

# *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 <sup>†</sup>	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 ( $\text{Ge}^{4+}$ ) 93 ( $\text{Sn}^{2+}$ )	74 ( $\text{Sn}^{4+}$ ) 119 ( $\text{Pb}^{2+}$ )	78 ( $\text{Pb}^{4+}$ )
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, $I = \frac{9}{2}$ ) $^{117}\text{Sn}$ (7.6, $I = \frac{1}{2}$ ); $^{207}\text{Pb}$ (22.6, $I = \frac{1}{2}$ ) $^{119}\text{Sn}$ (8.6, $I = \frac{1}{2}$ )				

<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<sup>2</sup>, np<sup>2</sup>** ⇒ **zweiwertig** (Ox-Zustand **+2**) und **vierwertig** (Ox-Zustand **+4**); Ox-Zustand **+2** wird in der Reihe **C < Si < Ge < Sn < Pb** zunehmend **günstiger** ( $\text{PbCl}_2$  stabil).

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

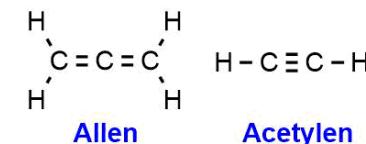
- **sp<sup>3</sup>**: **vier äquivalente** Bindungen nach den Ecken eines **Tetraeders**.
- **sp<sup>2</sup>**: **trigonal planar**, **ein** p-Orbital übrig, bildet **Doppelbindungen**.
- **sp**: **linear**, **zwei** p-Orbitale übrig, bildet **Doppel-** (Allen) und **Dreifachbindungen** (Acetylen).

⇒ 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** ( $\Delta H(\text{C-C}) = -350 \text{ kJ/Mol}$ ).

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

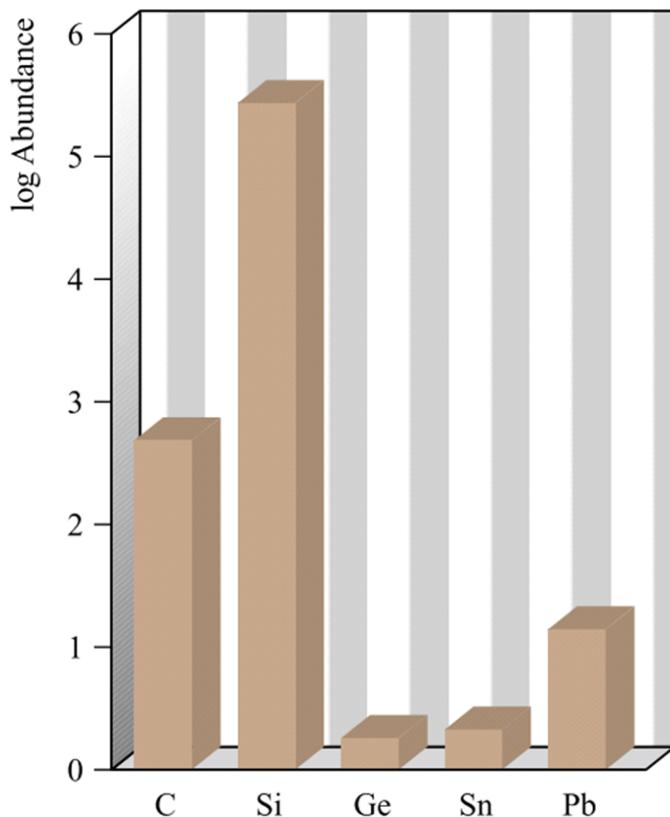
⇒ **Si / C: großer Unterschied im Atomradius**:  $r(\text{C}) = 0.77 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Si}) = 1.18 \text{ \AA}$ . Elemente der 2. und 3. Periode unterscheiden sich generell stark im Atomradius.



# Der Kohlenstoff - Vorkommen

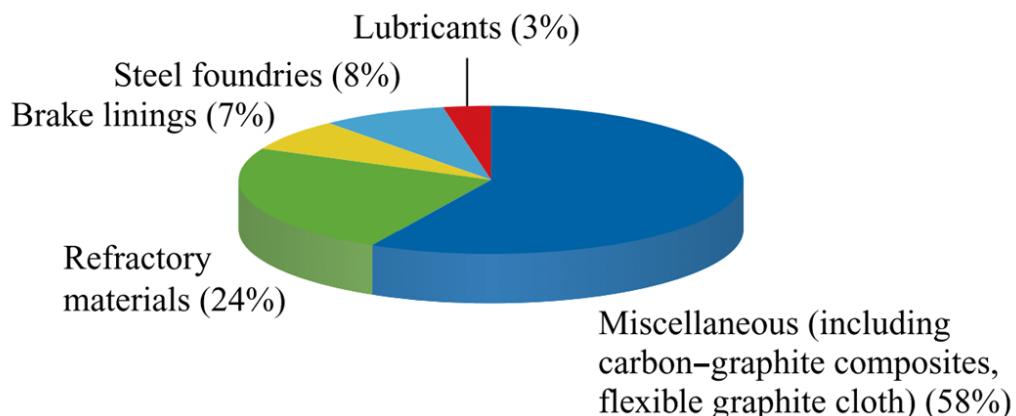
## Vorkommen von Kohlenstoff:

- ⇒ Elementar als Diamant oder Graphit.
- ⇒ als  $\text{CO}_2$  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  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$



Häufigkeit der Teträole in der Erdkruste (in ppm).

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



Verwendung von Graphit un den USA 2009.

