

# ***Der Kohlenstoff***

# Die Tetrele im Überblick

Property	C	Si	Ge	Sn	Pb
Atomic number, $Z$	6	14	32	50	82
⇒ Ground state electronic configuration	[He] $2s^2 2p^2$	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Enthalpy of atomization, $\Delta_a H^\circ(298\text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	717	456	375	302	195
⇒ Melting point, mp / K	$>3823^\dagger$	1687	1211	505	600
⇒ Boiling point, bp / K	5100	2628	3106	2533	2022
⇒ Standard enthalpy of fusion, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{mp}) / \text{kJ mol}^{-1}$	104.6	50.2	36.9	7.0	4.8
⇒ First ionization energy, $IE_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1086	786.5	762.2	708.6	715.6
Second ionization energy, $IE_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	2353	1577	1537	1412	1450
Third ionization energy, $IE_3 / \text{kJ mol}^{-1}$	4620	3232	3302	2943	3081
Fourth ionization energy, $IE_4 / \text{kJ mol}^{-1}$	6223	4356	4411	3930	4083
Metallic radius, $r_{\text{metal}} / \text{pm}$	–	–	–	158	175
⇒ Covalent radius, $r_{\text{cov}} / \text{pm}^\ddagger$	77	118	122	140	154
Ionic radius, $r_{\text{ion}} / \text{pm}^*$	–	–	53 ( $\text{Ge}^{4+}$ )	74 ( $\text{Sn}^{4+}$ ) 93 ( $\text{Sn}^{2+}$ )	78 ( $\text{Pb}^{4+}$ ) 119 ( $\text{Pb}^{2+}$ )
Standard reduction potential, $E^\circ(\text{M}^{2+}/\text{M}) / \text{V}$	–	–	–	–0.14	–0.13
Standard reduction potential, $E^\circ(\text{M}^{4+}/\text{M}^{2+}) / \text{V}$	–	–	–	+0.15	+1.69**
NMR active nuclei (% abundance, nuclear spin)	$^{13}\text{C}$ (1.1, $I = \frac{1}{2}$ )	$^{29}\text{Si}$ (4.7, $I = \frac{1}{2}$ )	$^{73}\text{Ge}$ (7.8, $I = \frac{3}{2}$ )	$^{117}\text{Sn}$ (7.6, $I = \frac{1}{2}$ ); $^{119}\text{Sn}$ (8.6, $I = \frac{1}{2}$ )	$^{207}\text{Pb}$ (22.6, $I = \frac{1}{2}$ )

<sup>†</sup> For diamond.

<sup>‡</sup> Values for C, Si, Ge and Sn refer to diamond-type structures and thus refer to 4-coordination; the value for Pb also applies to a 4-coordinate centre.

\* Values are for 6-coordination.

\*\* This value is for the half-reaction:  $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + [\text{SO}_4]^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

# Die Tetrele im Überblick

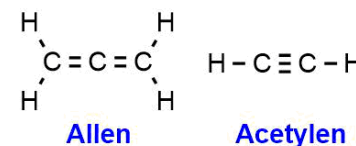


⇒ Kohlenstoff und Silizium nehmen eine **besondere** Stellung ein:

- **Kohlenstoff**: Grundelement aller **organischen** Verbindungen (lebende Welt).
- **Silizium**: **Gestein-bildendes** Element.
- Valenzelektronenkonfiguration:  **$ns^2, np^2$**  ⇒ **zweiwertig** (Ox-Zustand **+2**) und **vierwertig** (Ox-Zustand **+4**); Ox-Zustand **+2** wird in der Reihe **C < Si < Ge < Sn < Pb** zunehmend **günstiger** ( $PbCl_2$  stabil).

⇒ **Kohlenstoff**:  $2s^2, 2p^2$ ; s- und p-Orbitale **hybridisieren**:

- **$sp^3$** : **vier äquivalente** Bindungen nach den Ecken eines **Tetraeders**.
- **$sp^2$** : **trigonal planar**, **ein** p-Orbital übrig, bildet **Doppelbindungen**.
- **$sp$** : **linear**, **zwei** p-Orbitale übrig, bildet **Doppel-** (Allen) und **Dreifachbindungen** (Acetylen).



⇒ Kohlenstoff steht in der **Mitte** der Elektronegativitätsskala (**EN = 2.5**).

⇒ Bildet **unpolare** (wenig polare) Bindungen mit vielen Elementen; besondere Tendenz zur **Ausbildung** von **C-C Einfachbindungen** ( $\Delta H(C-C) = -350 \text{ kJ/Mol}$ ).

⇒ **Silizium**: bildet **sehr stabile** Bindungen mit **Sauerstoff** ( $\Delta H(Si-O) = -444 \text{ kJ/Mol}$ ).

⇒ **Si / C**: **großer Unterschied** im **Atomradius**:  $r(C) = 0.77 \text{ \AA}$ ,  $r(Si) = 1.18 \text{ \AA}$ . Elemente der 2. und 3. Periode unterscheiden sich generell stark im Atomradius.

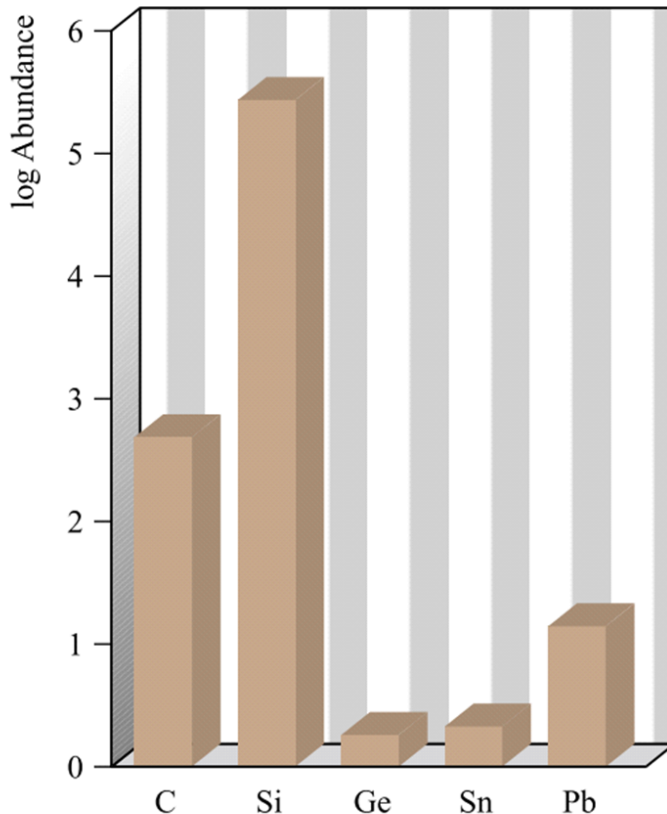
# Der Kohlenstoff - Vorkommen

## Vorkommen von Kohlenstoff:

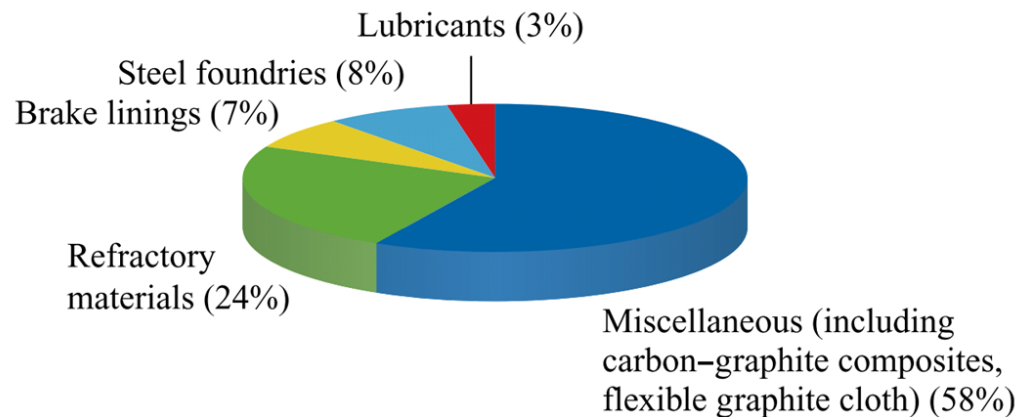
- ⇒ **Elementar** als **Diamand** oder **Graphit**.
- ⇒ als **CO<sub>2</sub>** in Luft, Meer, durch Verbrennung fossiler Brennstoffe.
- ⇒ in Form **organischer Verbindungen** in der Biosphäre.
- ⇒ **Gesteinsbildend** in Carbonaten:

- **Kalkstein**  $\text{CaCO}_3$
- **Magnesit**  $\text{MgCO}_3$
- **Dolomit**  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$

Kohlenstoff, z. B. in Form von **Graphit**, wird in der Praxis **vielfältig verwendet**:



Häufigkeit der Tetrele in der Erdkruste (in ppm).



Verwendung von Graphit un den USA 2009.



