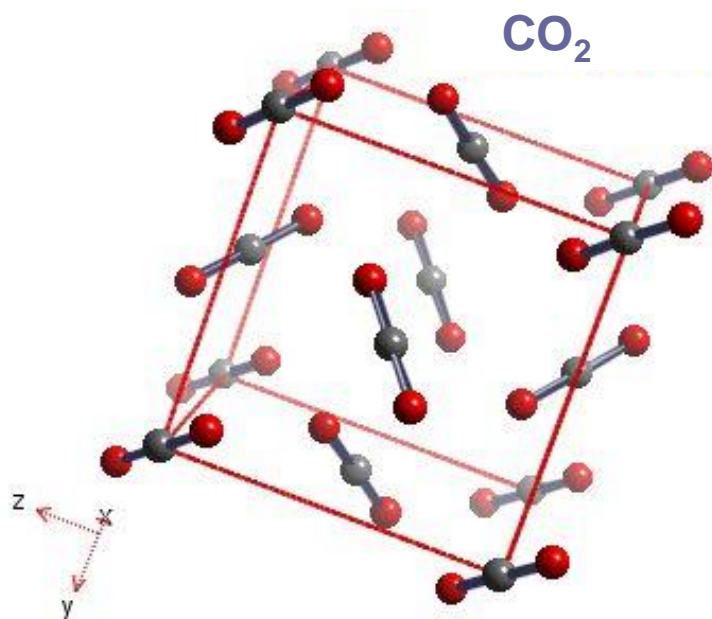
# CO<sub>2</sub>: Phasendiagramm



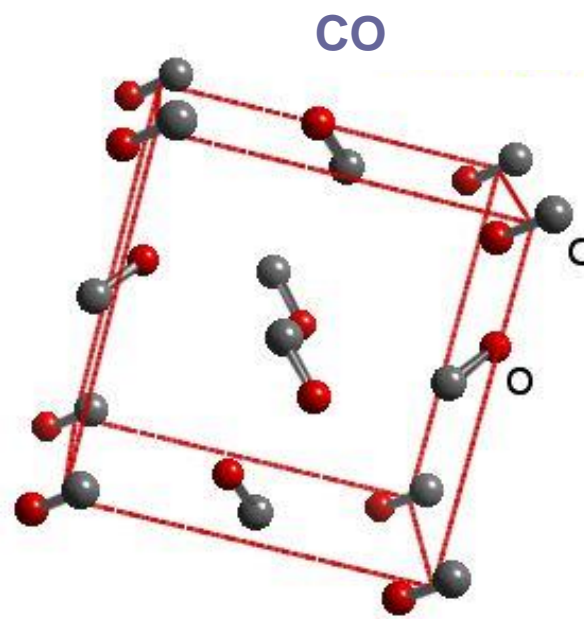


# Festes CO<sub>2</sub> oft auch Kohlendensäure bezeichnet

Kubisch flächen zentrierte Elementarzelle



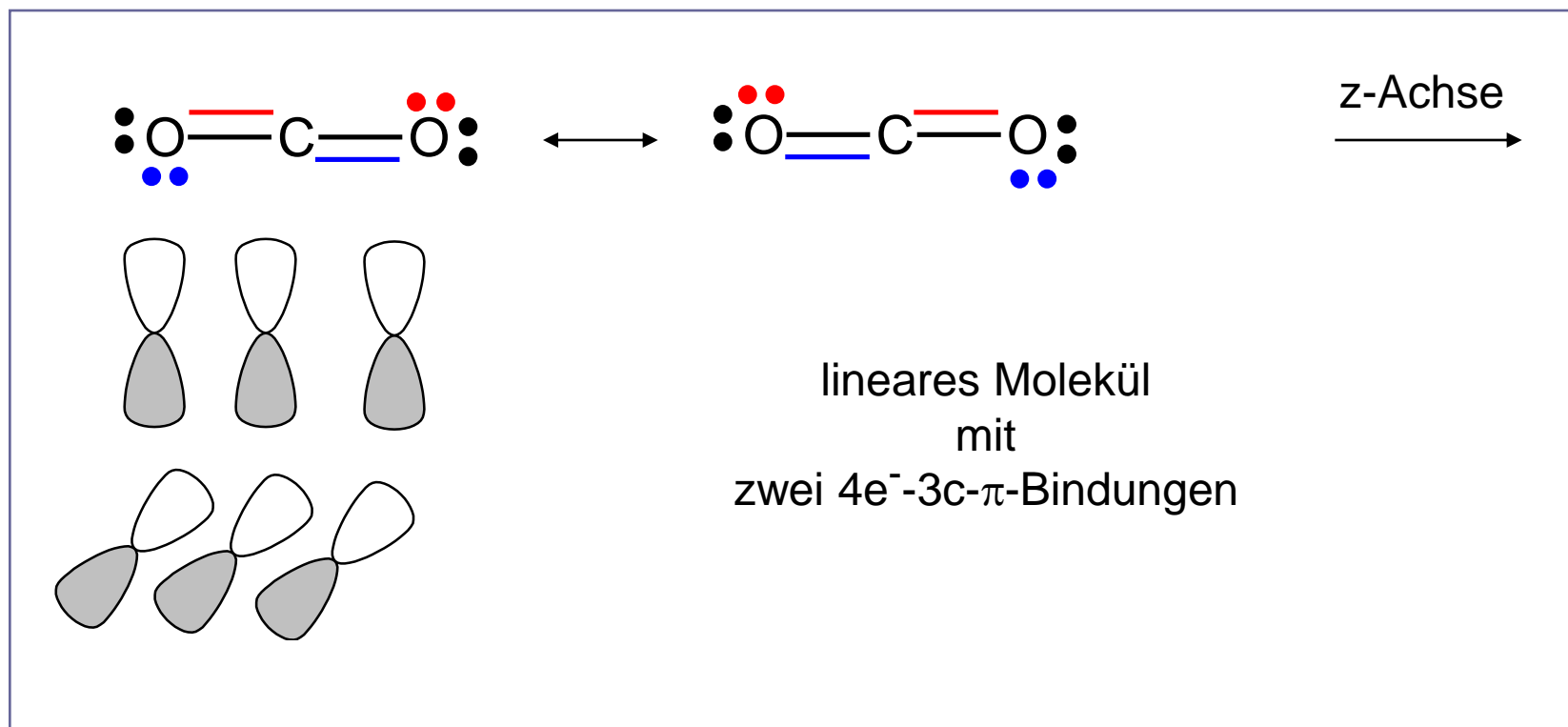
Farbloses Gas  
 Schmp: -56.5°C (Triplepunkt)  
 Sdp.: -78°C