# Graphit-Kristalle (USA)



# Diamanten (Südafrika)



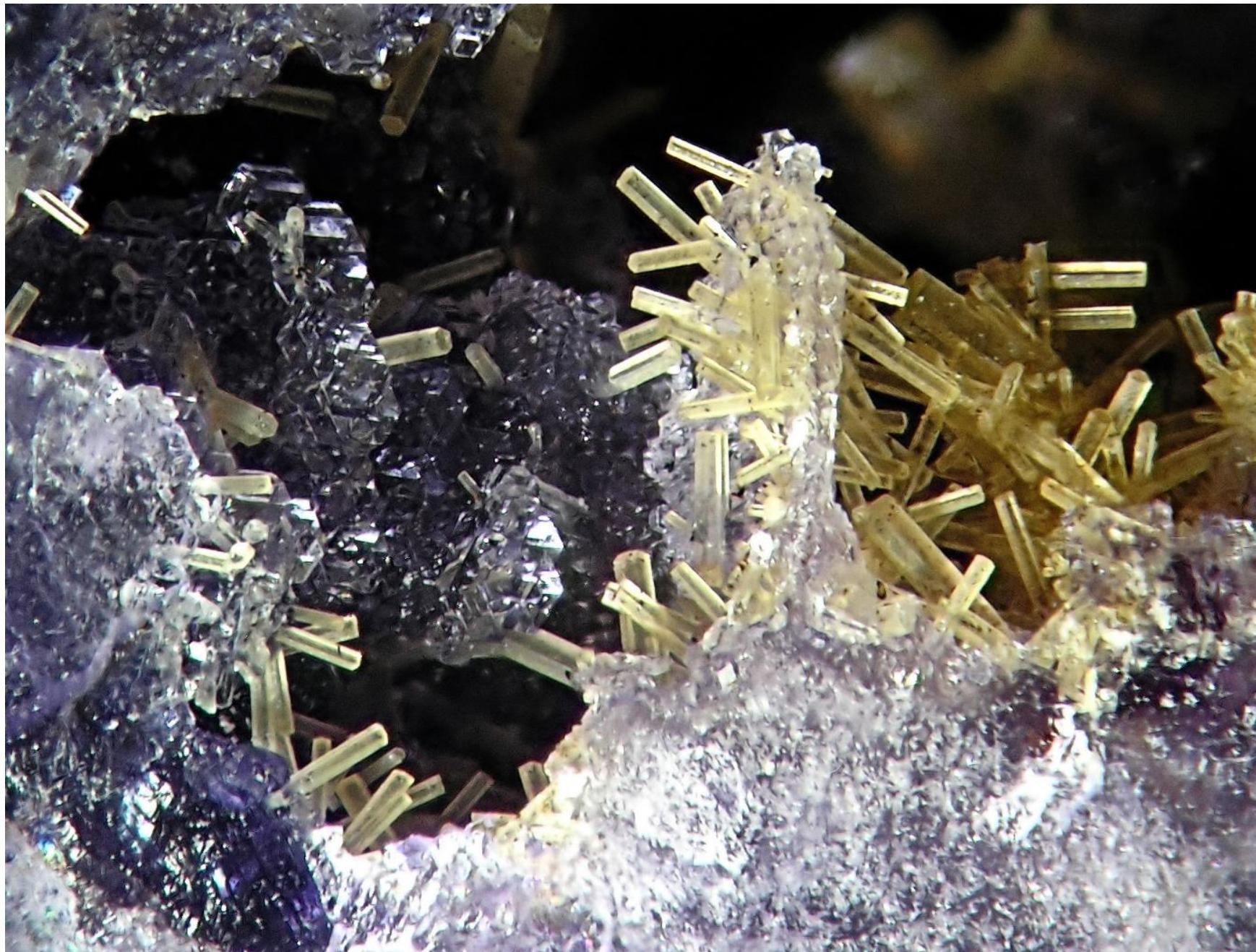
# Diamant (Arkansas, USA)



# Kalkstein (Calcit) CaCO<sub>3</sub> (Portugal)



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

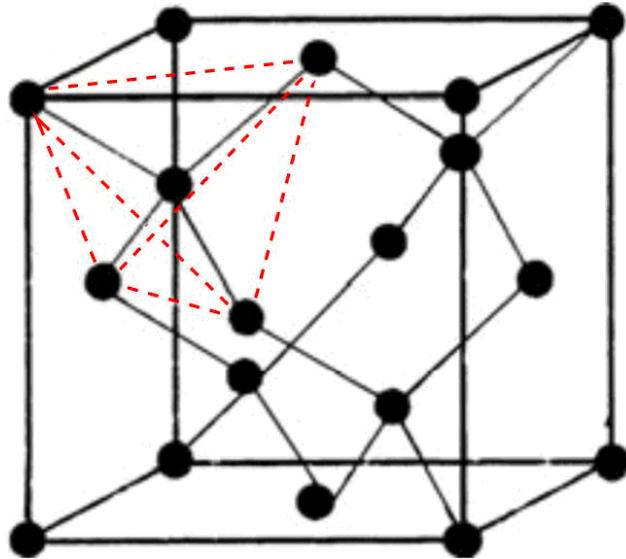


# Dolomit $MgCa(CO_3)_2$ (Rumänien)



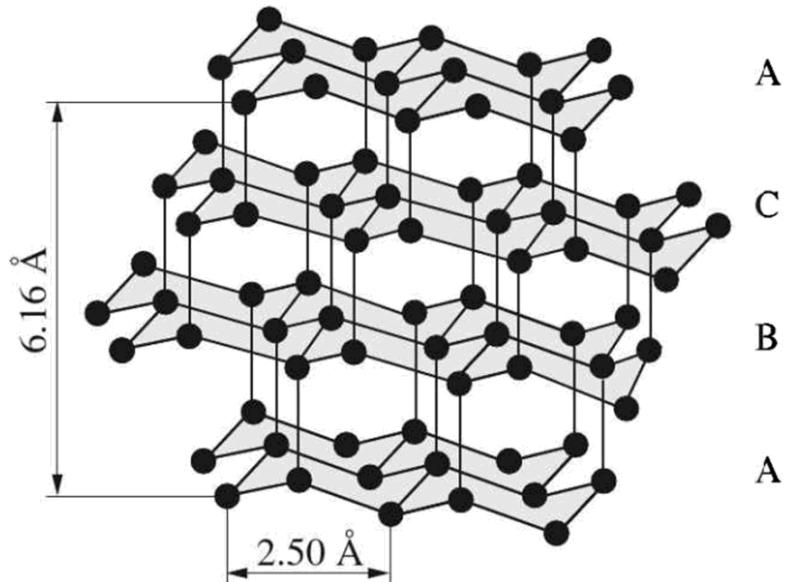
# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