## Graphit-Kristalle (USA)





# Diamanten (Südafrika)



**Diamant (Arkansas, USA)**



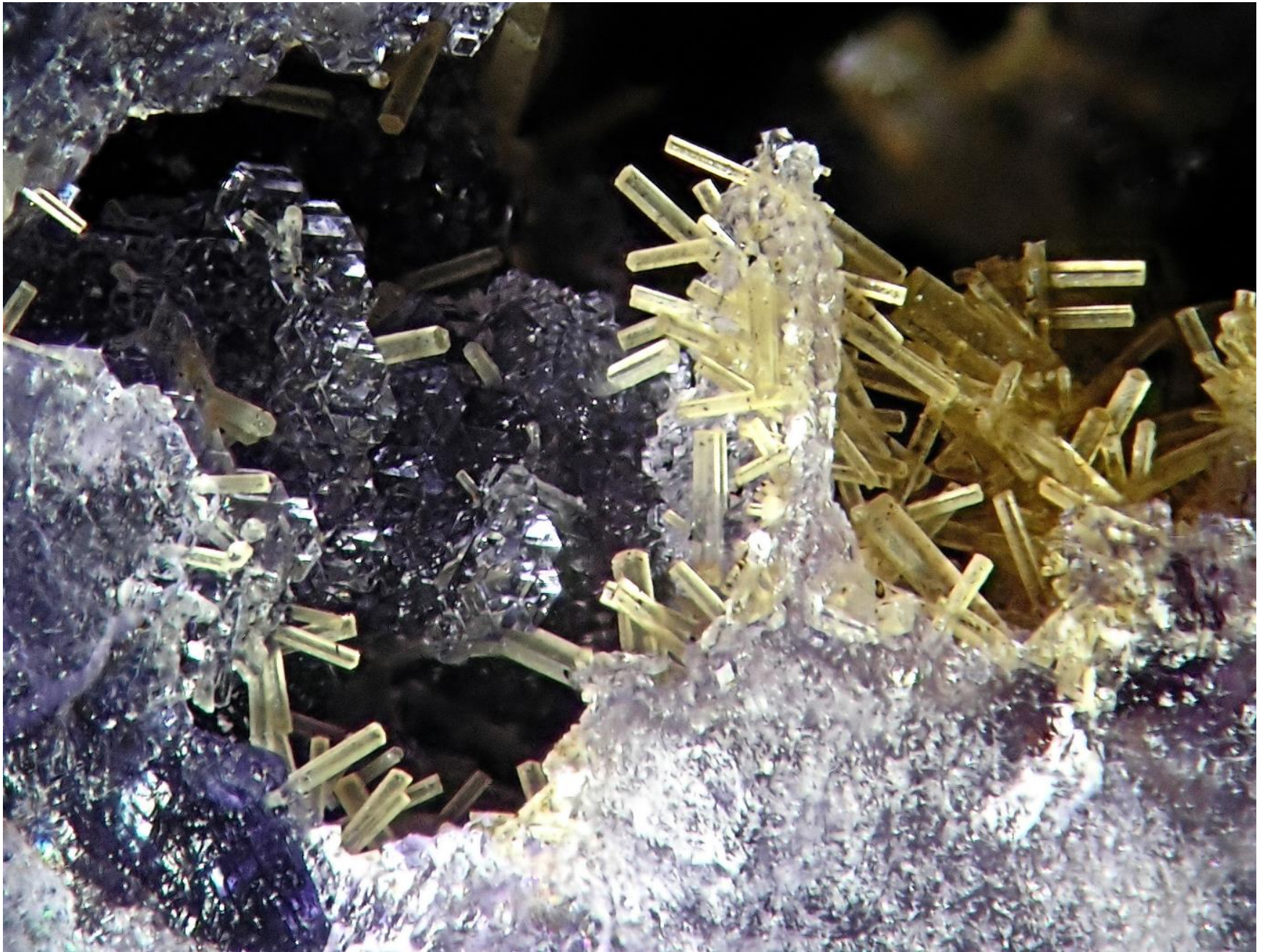


**Kalkstein (Calcit)  $\text{CaCO}_3$  (Portugal)**





# Magnetit $\text{MgCO}_3$ (Deutschland)





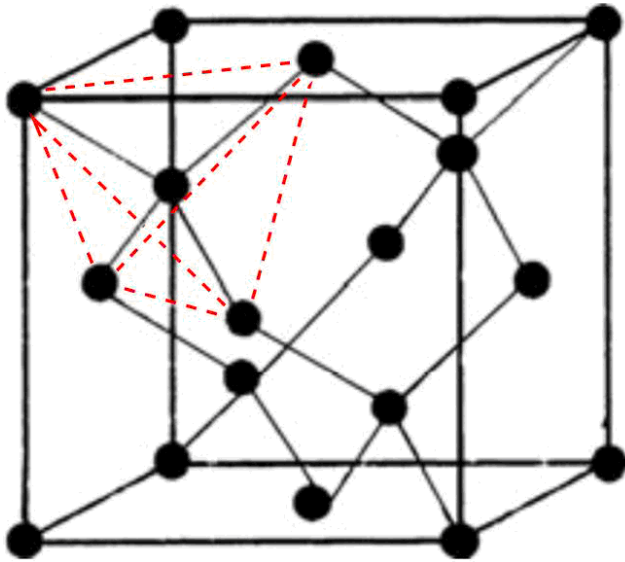
# Dolomit $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (Rumänien)





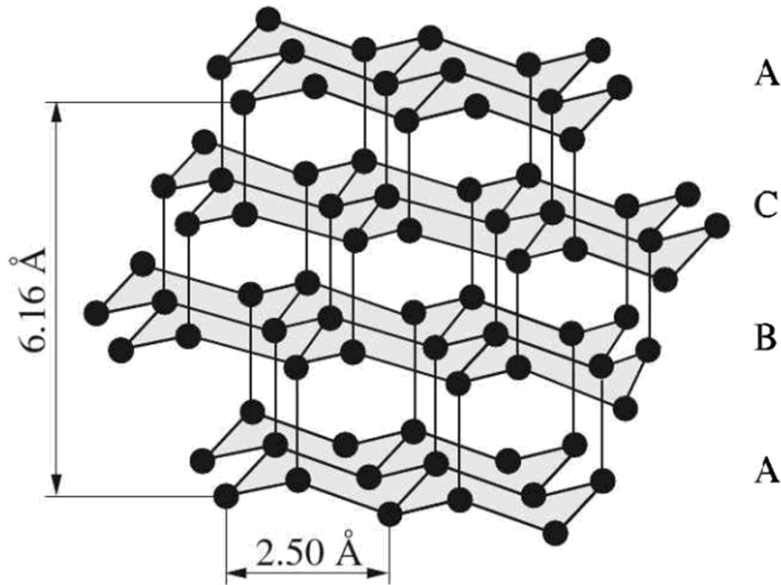
# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Diamant:

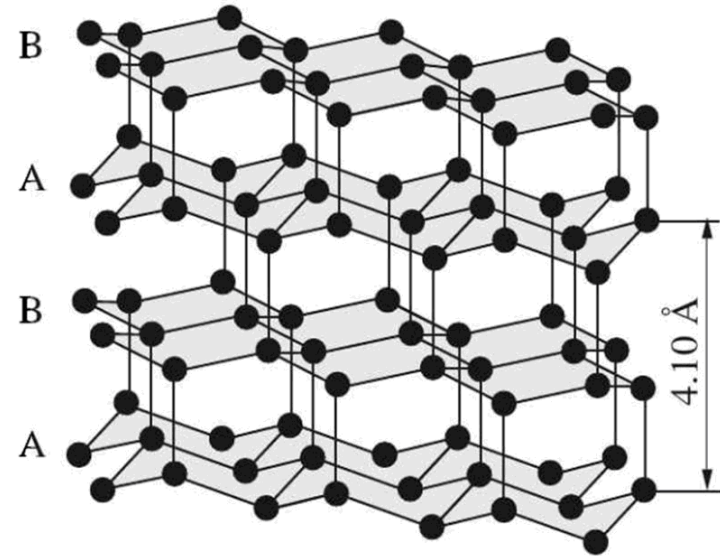


- ⇒ Kubisch flächenzentriertes Gitter (**ccp**) aus C-Atomen.
- ⇒ Die  **Hälfte der Tetraederlücken**  mit C-Atomen belegt.
- ⇒ Jedes  **C-Atom**  ist  **tetraedrisch**  durch vier weitere C-Atome umgeben ( **KZ = 4** ).
- ⇒ Die  **C-Atome**  sind durch  **kovalente Bindungen**  miteinander verbunden.
- ⇒ Durch die  **dichte Packung**  und die  **starken kovalenten Bindungen**  ⇒  **sehr stabiles Gitter**
- ⇒ Schmp.: > 3700 °C,  **sehr hart!**

# Struktur von Diamant



Kubischer Diamant



Hexagonaler Diamant

**Kubischer Diamant:**  $\Rightarrow$  analog **Zinkblende**, sechsgliedrige Ringe **ausschliesslich in Sesselform**.

**Hexagonaler Diamant:** **Lonsdaleit**  $\Rightarrow$  analog **Wurtzit**, sechsgliedrige Ringe **in Sessel- und in Wannenform**.

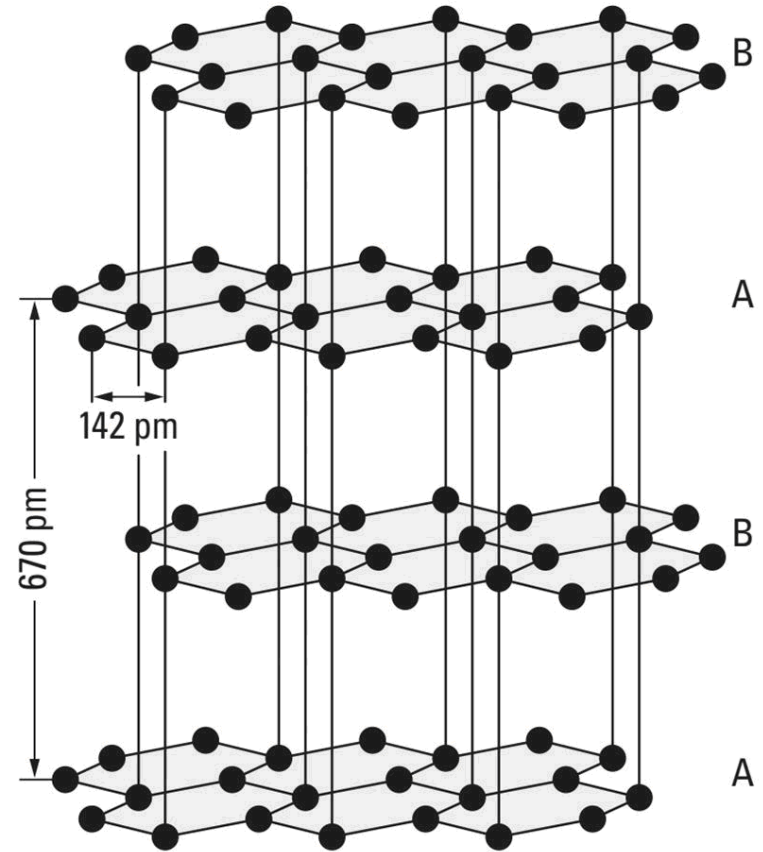
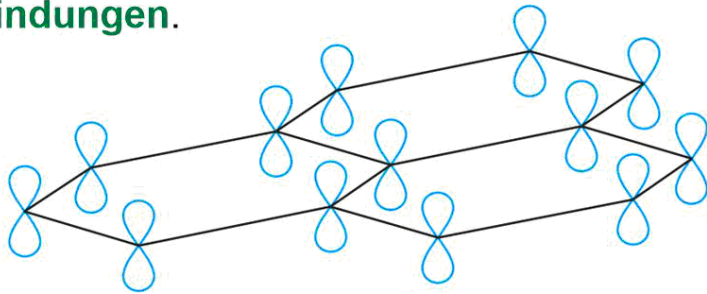


# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Graphit:

Kristallisiert in **Schichtstruktur**.

**Innerhalb** einer **Schicht**  $\Rightarrow$  jedes C-Atom **trigonal planar** von 3 C-Atomen umgeben;  **$sp^2$ -hybridisiert**, verbleibendes p-Orbital **überlappt** mit den p-Orbitalen der benachbarten C-Atome  $\Rightarrow$  **delokalisierte (p-p) $\pi$ -Bindungen**.



Abfolge der Schichten: **ABAB ...**

**Innerhalb** der **Schichten**: **Elektronen beweglich**; leicht **optisch anregbar**; **metallischer Glanz**; **schwarz**; gute **elektrische Leitfähigkeit parallel** zu den Schichten.