Farbloses Gas  
 Schmp.: -205°C



# CO<sub>2</sub>: Struktur und Bindung





# CO<sub>2</sub>: Darstellung

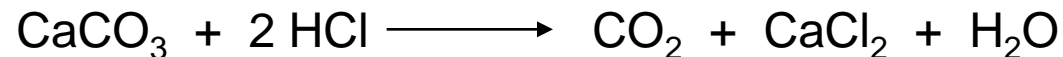
**Technik:** vollständige Verbrennung von Kohle



**Nebenprodukt** beim Kalkbrennen:



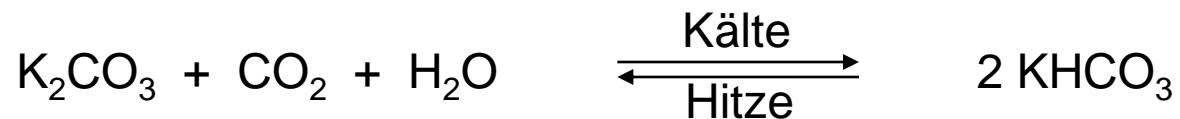
**Labor:** Grobe Marmorstücke + ca. 6 mol/l HCl:





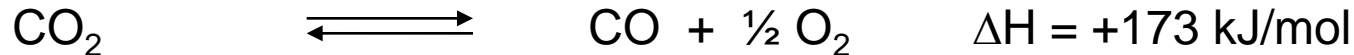
# CO<sub>2</sub>: Stabilität

**Reinigung** über Carbonat/CO<sub>2</sub>:



**Stabilität:** sehr stabil

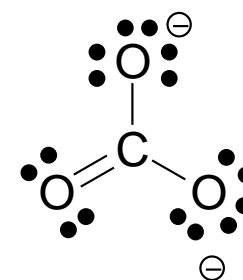
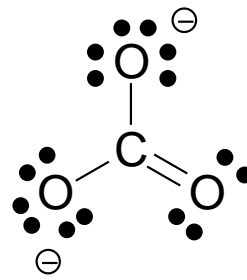
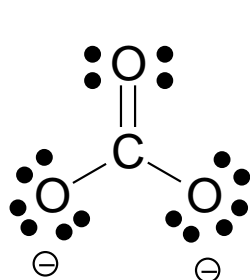
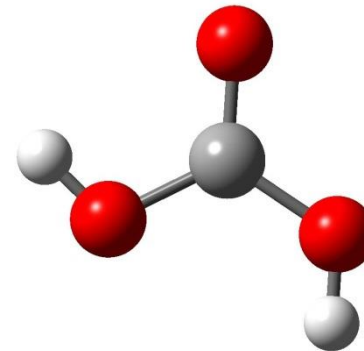
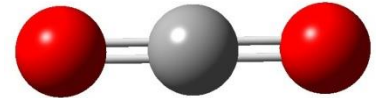
Zerfall: 1200/0.03, 2600°C/52%





# Kohlensäure und Carbonate

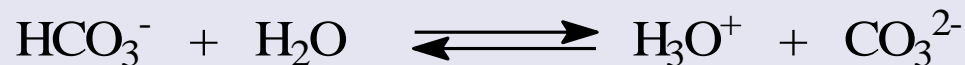
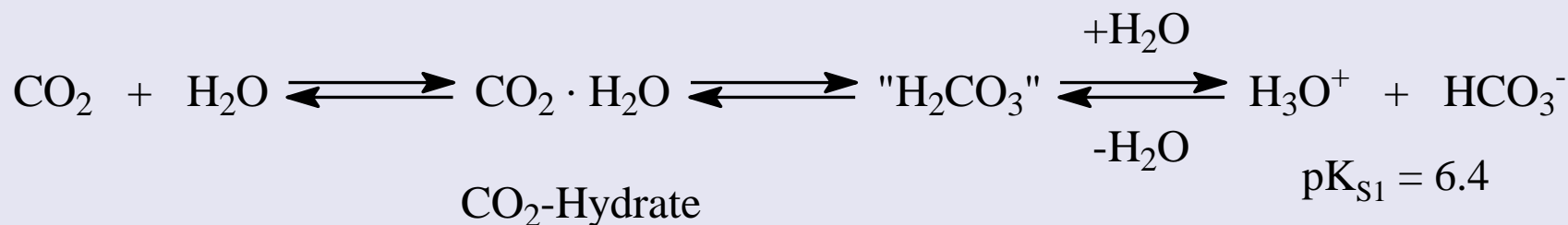
- $\text{CO}_2$  ist das Anhydrid der Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )
- 1L Wasser löst 900mL  $\text{CO}_2$ -Gas
- wässrige Lösung von  $\text{CO}_2$  reagiert schwach sauer
- Reaktion läuft in mehreren Schritten ab:
- Kohlensäure lässt sich aus wässriger Lösung nicht isolieren
- Carbonate sind weit verbreitet (z.B.  $\text{CaCO}_3$ )
- Stabilität der Carbonate ist auf die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen zurückzuführen:





# CO<sub>2</sub> und Wasser

- 1 l H<sub>2</sub>O löst bei 20 °C 0,9 l CO<sub>2</sub>-Gas
- wässrige Lösungen reagieren schwach sauer
- Kohlendioxid und Wasser bilden nur etwa 0,2 % „Kohlensäure“
- Die „Kohlensäure“ lässt sich aus wässriger Lösung **NICHT** isolieren

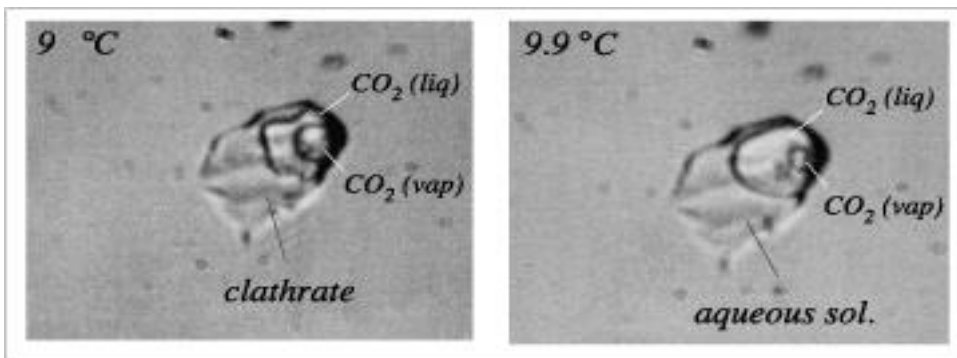


**„Kohlensäure“ = in Wasser gelöstes Kohlendioxid**



# Löslichkeit von Gasen

Festkörper: **Clathratbildung** z.B. Edelgase (E)  
im Eis eingeschlossen **E \* 6 H<sub>2</sub>O**