Diamant:

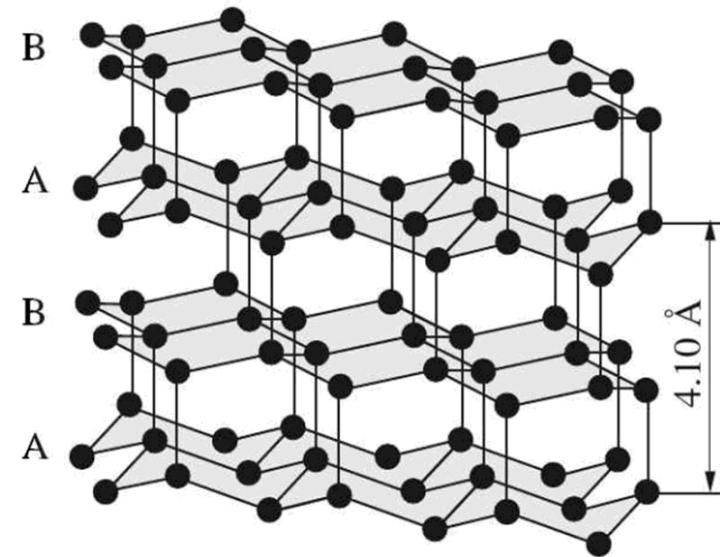


- ⇒ Kubisch flächenzentriertes Gitter (**ccp**) aus C-Atomen.
- ⇒ Die **Hälfte der Tetraederlücken** mit C-Atomen belegt.
- ⇒ Jedes **C-Atom** ist **tetraedrisch** durch vier weitere C-Atome umgeben (**KZ = 4**).
- ⇒ Die **C-Atome** sind durch **kovalente Bindungen** miteinander verbunden.
- ⇒ Durch 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**.

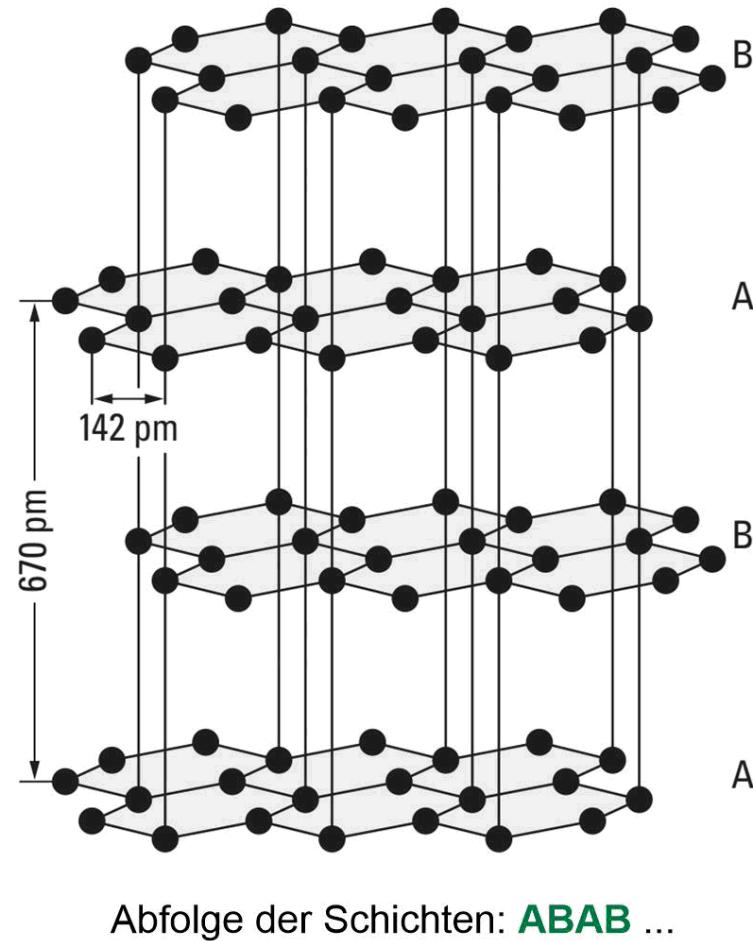
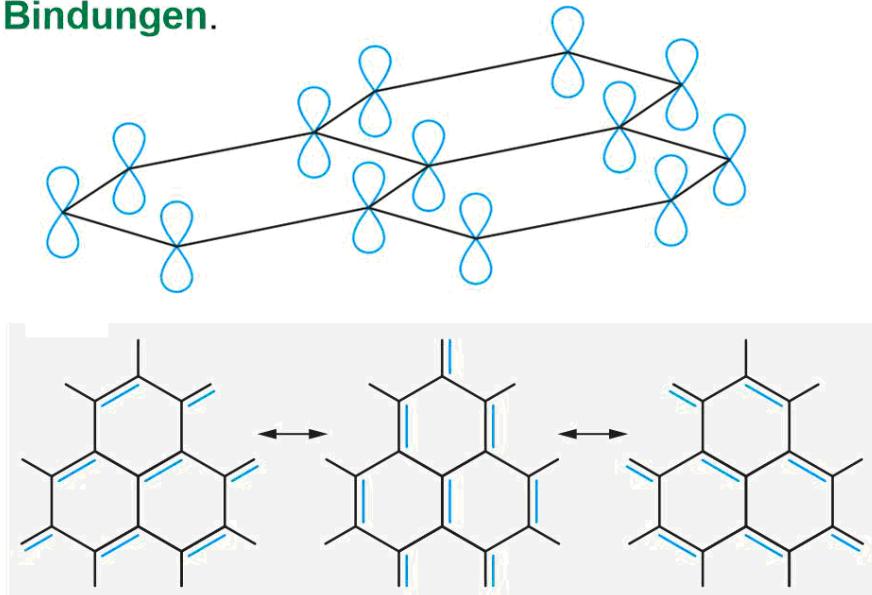


# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Graphit:

Kristallisiert in **Schichtstruktur**.

Innerhalb einer **Schicht**  $\Rightarrow$  jedes C-Atom **trigonal planar** von 3 C-Atomen umgeben; **sp<sup>2</sup>**-hybridisiert, verbleibendes p-Orbital **überlappt** mit den p-Orbitalen der benachbarten C-Atome  $\Rightarrow$  **delokalisierte (p-p)<sub>π</sub>-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:

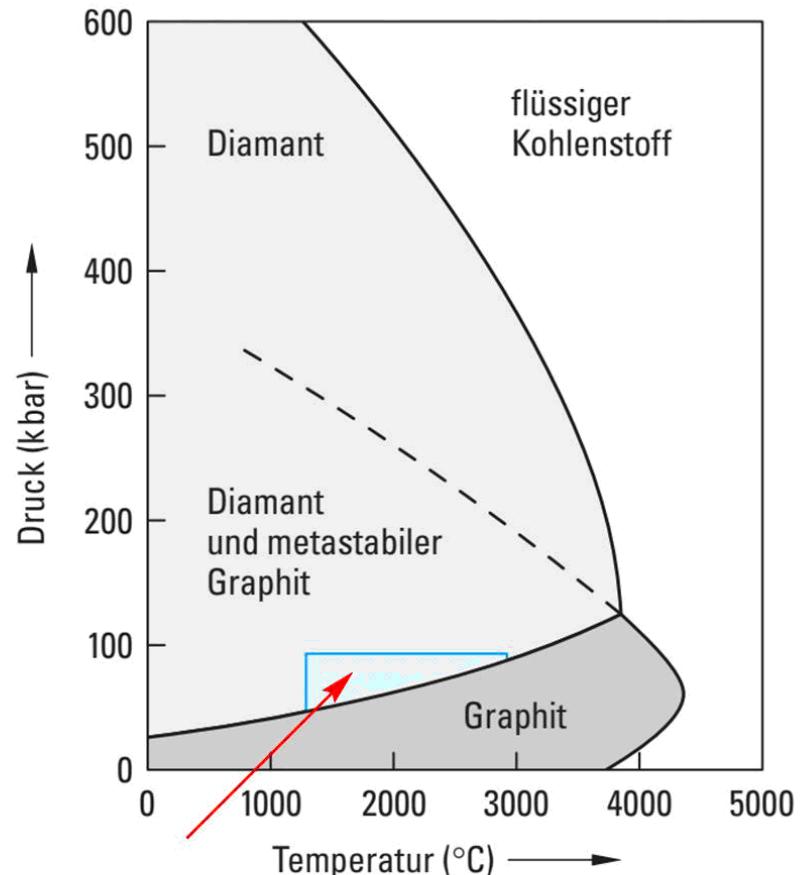


Diamant **verbrennt** an Luft bei **800 °C** zu CO<sub>2</sub>.

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).



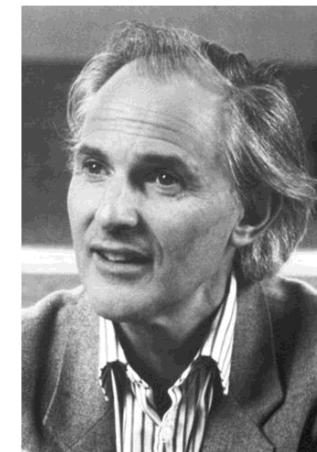
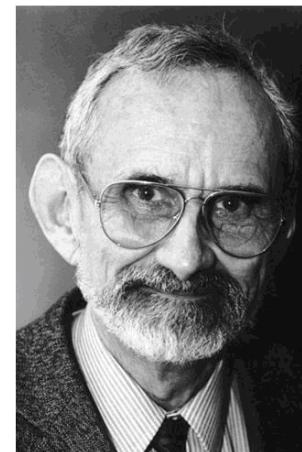
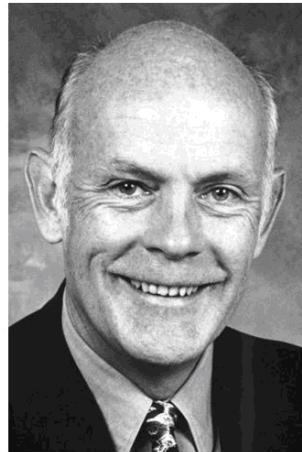
Zustandsdiagramm von Kohlenstoff

# 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<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>86</sub>, C<sub>88</sub>, ...**