Aufgrund der Struktur: **Wärmeleitfähigkeit entlang** der **Schichten**; **weich** - wegen der schwachen Bindungen zwischen den Schichten **leicht spaltbar**; Verwendung als **Schmiermittel**; **Minen für Bleistifte**.

Technische Verwendung als **Elektrodenmaterial**.

# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Diamant

kristallisiert **kubisch**  
hexagonal Ausnahme  
(Lonsdaleit)

**3D Gerüststruktur**

**Isolator**

Dichte **3.51 g/cm<sup>3</sup>**

**sehr hart**

**farblos**

d(CC): **1.54 Å**

**KZ = 4**

**hohe Lichtbrechung**

## Graphit

kristallisiert **hexagonal**

**2D Schichtstruktur**

**elektrisch leitend**  
entlang der Schichten

Dichte **2.26 g/cm<sup>3</sup>**

**weich, leicht spaltbar**  
parallel zu den Schichten

**schwarz**

d(CC): **1.41 Å** in der Schicht  
**3.35 Å** Schichtabstand

**KZ = 3**

# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

**Diamant ist metastabil:**

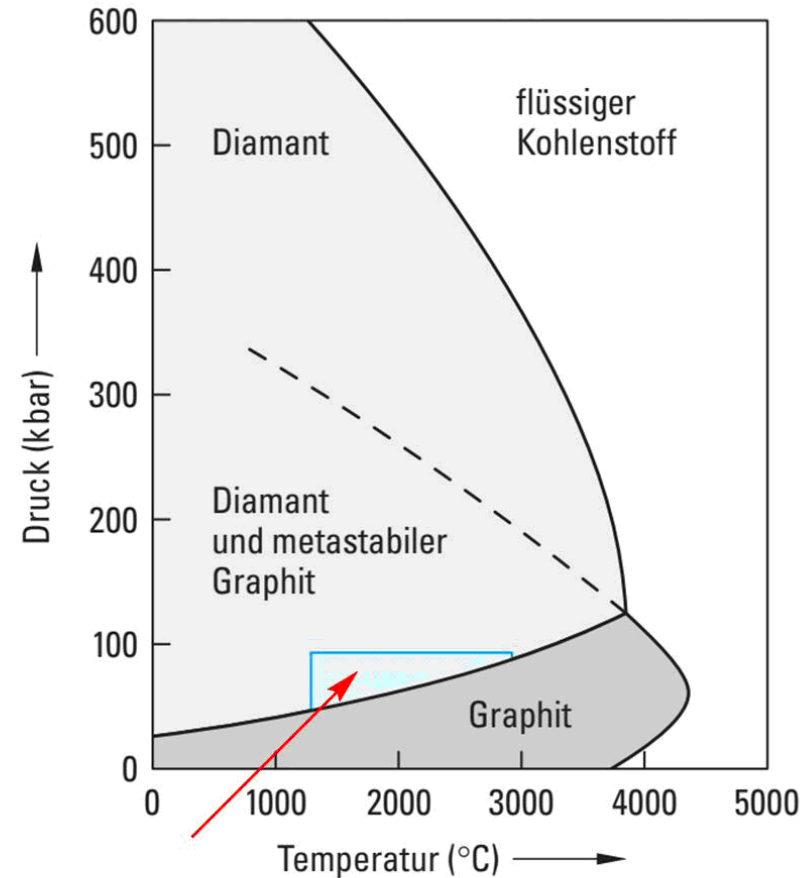


Diamant **verbrennt** an Luft bei **800 °C** zu  $\text{CO}_2$ .

Bei **hohen Drücken** ist Diamant **stabiler**.

Umwandlung von **Graphit zu Diamant** bei **60 kbar** und **1500 °C** in Gegenwart von **Metallen** (Fe, Co, Ni, Mn oder Pt)  $\Rightarrow$  **Synthetische Diamanten**  $\Rightarrow$  seit **1955 industriell** hergestellt.

**Diamantvorkommen** in **Südafrika** und **Sibirien**;  
**größter** gefundener Diamant - 1905 in Südafrika -  
Masse von **3106 Karat** (1 Karat = 0.2 g).



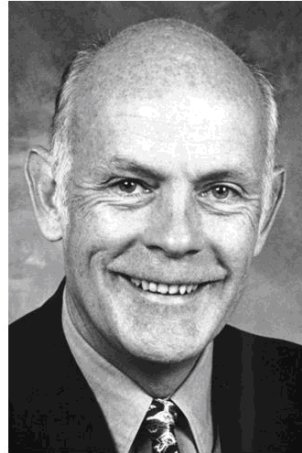
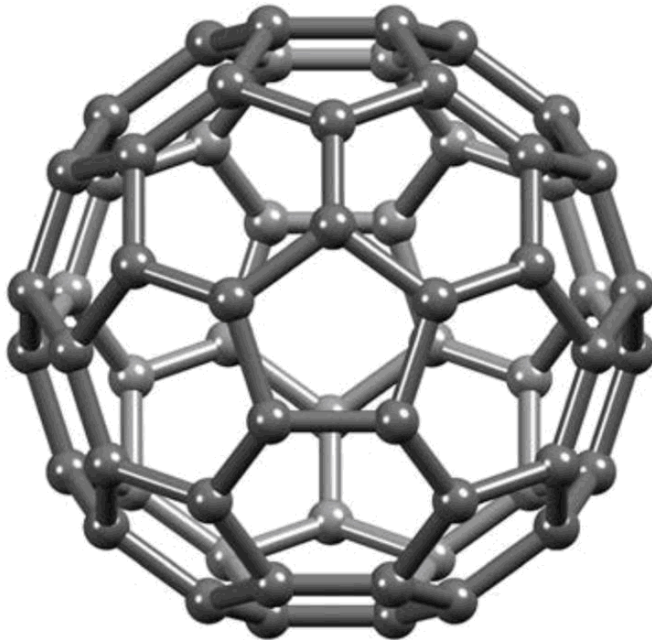
Zustandsdiagramm von Kohlenstoff



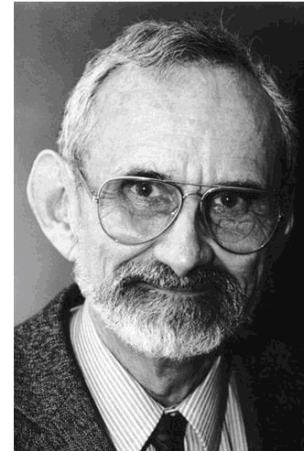
# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Fullerene:

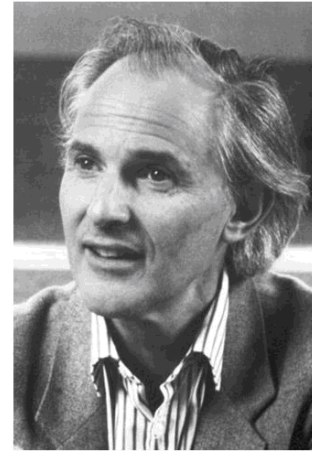
- ⇒ Für die Entdeckung: **1996 Nobel Preis** für **Chemie**.
- ⇒ Durch **Verdampfen von Graphit** in **He-**Atmosphäre ⇒ große **Kohlenstoffmoleküle** mit **Hohlkugelgestalt**:  
 **$C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$ ,  $C_{88}$ , ...**
- ⇒ **Lösliche Form** des Kohlenstoffs (Toluol).
- ⇒ Am besten untersucht  **$C_{60}$** ; Durchmesser **700 pm**; besteht aus **20 sechsgliedrigen** und **12 fünfgliedrigen** Ringen.



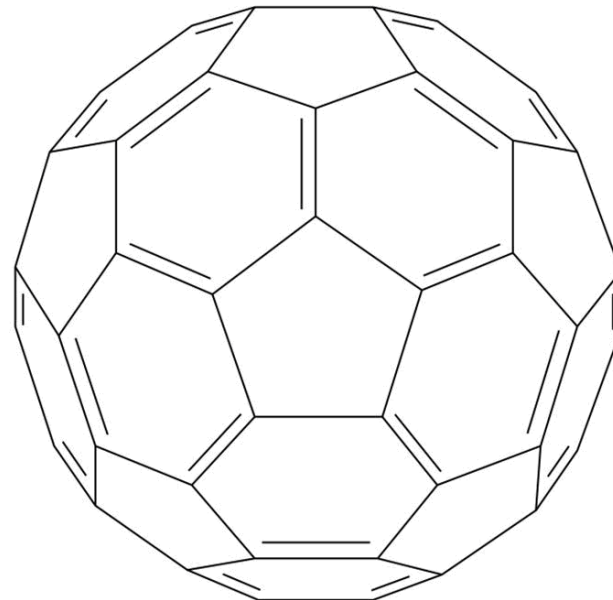
Richard E. Smalley  
(1943 - 2005)



Robert F. Curl Jr.  
(1933 - 2022)



Sir Harold W. Kroto  
(1939 - 2016)





# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

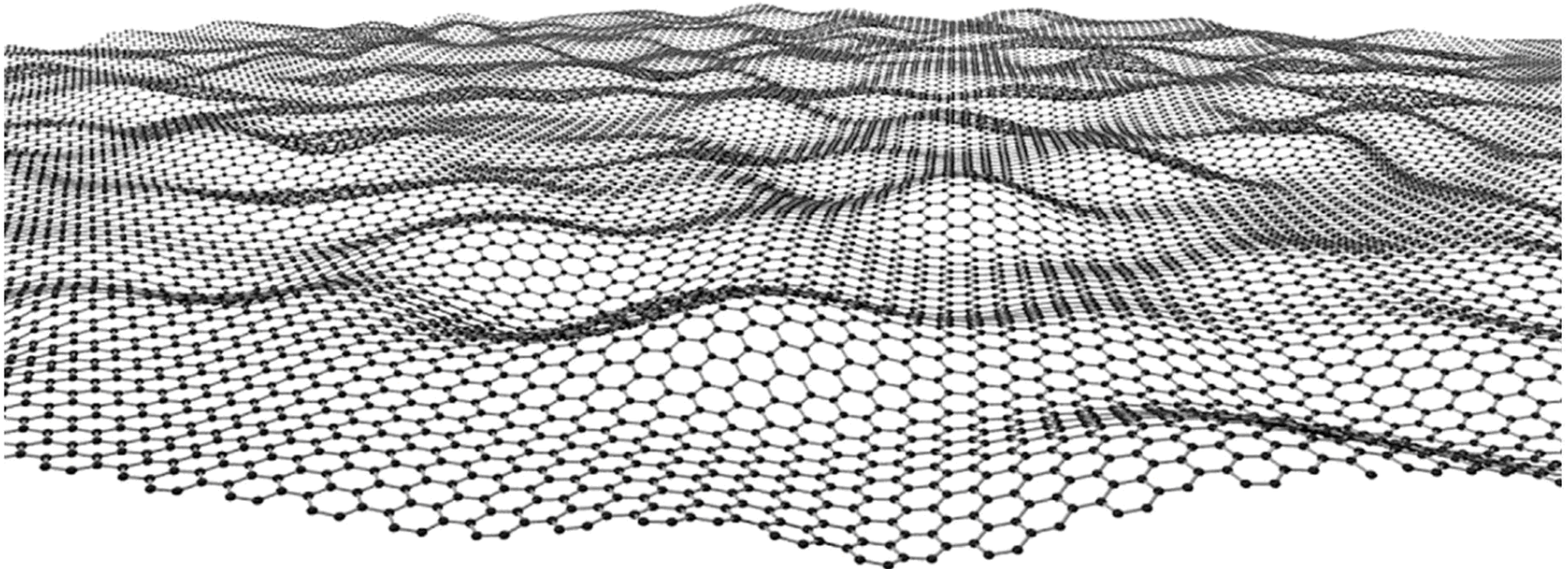
## Graphen:

- ⇒ Für die Entdeckung: **2010 Nobelpreis für Physik**.
- ⇒ Oberbegriff für **unregelmäßig gewellte Schichten** mit **Graphitstruktur - Monolagen** sowie **Mehrschichtsysteme** (bis zu 10 Schichten).
- ⇒ **Extrem zugfest**; geringe Flächenmasse; hohe **elektrische Leitfähigkeit**; chemisch **stabil**.
- ⇒ Wird in Produkte wie **Tennisschläger**, **Displays** von Handys und **Wasserfilter** eingebaut.