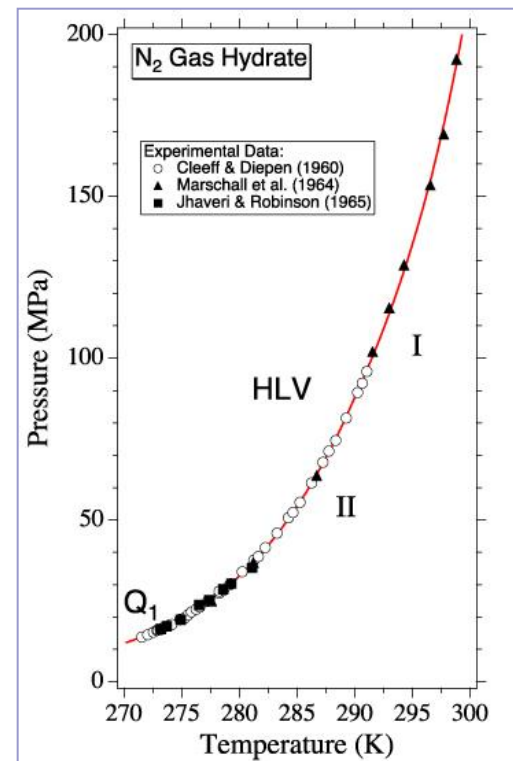


Gas	K <sub>H</sub>	
	0°C	75°C
He	0.0004	0.0004
N <sub>2</sub>	0.0010	0.0004
O <sub>2</sub>	0.0022	0.0008
Ar	0.0025	0.0008
CO <sub>2</sub>	0.0773	0.0134
NH <sub>3</sub>	245.00	10.90

Löslichkeitskonstanten einiger Gase in Wasser

Henry-Gesetz:

$$K_H = m_{\text{Gas, gesättigt}} / p_{\text{Gas}}$$



Stabilität des N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O  
Clathrats  $p = f(T)$



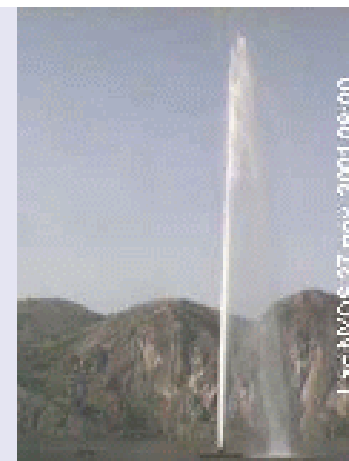
# Killer-Seen



1986: erstickten 1800 Menschen und 3000 Stück Vieh am **Lake-Nyos** in Kamerun



*Nairobi (dpa).* Der Killersee hat ordentlich Gas abgelassen. Rund fünf Millionen Kubikmeter Kohlendioxid entwichen vom Grund des kamerunischen Nyon-Sees durch ein langes Rohr in den Himmel. Während das unsichtbare Gas in die Atmosphäre trat, atmeten unten Tausende Menschen auf. Die Anwohner des Vulkansees leben tagtäglich mit der Bedrohung des Gewässers, dessen Kohlenstoffdioxid-Ausstoß bereits vor 26 Jahren **1.800 Menschen** und Tausenden Tieren den Erstickungstod brachte.





# Experimente

- **CO<sub>2</sub> schäumt Bier.** Bier aufschäumen mittels Vakuum in einem 2m langem Glasrohr
- **CO<sub>2</sub> + im Mineralwasser.** Selter-Wasserflasche im Kühlschrank unter 0°C kühlen, und schütteln, dann erwärmen und spontan öffnen

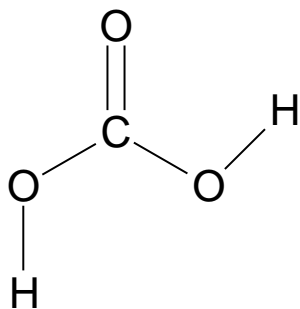


# Zur Stabilität der Kohlensäure

In Lehrbüchern findet man

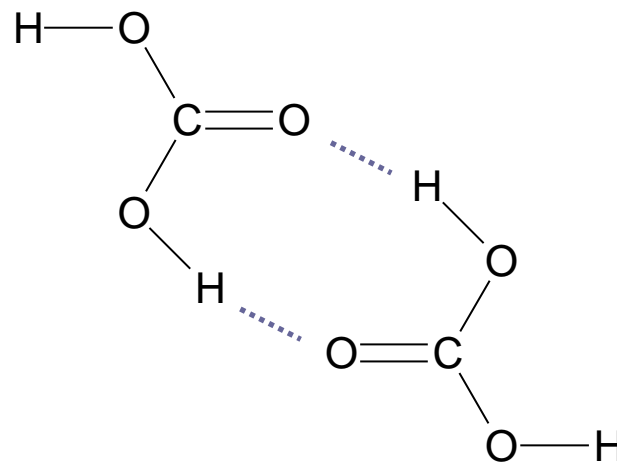
„reine Kohlensäure kann wegen ihrer sofortigen Hydratration zu Kohlendioxid nicht isoliert werden“

.... „nur in wässriger Lösung existierende Säure“



*Angew. Chem.* **2000**, 112, 919

*Angew. Chem.* **2000**, 112, 1479



## Gasphase

Bildung von Monomeren und Dimeren experimentell nachgewiesen  
(Untersuchung der Dampfdrücke bei der Sublimation jener Substanz)