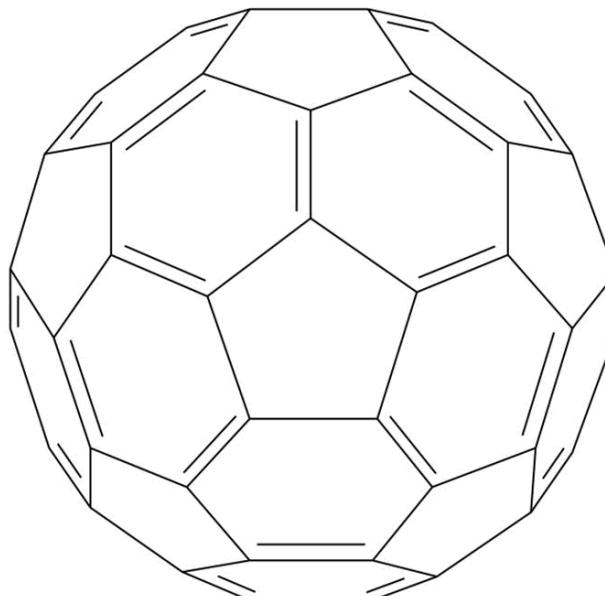
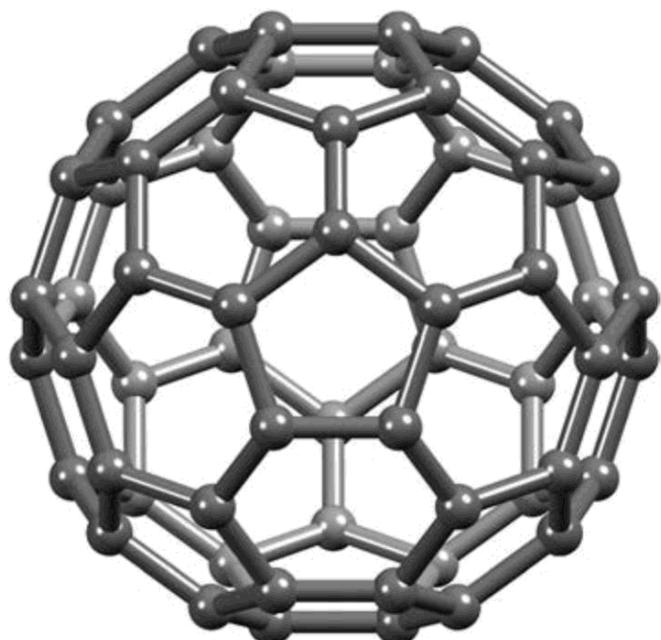
- ⇒ **Lösliche Form** des Kohlenstoffs (Toluol).
- ⇒ Am besten untersucht **C<sub>60</sub>**; Durchmesser **700 pm**; besteht aus **20 sechsgliedrigen und 12 fünfgliedrigen Ringen**.



Richard E. Smalley  
(1943 - 2005)

Robert F. Curl Jr.  
(1933 - 2022)

Sir Harold W. Kroto  
(1939 - 2016)



# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

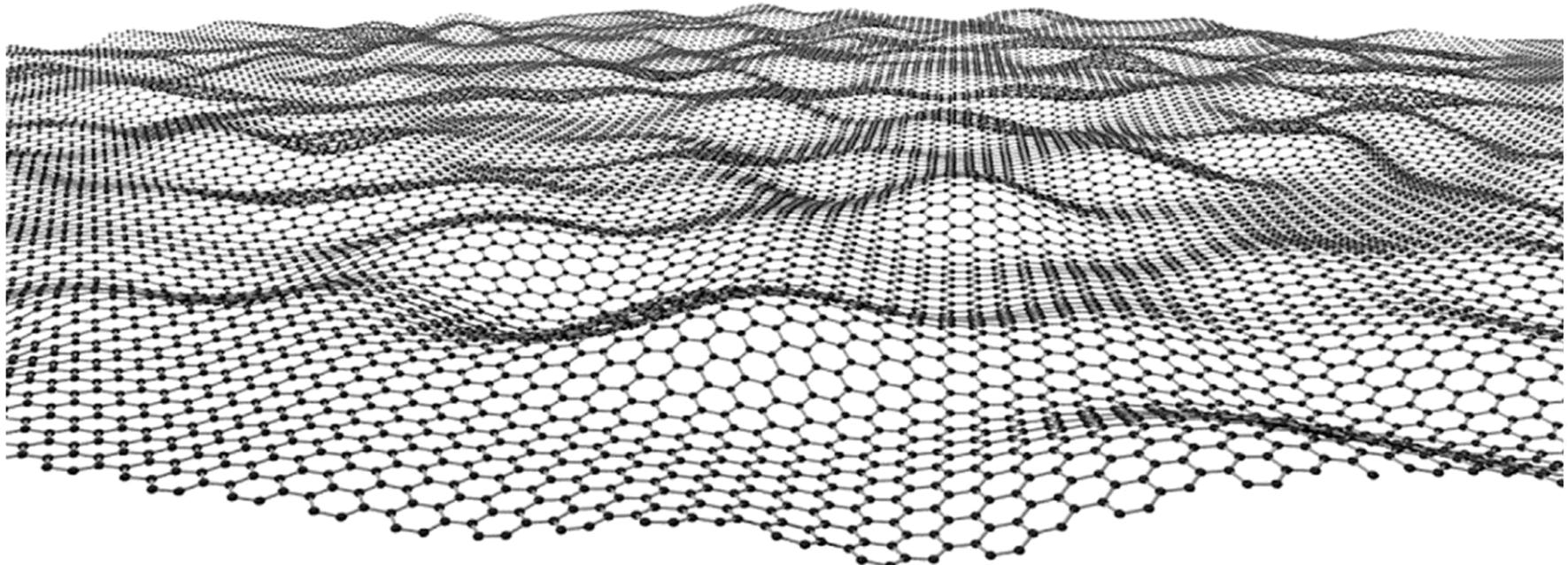
## Graphen:

- ⇒ 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

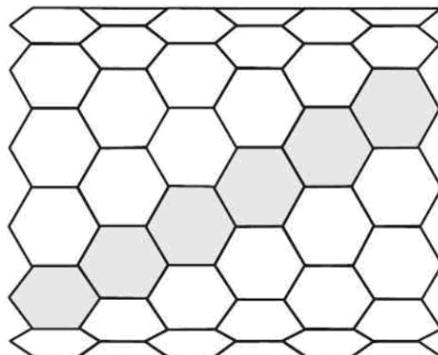
Konstantin  
Novoselov



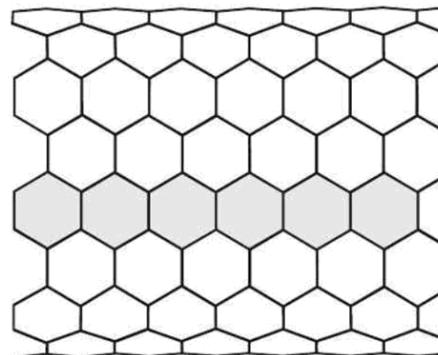
# Allotrope Formen des Kohlenstoffs

## Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes):

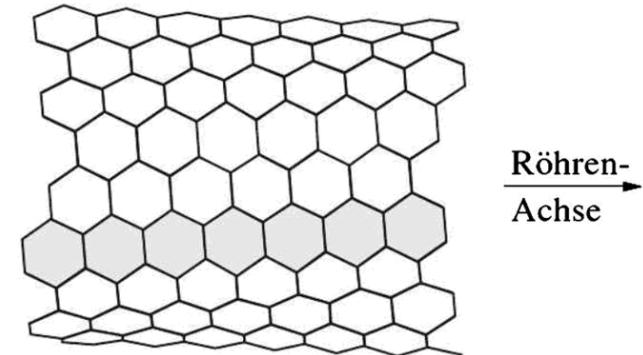
- ⇒ Röhren aus **gekrümmten Graphitschichten**; können **ein-** oder **mehrwandig** sein; bestehen aus allseitig aneinander kondensierten **sechsgliedrigen Ringen**.
- ⇒ Können an den **Enden offen** oder **geschlossen** sein; **Innenraum** kann leer oder gefüllt sein.
- ⇒ Bei **mehrwandigen** Röhren: 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<sub>2</sub>-Unterschluß 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 zersetzbaren wasserlöslichen Stoffen, z. B. ZnCl<sub>2</sub>.
- ⇒ 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.**

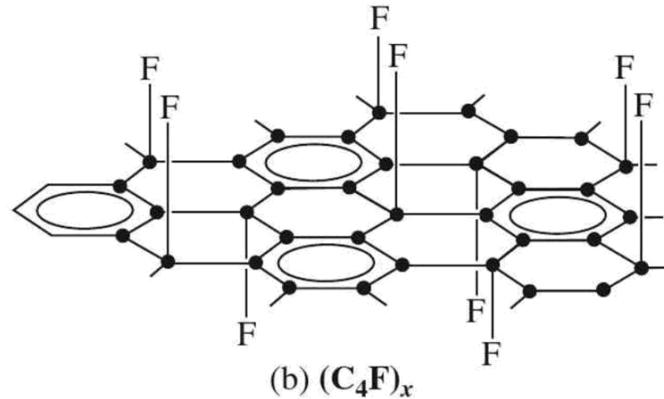
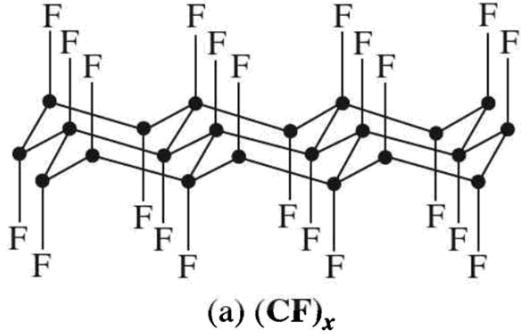
**Absorption: Aufnahme und Durchtritt durch eine Phasengrenzfläche.**

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

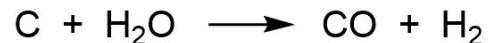
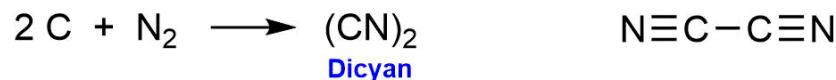
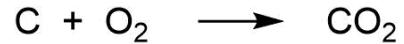
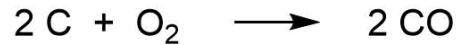
# Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs

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:



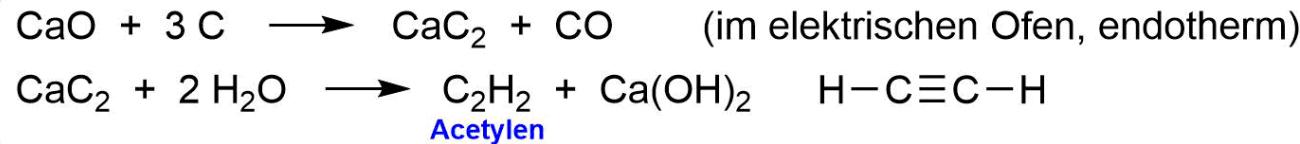
# Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs

## Carbide:

- ⇒ Unter **Carbiden** versteht man **Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen oder Nichtmetallen geringerer Elektronegativität**.
- ⇒ **Salzartige Carbide**: enthalten **Kohlenstoff-Anionen** ⇒  $C^{4-}$  (Methanide),  $C_2^{2-}$  (Acetylde),  $C_3^{4-}$  (Allenide).
- ⇒ Die **Methanide** ergeben bei der **Hydrolyse Methan**, z. B.:



- ⇒ **Calciumcarbid  $CaC_2$**  technisch wichtig als **Acetylenquelle**:



- ⇒ Enthält das **Acetylidanion  $C\equiv C^-$** , **isoelektronisch** zu  $N\equiv N^-$ .
- ⇒ **Kovalente Carbide**: **ähnliche Elektronegativität** beider Bindungspartner; **hydrolysestabil**; z. B. Siliziumcarbid **SiC**, Borcarbide  $B_{12}C_3$ ,  $B_{13}C_2$ ,  $B_{24}C$ .
- ⇒ **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**.