Andre Geim

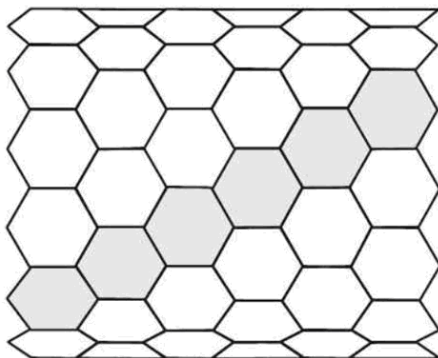
Konstantin  
Novoselov



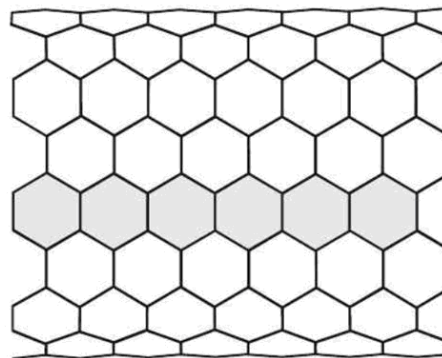
# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes):

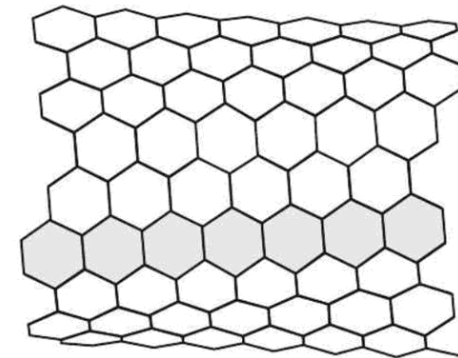
- ⇒ Röhren aus **gekrümmten Graphitschichten**; können **ein-** oder **mehrwandig** sein; bestehen aus allseitig aneinander kondensierten **sechsgliedrigen Ringen**.
- ⇒ Können an den **Enden offen** oder **geschlossen** sein; **Innenraum** kann leer oder gefüllt sein.
- ⇒ Bei **mehrwandigen** Röhren: Abstand zwischen den Graphenschichten **340 pm**; ähnlich wie der Schichtabstand im Graphit.
- ⇒ **Herstellung**: in der **Gasphase** durch **Lichtbogensynthese**; durch Zersetzung von **Kohlenwasserstoffen** in Gegenwart von Metallkatalysatoren; durch **Laserverdampfung** von Graphit.
- ⇒ In **kondensierter** Phase: **Elektrolyse** einer **LiCl-Schmelze** mit **Graphitelektroden** bei 600 °C.
- ⇒ Große **Festigkeit** und **Oxidationsbeständigkeit**; sehr gute **Wärmeleiter** (in einer Richtung entlang der Röhre); **Halbleiter**.
- ⇒ **Anwendung**: z. B. **H<sub>2</sub>-Speicherung** in Kraftfahrzeugen; **Spitzen** für **Rastersondenmikroskope**; **molekulare Filter** und **Membrane**.



(t) **Zick-Zack Röhre**



(u) **Armsessel-Röhre**



(v) **Helicale Röhre**

Röhren-  
Achse →



# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Ruß, Koks, Aktivkohle:

- ⇒ Leiten sich vom **Graphit** ab; enthalten ebenfalls **zweidimensionale Schichten** aus aneinander **kondensierten sechsgliedrigen Ringen**; Schichten allerdings **nicht regelmäßig** angeordnet: zwar parallel übereinander, aber regellos gegeneinander verschoben und verdreht.
  - ⇒ Schichtabstand **etwas größer** als in Graphit.
- Eine solche Anordnung mit **strenger zweidimensionaler Ordnung** und **wenig Regelmäßigkeit** in der **dritten Dimension** wird als **parakristallin** bezeichnet ⇒ **parakristalline Kohlenstoffe**.
- ⇒ **Ruß**: durch **unvollständige Verbrennung** von **Erdöl** oder **Erdgas**; entweder Flamme abgeschreckt oder mit  $O_2$ -Unterschuß verbrannt; wird in großen Mengen hergestellt.
  - ⇒ **Verwendung**: z. B. als schwarzer Farbstoff (**Druckerschwärze**); Füllstoff für **Kautschuck** (Autoreifen).
  - ⇒ **Koks**: durch **Erhitzen von Steinkohle** unter **Luftausschluß**.
  - ⇒ Kristalle und Schichten **verwachsen**, kreuz und quer vernetzt; wegen der **Quervernetzung** ist Koks **hart**.
  - ⇒ Beim **Erhitzen von Koks** ordnen sich die Schichten ⇒ **Graphitisierung** ⇒ **Kunstgraphit** für Elektroden; **Elektrographit**.
  - ⇒ **Aktivkohle**: eine Kohlenstoffmodifikation mit **sehr engen Poren**; die feinsten Poren haben Durchmesser von ca. **10 - 20 Å** (1000 - 2000 pm).
  - ⇒ **Herstellung** durch **Verkohlung** von organischen Substanzen (**Holz, Koks**) in Gegenwart von nicht zersetzlichen wasserlöslichen Stoffen, z. B.  $ZnCl_2$ .
  - ⇒ Charakterisiert durch **sehr große Oberfläche**, **400 - 1000 m<sup>2</sup>/g**; an der **Oberfläche** können andere **Stoffe gebunden** werden, z. B. durch van der Waals Kräfte ⇒ **Adsorption**.

**Adsorption: Anreicherung an einer Phasengrenzfläche.**

**Absorption: Aufnahme und Durchtritt durch eine Phasengrenzfläche.**

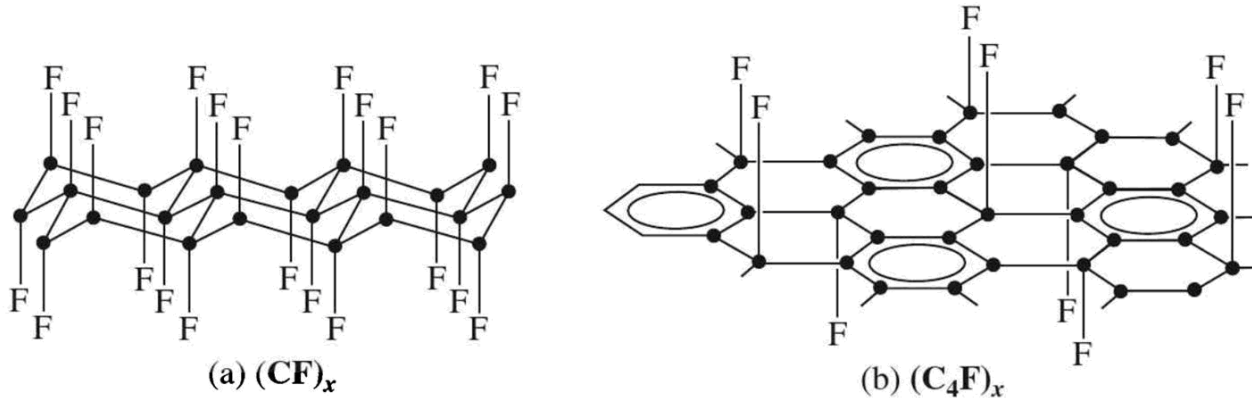
- ⇒ **Verwendung**: z. B. in **Gasmasken**; zum **Klären** (Reinigen) von Flüssigkeiten.

# Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs

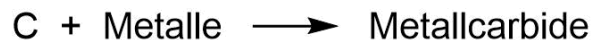
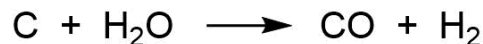
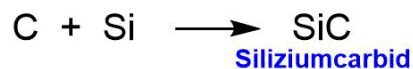
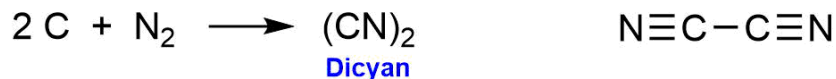
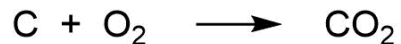
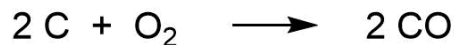
Kohlenstoff ist ein **reaktionsträges** Element.

⇒ Es müssen **stabile C-C-Bindungen** gespalten werden!

⇒ Reagiert bei **Raumtemperatur nur mit Fluor**. Aus **Graphit** entstehen dabei **Graphitfluoride**:



⇒ Bei **hohen Temperaturen** reagiert Kohlenstoff mit vielen Elementen zu binären Verbindungen:



# Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs

## Carbide:

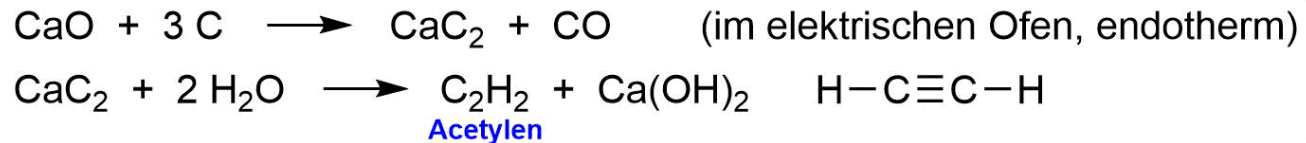
⇒ Unter **Carbiden** versteht man **Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen** oder **Nichtmetallen geringerer Elektronegativität**.

⇒ **Salzartige Carbide**: enthalten **Kohlenstoff-Anionen** ⇒  $\text{C}^{4-}$  (Methanide),  $\text{C}_2^{2-}$  (Acetylide),  $\text{C}_3^{4-}$  (Allenide).