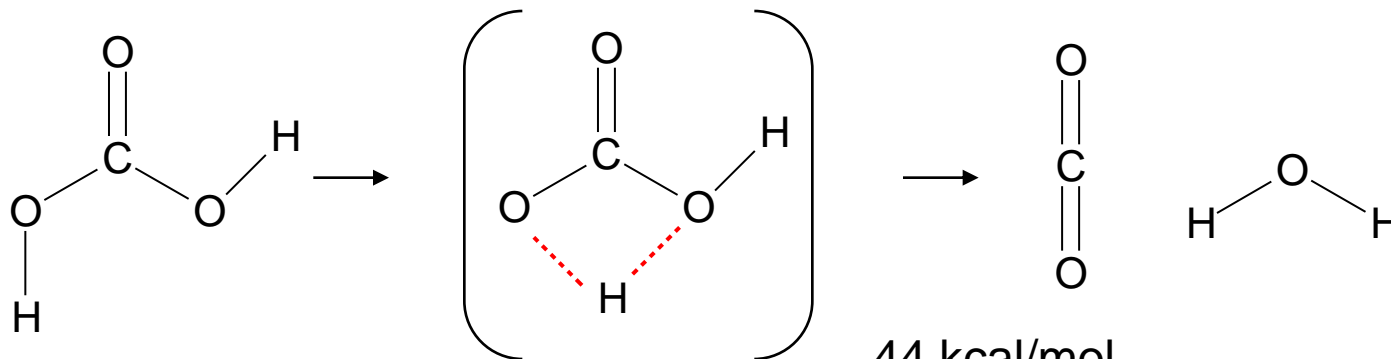


# Geschichte

- 1987:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  thermisch zersetzt, in Gasphase Kohlensäure durch NR-MS (Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie)
- 1991: Anregung von Wasser/Kohlendioxid Eismischung bei 20 K
- 1993: Protonierung von Bikarbonaten bei tiefen Temperaturen (150 K)
- 1993: sublimieren und darauf folgendes Kondensieren von Kohlensäure ohne Zerfall dieser
- 1999: aus Kohlensäurebis(trimethylsilyl)ester mit Supersäuren ( $\text{HF}/\text{AsF}_6$ ,  $\text{AHF}/\text{SbF}_6$ )

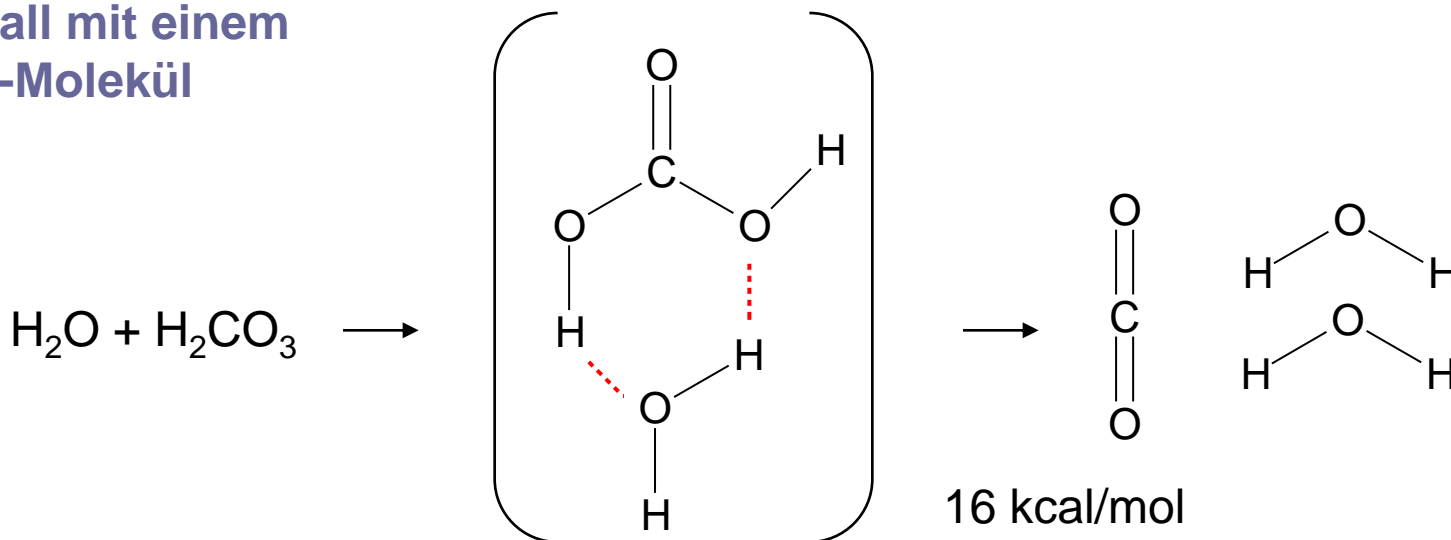


# Der Wassereinfluß – Autokatalyse des Zerfalls



**Intrinsischer Zerfall**

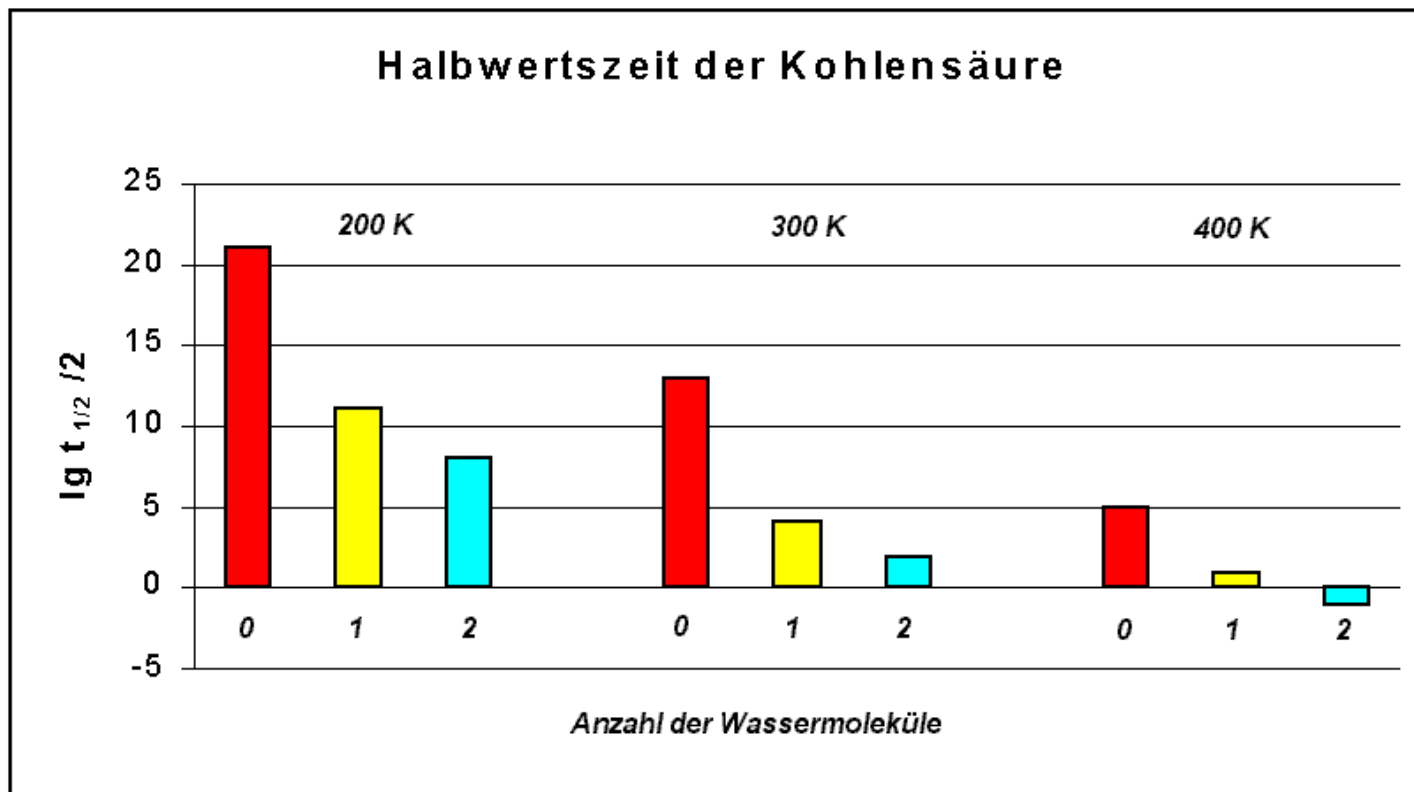
## Zerfall mit einem H<sub>2</sub>O-Molekül