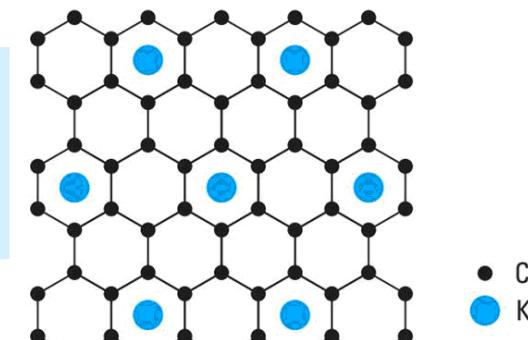
# Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs

## Graphit-Intercalationsverbindungen:

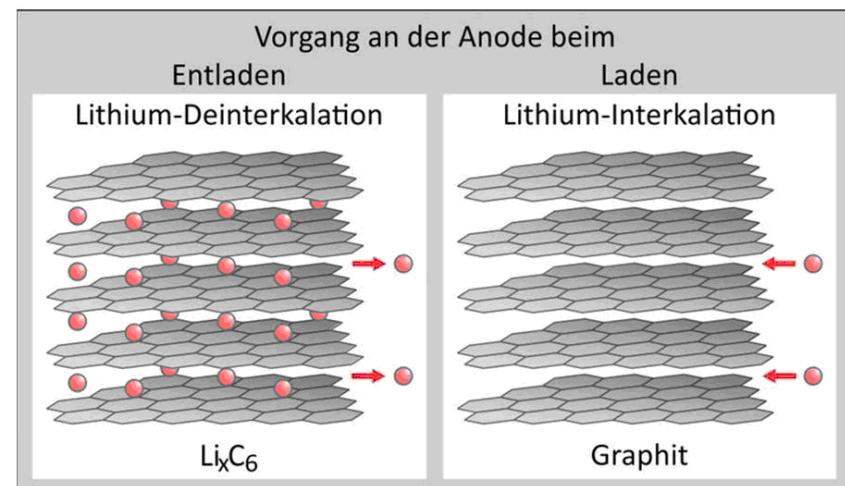
- ⇒ Zwischen den Schichten im Graphit-Gitter können Atome oder Verbindungen (z. T. reversibel) eingelagert werden, dabei vergrößert sich der Schichtabstand.
- ⇒ Eingelagerte Elektronendonatoren geben Elektronen an das Graphitgitter ab; eingelagerte Elektronenakzeptoren nehmen Elektronen aus dem Gitter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

Beispiel: Kalium

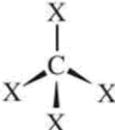
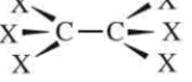
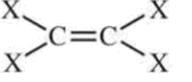
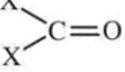
Zusammensetzung	C <sub>8</sub> K	C <sub>24</sub> K	C <sub>36</sub> K	C <sub>48</sub> K	C <sub>60</sub> K
Farbe	bronzefarben	stahlblau	dunkelblau	schwarz	schwarz
Stufe	1	2	3	4	5



- ⇒ Die K-Atome geben ihr Valenzelektron an das Leitungsband des Graphits ab ⇒ Bildung ionischer Strukturen, z. B. C<sub>8</sub>K<sup>+</sup> ⇒ Graphitkalium ist ein elektrischer Leiter.
- ⇒ Wichtig bei Lithiumionenakkus: dort wird Lithium beim Laden des Akkus in Graphit intercaliert, beim Entladen deintercaliert.