⇒ Die **Methanide** ergeben bei der **Hydrolyse Methan**, z. B.:



⇒ **Calciumcarbid  $\text{CaC}_2$**  technisch wichtig als **Acetylenquelle**:



⇒ Enthält das **Acetylidanion**  $\overset{\ominus}{\text{C}}\equiv\overset{\ominus}{\text{C}}$ , **isoelektronisch** zu  $\text{N}\equiv\text{N}$ .

⇒ **Kovalente Carbide**: **ähnliche Elektronegativität** beider Bindungspartner; **hydrolysestabil**; z. B. Siliziumcarbid **SiC**, Borcarbide  $\text{B}_{12}\text{C}_3$ ,  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{B}_{24}\text{C}$ .

⇒ **Metallartige Carbide** (Einlagerungscarbide): C-Atome sind in die **Oktaederlücken** der dichtesten Kugelpackung der Metallatome **eingelagert**; Lücken müssen **ausreichend groß** sein; bei **voller Belegung** der Oktaederlücken ⇒ **unabhängig** von der **Wertigkeit** des Metalls Zusammensetzung **MC**.

⇒ Charakteristisch: **hohe Schmelzpunkte**, große **Härte**, **Hydrolysestabilität**, **metallischer Glanz**, **elektrische Leitfähigkeit**.



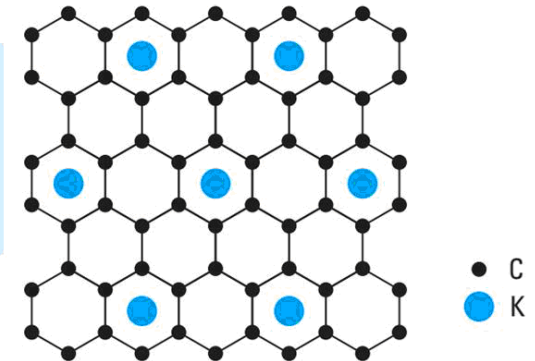
# Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs

## Graphit-Intercalationsverbindungen:

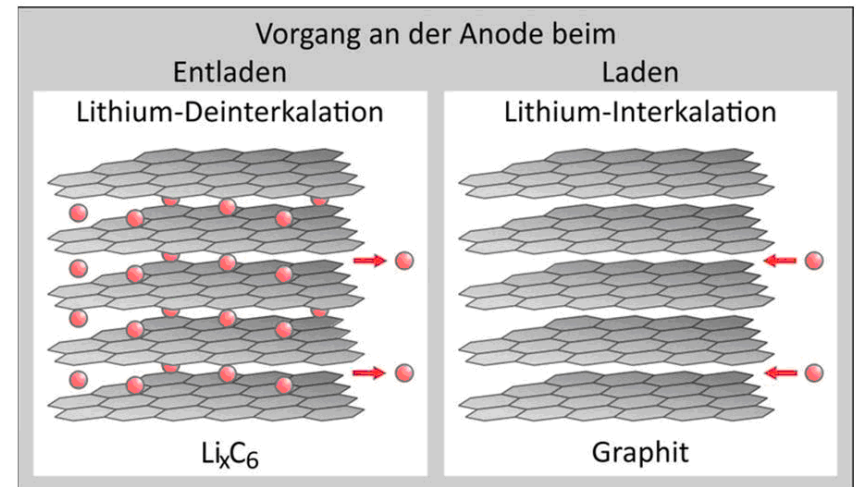
- ⇒ **Zwischen den Schichten** im Graphit-Gitter können **Atome** oder **Verbindungen** (z. T. **reversibel**) **eingelagert** werden, dabei **vergrößert** sich der **Schichtabstand**.
- ⇒ Eingelagerte **Elektronendonatoren** geben Elektronen an das Graphitgitter ab; eingelagerte **Elektronenakzeptoren** nehmen Elektronen aus dem Gitter auf.
- ⇒ **Ionische Wechselwirkung** zwischen den **Graphitschichten** und den **Intercalationsschichten**.
- ⇒ **Intercalationsstufe**: nach welcher Graphitschicht (einer, zwei, drei ...) eine Einlagerungsschicht folgt.

Beispiel: Kalium

Zusammensetzung	$C_8K$	$C_{24}K$	$C_{36}K$	$C_{48}K$	$C_{60}K$
Farbe	bronzefarben	stahlblau	dunkelblau	schwarz	schwarz
Stufe	1	2	3	4	5

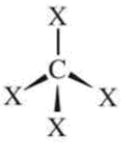
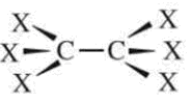
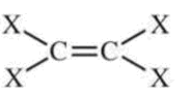
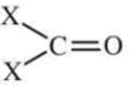


- ⇒ Die K-Atome geben ihr **Valenzelektron** an das **Leitungsband** des Graphits ab ⇒ Bildung **ionischer Strukturen**, z. B.  $C_8^-K^+$  ⇒ Graphitkalium ist ein **elektrischer Leiter**.
- ⇒ Wichtig bei **Lithiumionenakkus**: dort wird Lithium beim **Laden** des Akkus in Graphit **intercaliert**, beim **Entladen** der Akkus **deinterkaliert**.





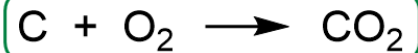
# Halogenverbindungen des Kohlenstoffs

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
$\text{CX}_4^{\text{a), b)}}$ <b>Tetrahalogenide</b> ( $T_d$ ) 	$\text{CF}_4$ <b>inertes Gas</b> <i>Farbloses Gas</i> Smp. $-183.5$ , Sdp. $-128.5^\circ\text{C}$ $\rho = 1.96 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.) $\Delta H_f = 679.9 \text{ kJ}$	$\text{CCl}_4$ <b>toxisch und krebserregend</b> <i>Farblose Flüssigkeit</i> Smp. $-22.9$ , Sdp. $76.6^\circ\text{C}$ $\rho = 1.594 \text{ g cm}^{-3}$ $\Delta H_f = 106.7 \text{ kJ (g)}$	$\text{CBr}_4$ <i>Blassgelbe Kristalle</i> Smp. $90.1$ , Sdp. $189.5^\circ\text{C}$ $\rho = 2.961 \text{ g cm}^{-3}$ ( $100^\circ$ ) $\Delta H_f = 139.3 \text{ kJ (fl)}$	$\text{Cl}_4$ <i>Hellrote Kristalle</i> Smp. $171$ , Sblp. $130^\circ\text{C/Zers.}$ $\rho = 4.32 \text{ g cm}^{-3}$ $\Delta H_f = 160 \text{ kJ (fl)}$
$\text{C}_2\text{X}_6^{\text{c)}}$ <b>„Trihalogenide“</b> ( $D_{3d}$ ) 	$\text{C}_2\text{F}_6^{\text{d)}}$ <i>Farbloses Gas</i> Smp. $-106.3$ , Sdp. $-79^\circ\text{C}$ $\rho = 1.590 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.)	$\text{C}_2\text{Cl}_6$ <i>Farblose Kristalle</i> Smp. $187$ , Sblp. $186^\circ\text{C}$ $\rho = 2.091 \text{ g cm}^{-3}$	$\text{C}_2\text{Br}_6$ <i>Gelbe Kristalle</i> Sblp. $200^\circ\text{C/Zers.}$ $\rho = 2.823 \text{ g cm}^{-3}$	—
$\text{C}_2\text{X}_4$ <b>„Dihalogenide“</b> ( $D_{2h}$ ) 	$\text{C}_2\text{F}_4^{\text{d)}}$ <b>zu Teflon polymerisiert</b> <i>Farbloses Gas</i> Smp. $-142.5$ , Sdp. $-76.3^\circ\text{C}$ $\rho = 1.519 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.)	$\text{C}_2\text{Cl}_4$ <i>Farblose Flüssigkeit</i> Smp. $-19$ , Sdp. $121.1^\circ\text{C}$ $\rho = 1.6227 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.)	$\text{C}_2\text{Br}_4$ <i>Blassgelbe Kristalle</i> Smp. $56.5$ , Sdp. $227^\circ\text{C}$	$\text{C}_2\text{I}_4$ <i>Gelbe Prismen</i> Smp. $192^\circ\text{C}$ $\rho = 2.983 \text{ g cm}^{-3}$
$\text{C}_2\text{X}_2^{\text{e)}}$ <b>„Monohalogenide“</b> ( $D_{\infty h}$ ) $\text{X}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$	$\text{C}_2\text{F}_2$ —	$\text{C}_2\text{Cl}_2$ <i>Farbloses Gas</i> Smp. $-66^\circ\text{C}$	$\text{C}_2\text{Br}_2$ <i>Gelbes Gas</i> Smp. $-25^\circ\text{C}$	$\text{C}_2\text{I}_2^{\text{f)}}$ Festsubstanz Smp. $82^\circ\text{C}$
$\text{COX}_2^{\text{g)}}$ <b>Dihalogenidoxide</b> ( $C_{2v}$ ) 	$\text{COF}_2$ <i>Farbloses Gas</i> Smp. $-114$ , Sdp. $-83.1^\circ\text{C}$ $\rho = 1.139$ ( $-144^\circ$ )	$\text{COCl}_2$ <b>Phosgen</b> <i>Farbloses Gas</i> Smp. $-127.8$ , Sdp. $7.6^\circ\text{C}$ $\rho = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$	$\text{COBr}_2$ <i>Farblose Flüssigkeit</i> Smp. $-80^\circ\text{C}$ , Sdp. $64.5^\circ\text{C}$ $\rho = 2.52 \text{ g cm}^{-3}$	—

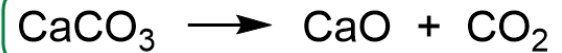
# Oxide des Kohlenstoffs – CO<sub>2</sub>

**Vorkommen:** Bestandteil der **Luft** (0.03 Vol.-%) und des **Meerwassers** (0.005 Gew.-%).  
**Gebunden** in großen Mengen als **Metallcarbonate**.

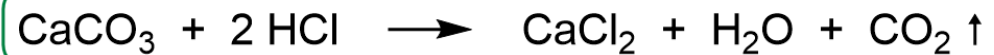
⇒ **Technische Gewinnung** durch Verbrennen von **Koks** mit überschüssiger **Luft**:



⇒ Nebenprodukt beim **Kalkbrennen**:



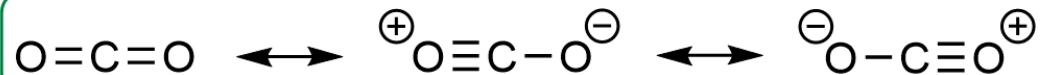
⇒ **Im Labor** aus **Carbonaten** durch Einwirkung von **Säuren**, z. B. im Kipp'schen Apparat.