16 kcal/mol



# Halbwertszeit des Zerfalls von Kohlensäure



Bei 298 K Reaktionen nur mit Aktivierungsenergien von bis zu max. 24 kcal/mol möglich.



# Wasserhärte

<b>Gesamthärte:</b>	gelöste Calciumsalze [ $\text{CaSO}_4$ , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ]
<b>Permanente Härte:</b>	$\text{CaSO}_4$ , nicht durch Kochen zu beseitigen
<b>Temporäre Härte:</b>	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , fällt beim Kochen als $\text{CaCO}_3$ aus Kesselstein, Tropfstein

1° Deutsche Härte entspricht 10mg CaO/L Wasser

sehr weich < 7°    mittel 7 – 21°    sehr hart >21°



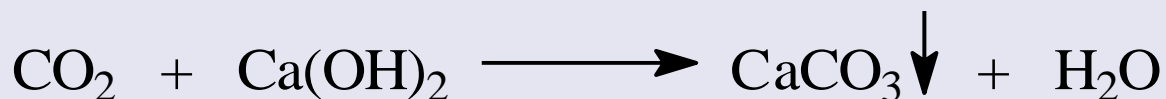
- $\text{CO}_2$  wird „ausgekocht“
- Hydrogencarbonate sind gut löslich,
- Schwermetallcarbonate dagegen nicht, z.B.  $\text{CaCO}_3$  fällt





# Carbonate

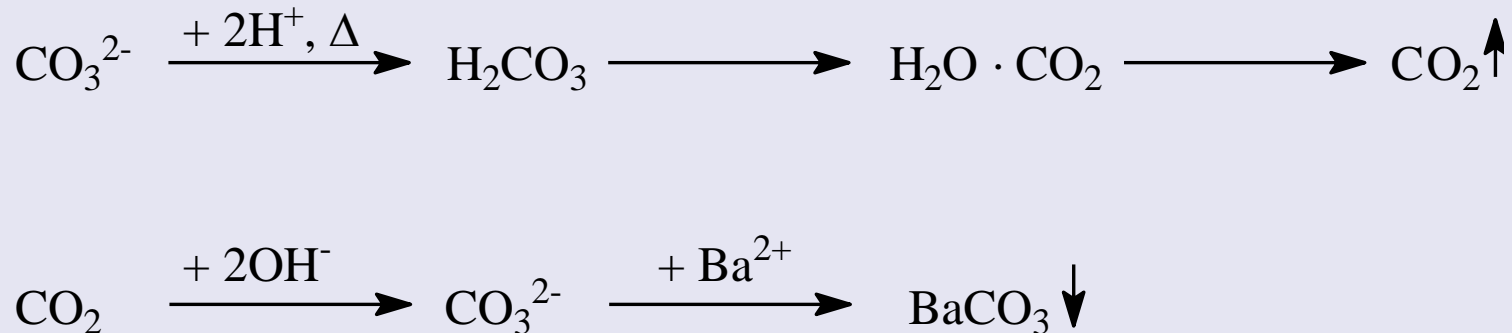
- Als zweibasige Säure bildet die Kohlensäure, zwei Reihen von Salzen: **Hydrogencarbonate**,  $\text{HCO}_3^-$ , und **Carbonate**,  $\text{CO}_3^{2-}$ .
- Alle **Hydrogencarbonate** sind bis auf das Natriumhydrogencarbonat  $\text{NaHCO}_3$  in Wasser leicht **löslich** (auf der Schwerlöslichkeit von  $\text{NaHCO}_3$  beruht das technische Verfahren zur Herstellung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
- Von den normalen Carbonaten lösen sich nur die Alkalicarbonate leicht, alle übrigen schwer in Wasser, weshalb sich  $\text{CO}_2$  z. B. aus der Atemluft (bis zu 5 Vol. %  $\text{CO}_2$ ) durch Einblasen in Kalkwasser - Ausfällung von schwerlöslichem Calciumcarbonat  $\text{CaCO}_3$  - nachweisen lässt:





# Nachweis von Carbonat-Ionen

- Die Analysensubstanz wird mit verd. HCl versetzt und im Wasserbad erwärmt. Als Vorlage dient ein „Gärröhrchen“ mit gesättigter Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. (klare Lösung). Das gebildete CO<sub>2</sub> wird in die Vorlage übergetrieben. Die Bildung einer weißen Trübung von BaCO<sub>3</sub> innerhalb von 3-5 min zeigt CO<sub>2</sub> an.



- Ansäuern von Carbonatlösungen führt zu CO<sub>2</sub>-Entwicklung, da die primär in Freiheit gesetzte instabile Kohlensäure in H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> zerfällt.



# CO<sub>2</sub> - Kreislauf

Zusammenspiel von **Photosynthese** der grünen Pflanze und der **Atmung** der Lebewesen.