**Eigenschaften:** farbloses, nicht brennbares, Atmung und Verbrennung nicht unterhaltendes, geruchloses Gas; schwerer als **Luft**, kann leicht verflüssigt werden.

⇒ CO<sub>2</sub> ist sehr gut löslich in **Wasser**, 1 Liter H<sub>2</sub>O löst bei 20 °C 0.9 Liter CO<sub>2</sub>.

⇒ CO<sub>2</sub> ist linear aufgebaut und isoelektronisch zu N<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> und OCN<sup>-</sup>.

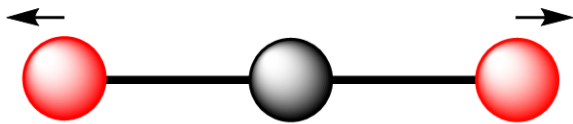


**Verwendung:** festes CO<sub>2</sub> (**Trockeneis**) als **Kühlmittel** im Gemisch mit Aceton, überkritisches CO<sub>2</sub> als **Extraktionsmittel** (Entkoffeinierung von Kaffee), **Getränkeindustrie**.

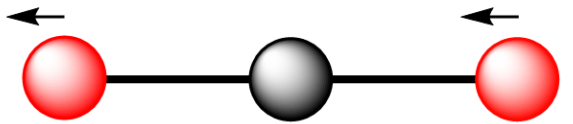
# Oxide des Kohlenstoffs – CO<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub> absorbiert Strahlung im **infraroten Bereich**; dabei werden **Schwingungen** des Moleküls angeregt und können im IR-Spektrum beobachtet werden:

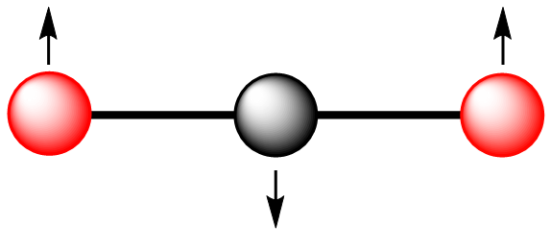
**Auswahlregel:** während der Schwingung muss sich das **Dipolmoment ändern**.



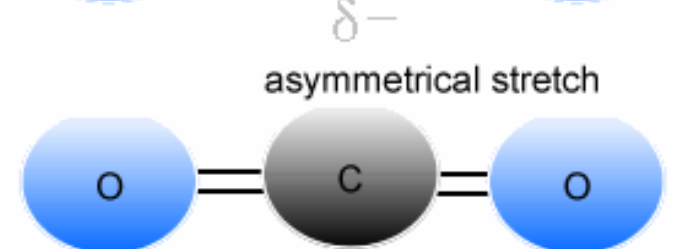
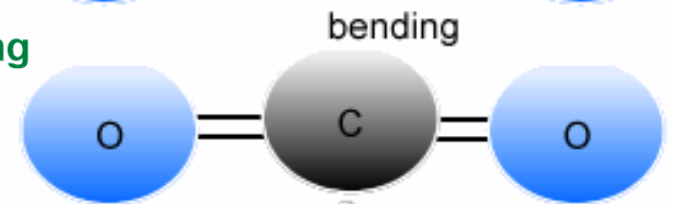
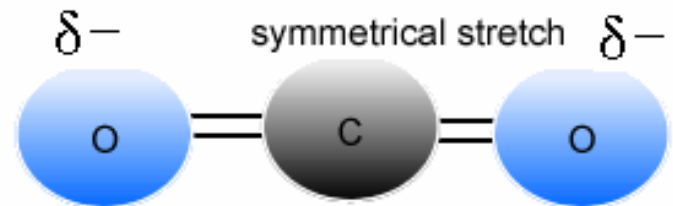
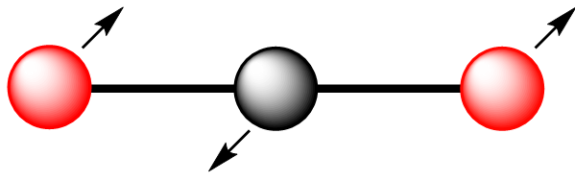
symmetrische Streckschwingung  
IR inaktiv



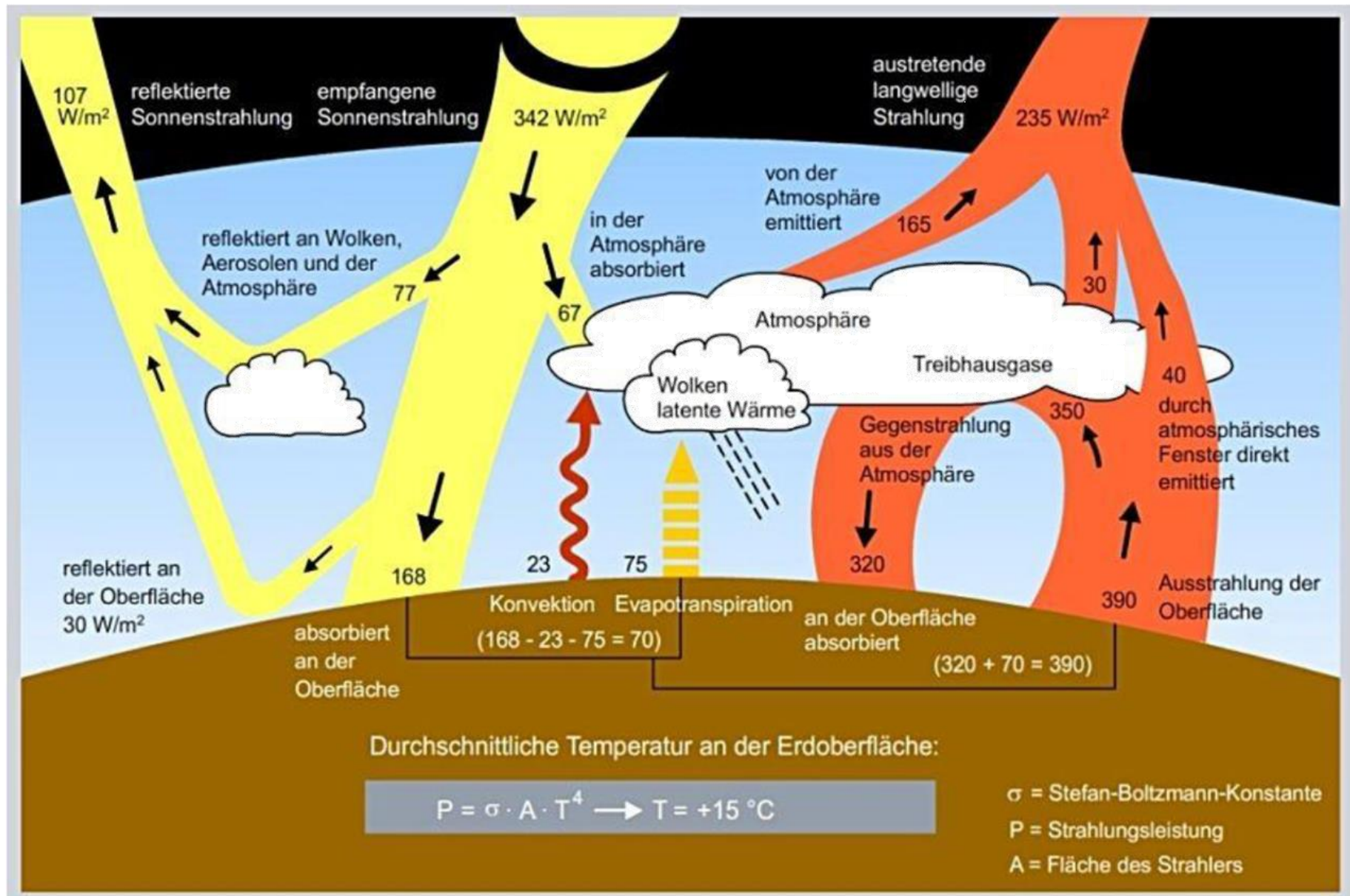
asymmetrische Streckschwingung  
IR aktiv, 2450 cm<sup>-1</sup>