**Photosynthese** der grünen Pflanze:  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

**Atmung** von Tieren und Pflanzen:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

- **Fossile Brennstoffe:**  $\text{KW} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- **Kohlenstoffspeicher Ozean:**  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2\text{-Hydrat} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$   
(Ca/Mg-Carbonate)

- **Massentierhaltung:**

Aminosäure  $\longrightarrow$   $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Harnstoff)

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$

- **Nassreisanbau:**  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \xrightarrow[\text{Bakterien}]{\text{Methanbildende}} \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



## Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica

*J. R. Petit\*, J. Jouzel†, D. Raynaud\*, N. I. Barkov‡, J.-M. Barnola\*, I. Basile\*, M. Bender§, J. Chappellaz\*, M. Davisk, G. Delaygue†, M. Delmotte\*, V. M. Kotlyakov¶, M. Legrand\*, V. Y. Lipenkov‡, C. Lorius\*, L. Pe´pin\*, C. Ritz\*, E. Saltzman & M. Stievenard†*

\* Laboratoire de Glaciologie et Ge´ophysique de l’Environnement, CNRS, BP96, 38402, Saint Martin d’He`res Cedex, France

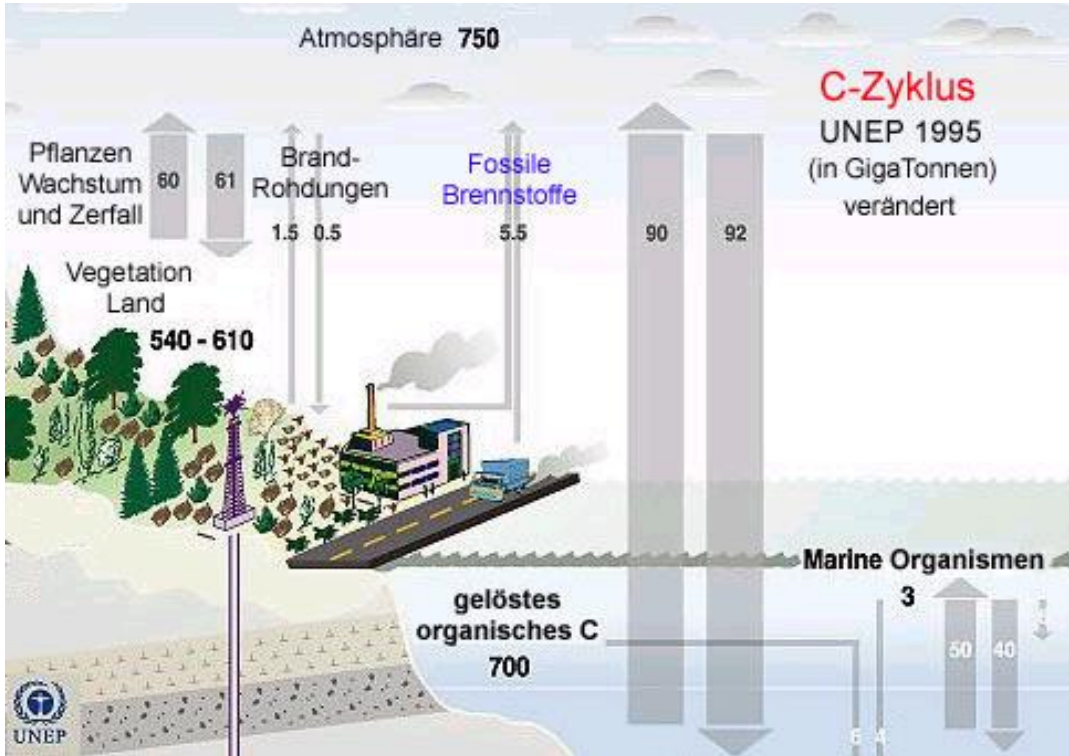
† Laboratoire des Sciences du Climat et de l’Environnement (UMR CEA/CNRS 1572), L’Orme des Merisiers, Baˆt. 709, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

‡ Arctic and Antarctic Research Institute, Beringa Street 38, 199397, St Petersburg, Russia

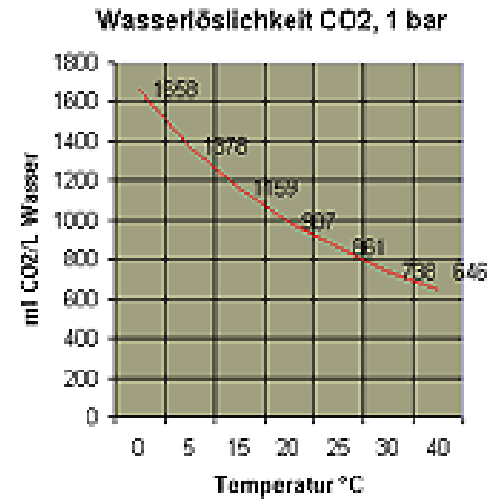
§ Department of Geosciences, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544-1003, USA

k Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, 4600 Rickenbacker Causeway, Miami, Florida 33149, USA

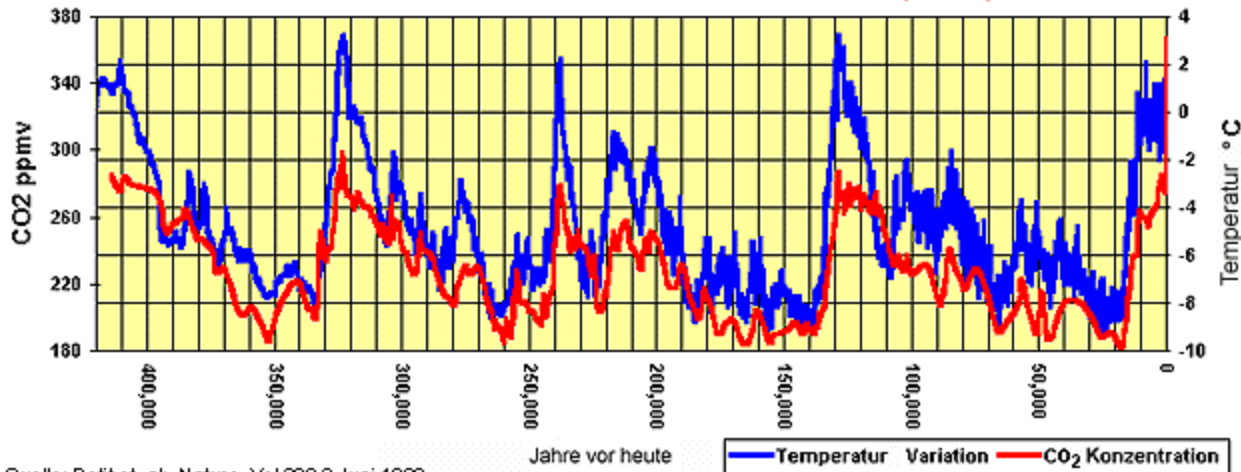
¶ Institute of Geography, Staromonetny, per 29, 109017, Moscow, Russia