Deformationsschwingung  
IR aktiv, 667 cm<sup>-1</sup>

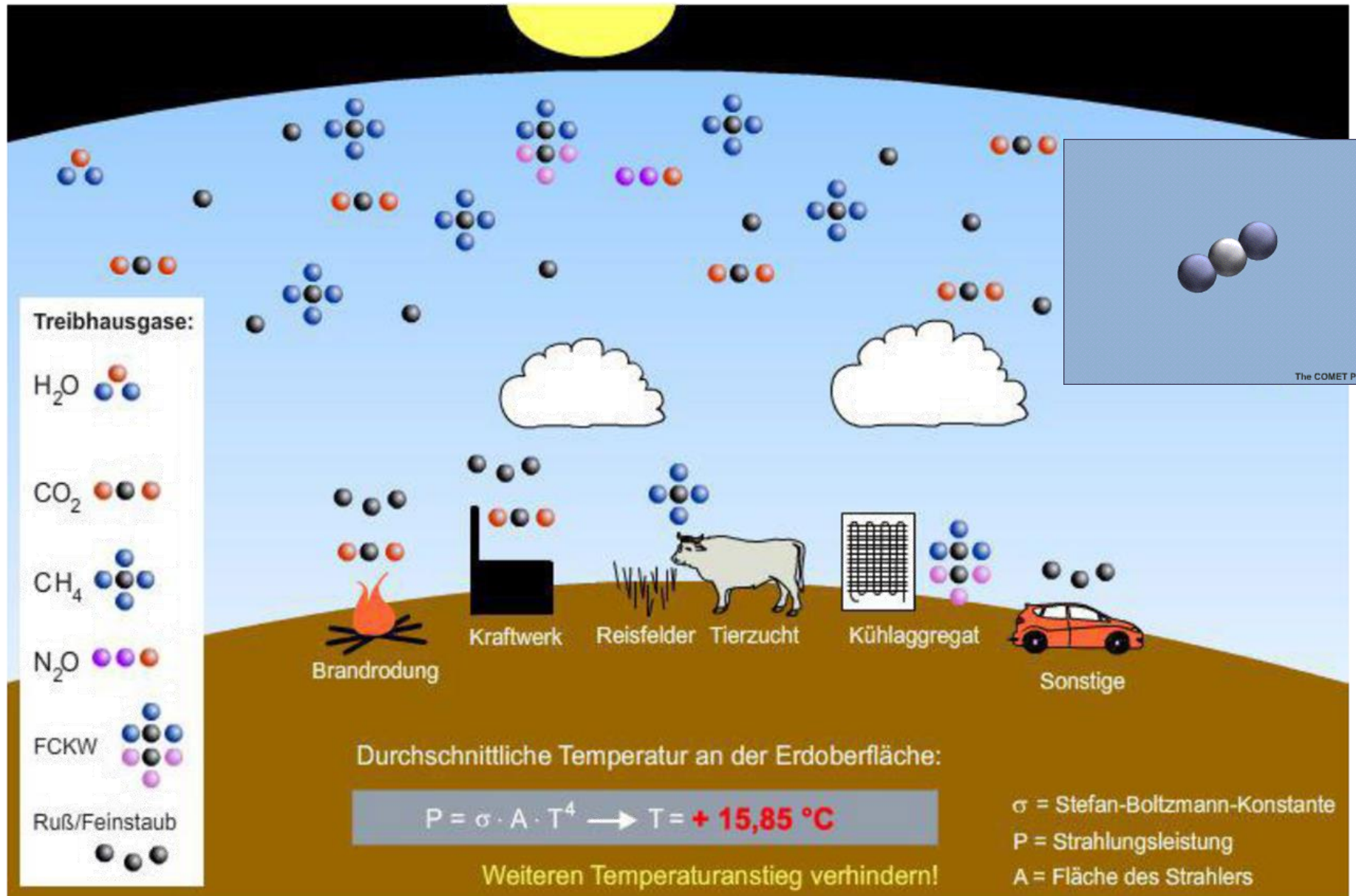


# Strahlungsbilanz und Temperatur





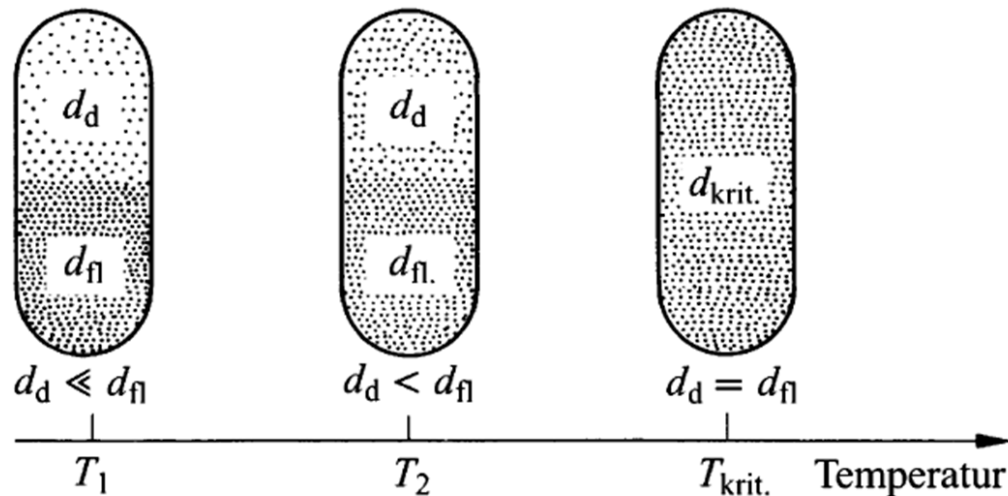
# Treibhausgase und Temperaturanstieg



# Überkritische Bedingungen

## Kritischer Zustand:

- ⇒ System aus einer **Flüssigkeit** in einem **geschlossenen Gefäß**; **Gasphase** besteht aus dem **Dampf** der Flüssigkeit; **bei  $T_1$ : Dichte der Gasphase viel kleiner als Dichte der Flüssigkeit**; **Phasengrenze** Gasphase / flüssige Phase **deutlich erkennbar**.



- ⇒ Das System wird **erwärmt**;  $T_2 > T_1$ ; bei  $T_2$  wird **ein Teil der Flüssigkeit in die Gasphase** übergehen, bis sich ein **Gleichgewicht** einstellt; **Dichte der Gasphase** wird **bei  $T_2$**  im Vergleich zu  $T_1$  **zunehmen**, ist immer noch **kleiner** als die Dichte der **Flüssigkeit**; **Dichteunterschied wird geringer**.
- ⇒ Bei **weiterem Erwärmen** wird irgendwann eine **Temperatur  $T_{krit.}$**  erreicht, bei der die **Dichte** von der **Gasphase** und die **Dichte** der **Flüssigkeit gleich** werden; in diesem Moment **verschwindet** die **Phasengrenze** und das System besteht aus **einer einzigen Phase**. Diese Temperatur ist die **kritische Temperatur  $T_{krit.}$**  und der dazugehörige Druck ist der **kritische Druck  $p_{krit.}$** .



# Oxide des Kohlenstoffs – CO<sub>2</sub>

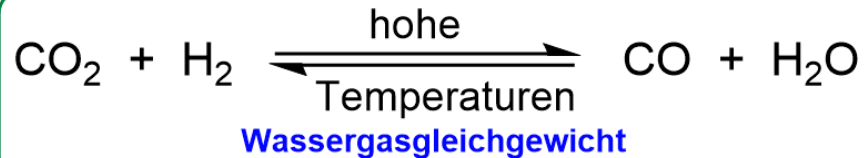
## Chemische Eigenschaften:

CO<sub>2</sub> ist eine sehr stabile Verbindung!

⇒ Bei sehr **hohen Temperaturen** Dissoziation in **CO** und **Sauerstoff**:



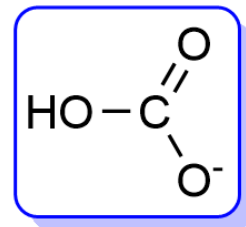
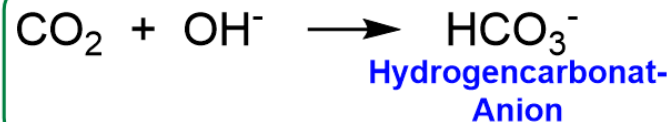
⇒ **Sehr schwaches Oxidationsmittel**; reagiert nur mit sehr starken Reduktionsmitteln:



⇒ Reduktion durch **Kohlenstoff**:

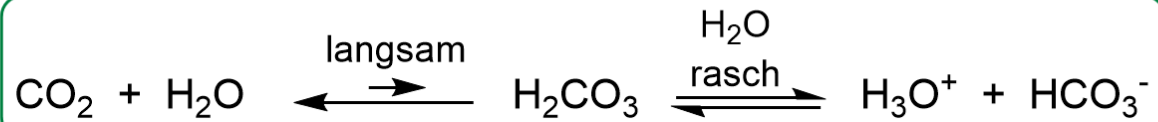


⇒ CO<sub>2</sub> ist eine **Lewis-Säure** und reagiert mit Lewis-Basen, z. B. **mit OH<sup>-</sup>**:



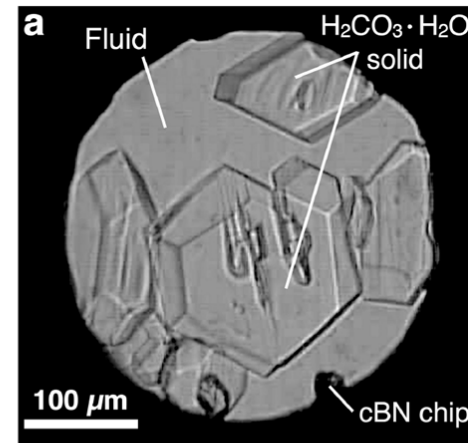
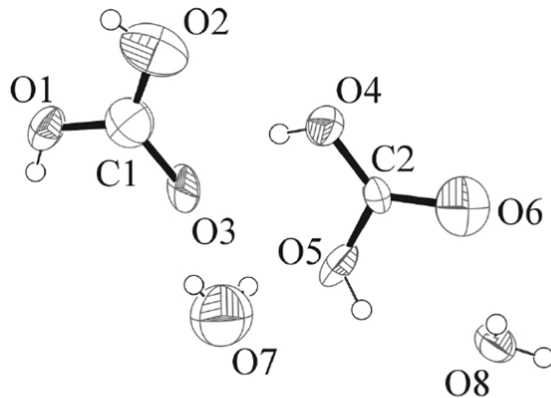
# Die Kohlensäure

⇒  $\text{CO}_2$  ist das **Anhydrid der Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$** . Allerdings liegt nach Einleiten in Wasser das meiste  **$\text{CO}_2$  gelöst** vor und nur ein sehr kleiner Teil reagiert zu Kohlensäure:

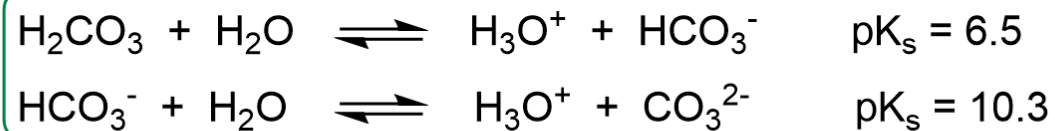


⇒ **Freie  $\text{H}_2\text{CO}_3$**  ist bei **Raumtemperatur nicht stabil**.

⇒ Unter **hohem Druck** und **hoher Temperatur** (6.5 GPa und 140 °C): Kohlensäure als **Monohydrat kristallisiert** und Struktur aufgeklärt:



⇒  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ist eine **sehr schwache Säure**:



⇒ **Carbonatpuffer**: **1:1** Gemisch aus  **$\text{HCO}_3^-$**  und  **$\text{CO}_3^{2-}$** ; puffert bei pH ~ 10.

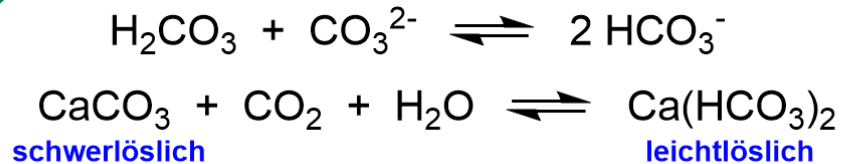
⇒ Auch eine Lösung von  **$\text{CO}_2$**  und  **$\text{HCO}_3^-$**  hat Puffereigenschaften bei **pH ~ 6.4**.

# Die Kohlensäure

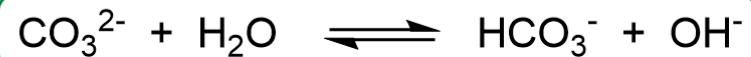
⇒ Die Kohlensäure bildet **zwei Reihen von Salzen**:

- **Hydrogencarbonate** mit  $\text{HCO}_3^-$  Anion, z. B.  $\text{NaHCO}_3$  (**Natriumbicarbonat**).
- **Carbonate** mit Anion  $\text{CO}_3^{2-}$ , z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (**Soda**).

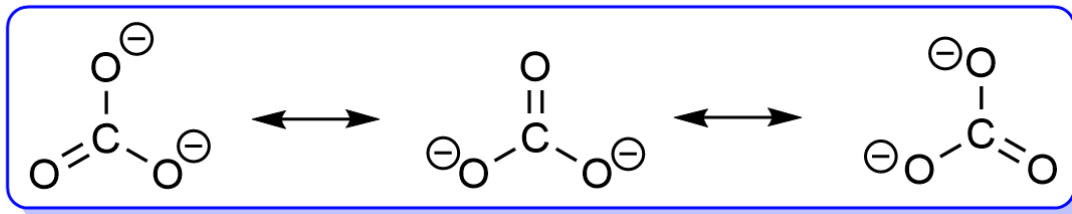
⇒ **Schwerlösliche** Metallcarbonate **lösen sich in Wasser** in Gegenwart von  $\text{CO}_2$ ; **Verwitterung** von **Kalkstein** in der Natur:



⇒  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist eine **relativ starke Base**; eine wässrige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung reagiert **alkalisch**:



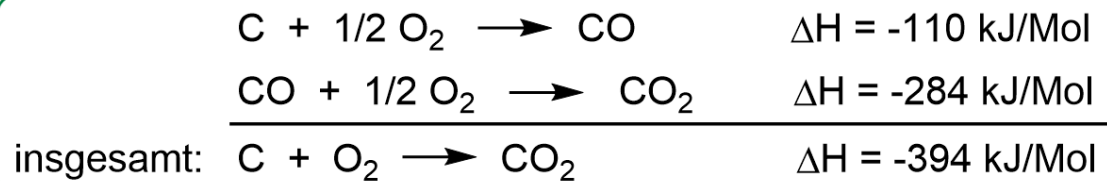
⇒ Das  $\text{CO}_3^{2-}$  Anion ist **trigonal planar** gebaut; **isoelektronisch** z. B. zum  $\text{NO}_3^-$  Anion.



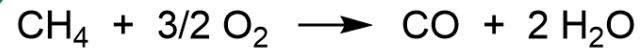
# Oxide des Kohlenstoffs – CO

## Kohlenstoffmonoxid CO:

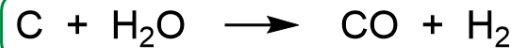
⇒ Durch **unvollständige Verbrennung** von **Kohlenstoff** oder von **kohlenstoffhaltigen Verbindungen**:



⇒ Die Bildung von **CO** ist **weniger exotherm** als die Bildung weitere **Oxidation** von CO zu **CO<sub>2</sub>**. Grund ist die Energie erforderlich für das Aufbrechen des Kohlenstoffgitters.

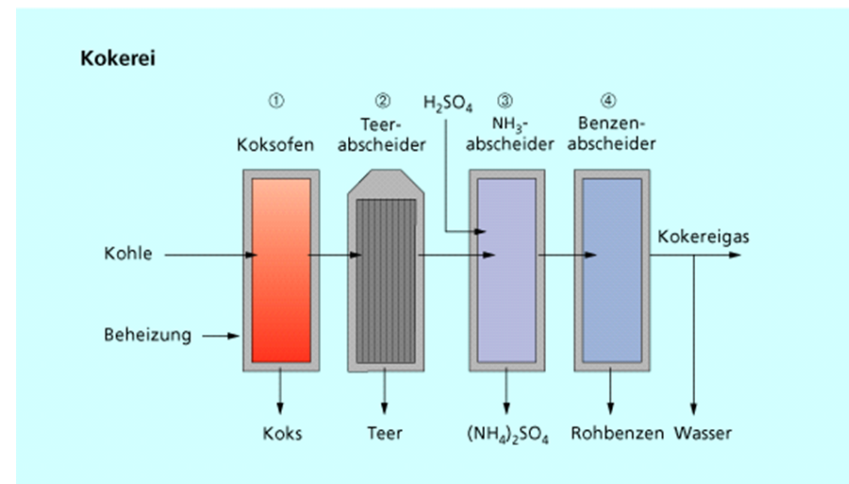


⇒ Aus **Kohlenstoff** und **Wasser** bei **hohen Temperaturen** (Wassergas, Synthesegas):



⇒ **Kohleveredlung**: alle **Verfahren**, durch die aus Kohle **hochwertige marktgerechte Produkte** erzeugt werden.

- **Kohleentgasung**: dient zur Herstellung von **Koks (Verkokung)**. Kohle wird unter **Luftausschluss** auf **1400 °C** erhitzt

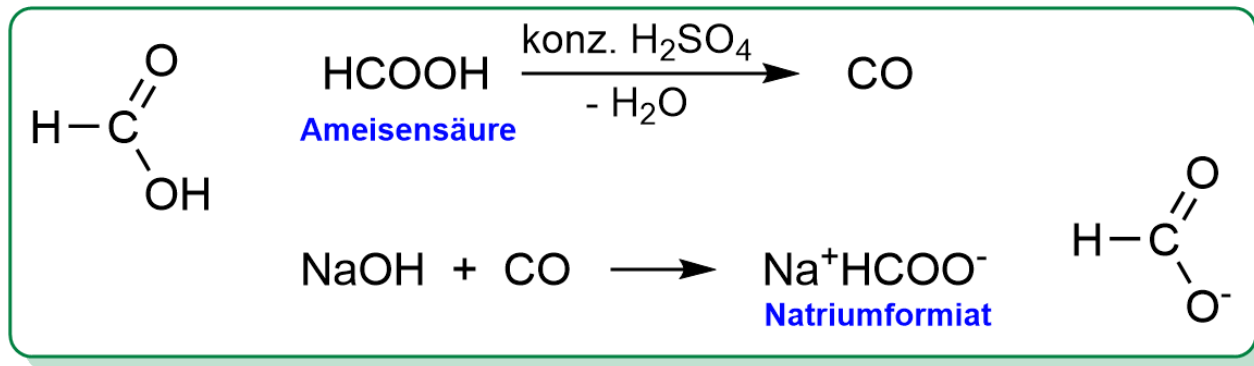




# Oxide des Kohlenstoffs – CO

- **Kohlevergasung:** Überführung von **Kohlenstoff** in **gasförmige brennbare Verbindungen**, z. B. **Synthesegas** ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), **Generatorgas** ( $\text{CO}$ ) und **Stadtgas** (Leuchtgas,  $\text{H}_2$  51%,  $\text{CH}_4$  21%,  $\text{N}_2$  15%,  $\text{CO}$  9%).
- **Kohlehydrierung:** Herstellung von **flüssigen Kohlewasserstoffen** aus **Kohlenstoff** und  $\text{H}_2$ .

⇒ Herstellung **im Labor** aus **Ameisensäure** und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



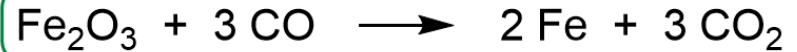
⇒ **Eigenschaften:** **farbloses**, **geruchloses**, **giftiges Gas**; Hämoglobin bindet **CO stärker** als  $\text{O}_2$ .

⇒ **CO-Vergiftung** häufig durch **schlecht wirkende Öfen**; enthalten in **Auspuffgasen**, im **Leuchtgas** (heute wird Methan verwendet), im **Zigarettenrauch** (~ 15 mg CO pro Zigarette).

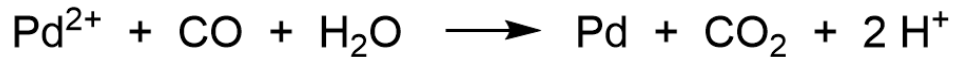
# Oxide des Kohlenstoffs – CO

## Chemische Eigenschaften:

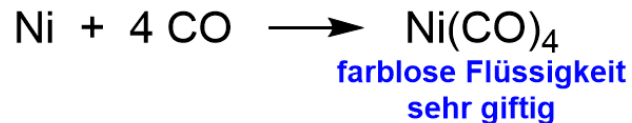
⇒ **Kohlenmonoxid ist ein Reduktionsmittel**; Reduktion von **Metalloxiden**; technisch wichtig die Reduktion von **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Eisen** im **Hochofenprozess**:



⇒ **Palladium** wird durch **CO** in wäßriger Lösung **zum Element reduziert**:



⇒ CO ist eine **weiche Lewis-Base** und ein **weicher Ligand**; mit **Übergangsmetallen** bildet CO **Metallcarbonyle**, z. B. Ni(CO)<sub>4</sub>:



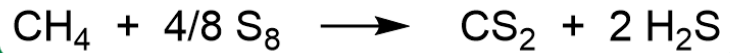
⇒ **Ni(CO)<sub>4</sub>** ist ein **Beispiel** für eine **metallorganische Verbindung** (Verbindung mit **Metall-Kohlenstoff** Bindung).

⇒ Weitere Beispiele: **Fe(CO)<sub>5</sub>**, **Mo(CO)<sub>6</sub>**, beide **sehr flüchtig**.

# Kohlenstoffsulfide

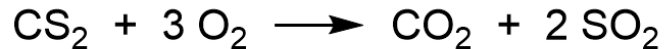
## Kohlenstoffdisulfid CS<sub>2</sub>:

⇒ Wird technisch **aus Erdgas und Schwefel** bei ca. **600 °C** gewonnen:

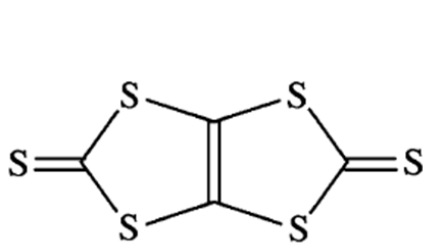


⇒ Leicht bewegliche, **leicht entzündliche**, **leicht flüchtige** und **sehr giftige** Flüssigkeit; charakteristischer **unangenehmer** Geruch.

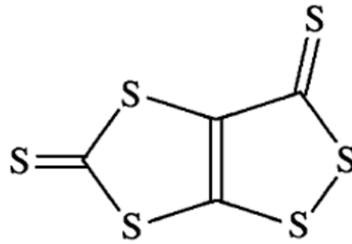
⇒ An **Luft verbrennt** CS<sub>2</sub> unter Bildung von **CO<sub>2</sub>** und **SO<sub>2</sub>**:



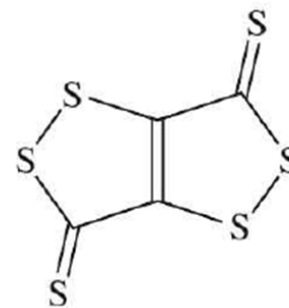
⇒ **Verwendung: Lösungs- und Extraktionsmittel; Vulkanisieren** von Kautschuck; Gewinnung von **CCl<sub>4</sub>**; Herstellung von **Cellophan**.



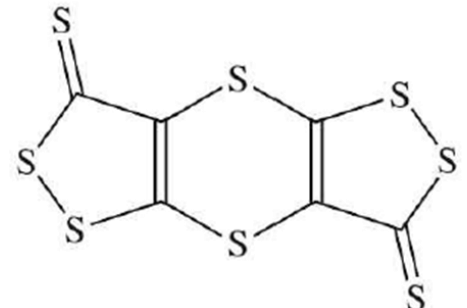
(d) C<sub>4</sub>S<sub>6</sub> (D<sub>2h</sub>)



(e) C<sub>4</sub>S<sub>6</sub> (C<sub>1</sub>)



(f) C<sub>4</sub>S<sub>6</sub> (C<sub>2h</sub>)



(g) C<sub>6</sub>S<sub>8</sub> (C<sub>2h</sub>)