# CO<sub>2</sub> Problem?



**Daten aus Eisbohrkernen der Antarktis (1999)**



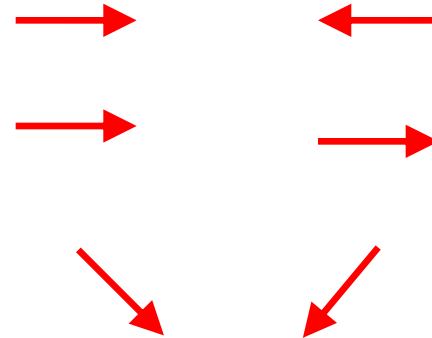
Quelle: Petit et. al; Nature, Vol 399,3 Juni 1999



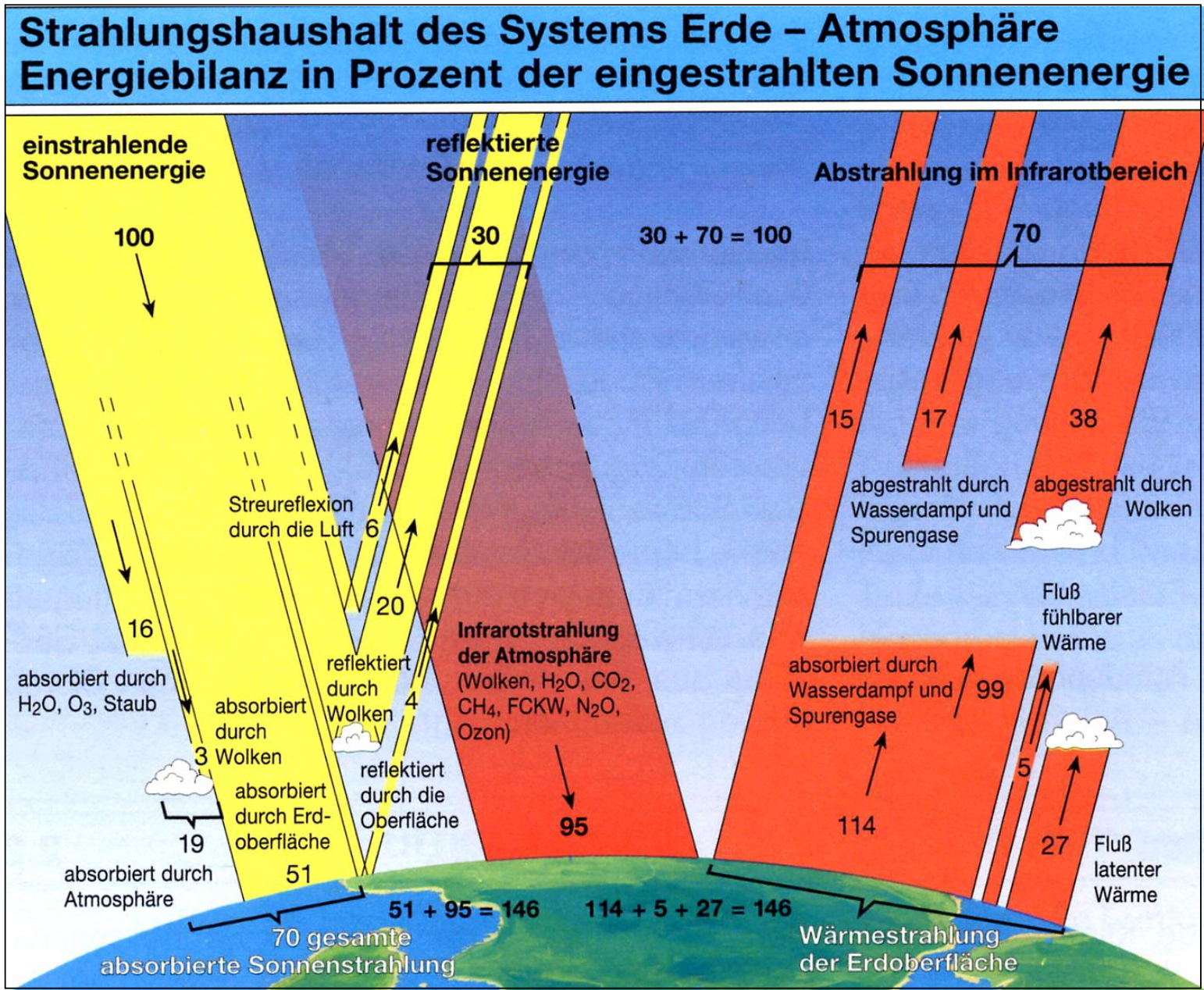


# Treibhauseffekt

- Kohlendioxid absorbiert gemäß seiner Farblosigkeit nicht im sichtbaren Bereich des Spektrums, wohl aber längerwellige IR-Strahlung. Dies ist für den Wärmehaushalt der Erdoberfläche bedeutsam, weil die Wärmeabstrahlung des Bodens infolge der Absorption der infraroten Wärmestrahlen durch den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre (und anderer Spurengase) verringert wird, während die sichtbaren Sonnenstrahlen ungehindert die Erdoberfläche erreichen können.

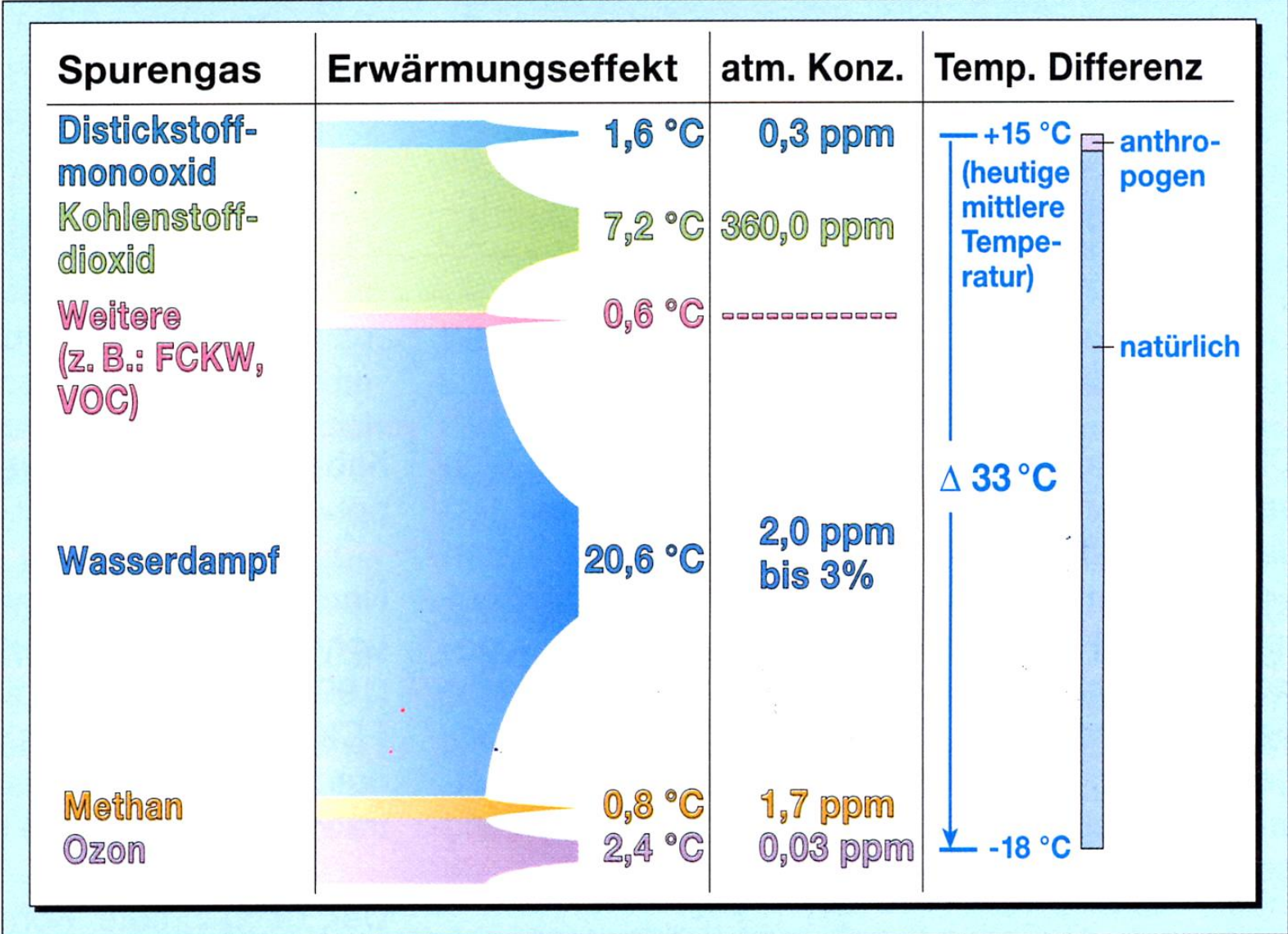


*Molekülschwingungen werden durch IR-Strahlen angeregt*



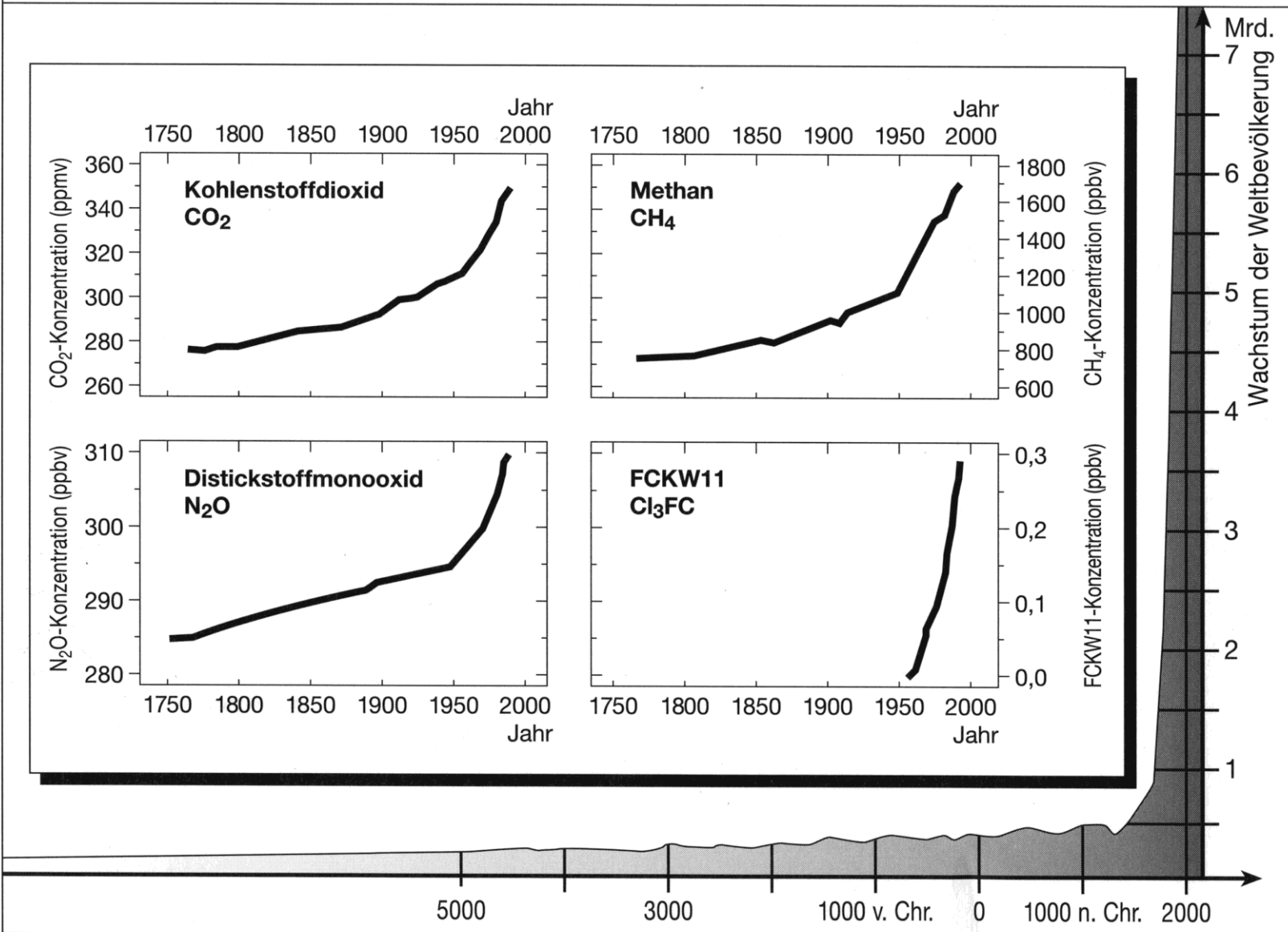


## Temperatur-Treibhauseffekt der wichtigsten klimawirksamen Spurengase





# Zeitlicher Verlauf der atmosphärischen Spurengase CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, FCKW11 und der Bevölkerungsentwicklung





# Treibhauseffekt der Erde durch Spurengase in der Atmosphäre