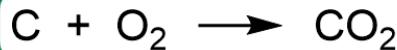
# Halogenverbindungen des Kohlenstoffs

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
<b>CX<sub>4</sub><sup>a), b)</sup></b> <b>Tetrahalogenide (T<sub>d</sub>)</b> 	<b>CF<sub>4</sub> inertes Gas</b> Farbloses Gas Smp. – 183.5, Sdp. – 128.5 °C $\varrho = 1.96 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.) $\Delta H_f = 679.9 \text{ kJ}$	<b>toxisch und krebserregend</b> <b>CCl<sub>4</sub></b> Farblose Flüssigkeit Smp. – 22.9, Sdp. 76.6 °C $\varrho = 1.594 \text{ g cm}^{-3}$ $\Delta H_f = 106.7 \text{ kJ}$ (g)	<b>CBr<sub>4</sub></b> Blassgelbe Kristalle Smp. 90.1, Sdp. 189.5 °C $\varrho = 2.961 \text{ g cm}^{-3}$ (100 °) $\Delta H_f = 139.3 \text{ kJ}$ (fl)	<b>Cl<sub>4</sub></b> Hellrote Kristalle Smp. 171, Sblp. 130 °C/Zers. $\varrho = 4.32 \text{ g cm}^{-3}$ $\Delta H_f = 160 \text{ kJ}$ (fl)
<b>C<sub>2</sub>X<sub>6</sub><sup>c)</sup></b> <b>„Trihalogenide“ (D<sub>3d</sub>)</b> 	<b>C<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>d)</sup></b> Farbloses Gas Smp. – 106.3, Sdp. – 79 °C $\varrho = 1.590 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.)	<b>C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub></b> Farblose Kristalle Smp. 187, Sblp. 186 °C $\varrho = 2.091 \text{ g cm}^{-3}$	<b>C<sub>2</sub>Br<sub>6</sub></b> Gelbe Kristalle Sblp. 200 °C/Zers. $\varrho = 2.823 \text{ g cm}^{-3}$	–
<b>C<sub>2</sub>X<sub>4</sub></b> <b>„Dihalogenide“ (D<sub>2h</sub>)</b> 	<b>C<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>d)</sup> zu Teflon polymerisiert</b> Farbloses Gas Smp. – 142.5, Sdp. – 76.3 °C $\varrho = 1.519 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.)	<b>C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></b> Farblose Flüssigkeit Smp. – 19, Sdp. 121.1 °C $\varrho = 1.6227 \text{ g cm}^{-3}$ (Sdp.)	<b>C<sub>2</sub>Br<sub>4</sub></b> Blassgelbe Kristalle Smp. 56.5, Sdp. 227 °C	<b>C<sub>2</sub>I<sub>4</sub></b> Gelbe Prismen Smp. 192 °C $\varrho = 2.983 \text{ g cm}^{-3}$
<b>C<sub>2</sub>X<sub>2</sub><sup>e)</sup></b> <b>„Monohalogenide“ (D<sub>∞h</sub>)</b> $X-C\equiv C-X$	<b>C<sub>2</sub>F<sub>2</sub></b> – –	<b>C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> Farbloses Gas Smp. – 66 °C	<b>C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub></b> Gelbes Gas Smp. – 25 °C	<b>C<sub>2</sub>I<sub>2</sub><sup>f)</sup></b> Festsubstanz Smp. 82 °C
<b>COX<sub>2</sub><sup>g)</sup></b> <b>Dihalogenidoxide (C<sub>2v</sub>)</b> 	<b>COF<sub>2</sub></b> Farbloses Gas Smp. – 114, Sdp. – 83.1 °C $\varrho = 1.139$ (– 144 °)	<b>COCl<sub>2</sub> Phosgen</b> Farbloses Gas Smp. – 127.8, Sdp. 7.6 °C $\varrho = 1.392 \text{ g cm}^{-3}$	<b>COBr<sub>2</sub></b> Farblose Flüssigkeit Smp. – 80 °C, Sdp. 64.5 °C $\varrho = 2.52 \text{ g cm}^{-3}$	–

# 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**:



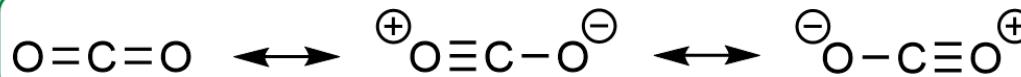
⇒ Im Labor aus **Carbonaten** durch Einwirkung von **Säuren**, z. B. im Kipp'schen Apparat.



**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>.

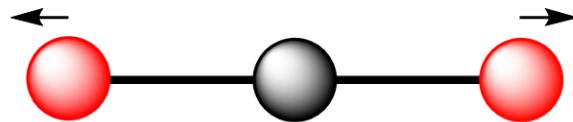


**Verwendung:** festes CO<sub>2</sub> (**Trockeneis**) als **Kühlmittel** im Gemisch mit Aceton, überkritisches CO<sub>2</sub> als **Extraktionsmittel** (Entkoffeinierung von Kaffee), **Getränkeindustrie**.

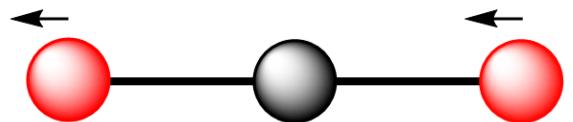
# Oxide des Kohlenstoffs – CO<sub>2</sub>

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

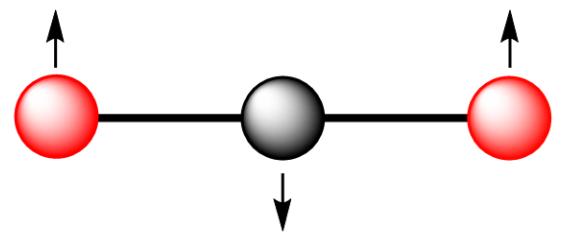
**Auswahlregel:** während der Schwingung muss sich das **Dipolmoment ändern**.



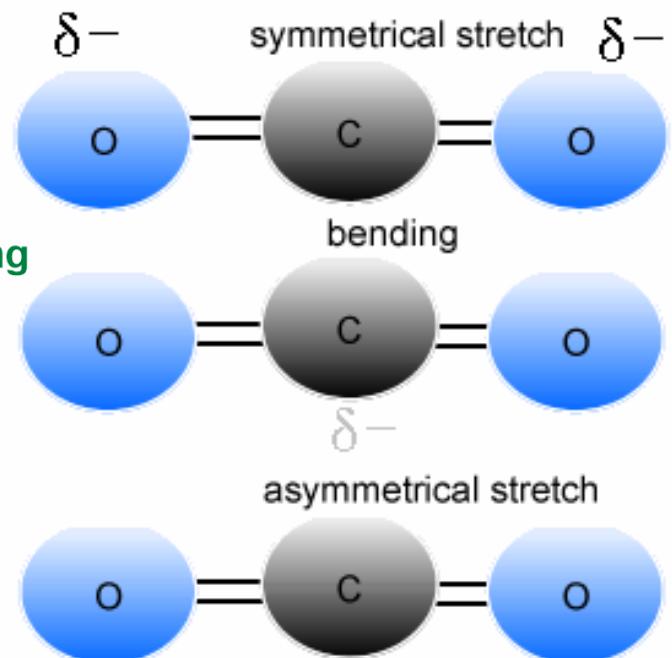
**symmetrische Stretschwiegung**  
IR inaktiv



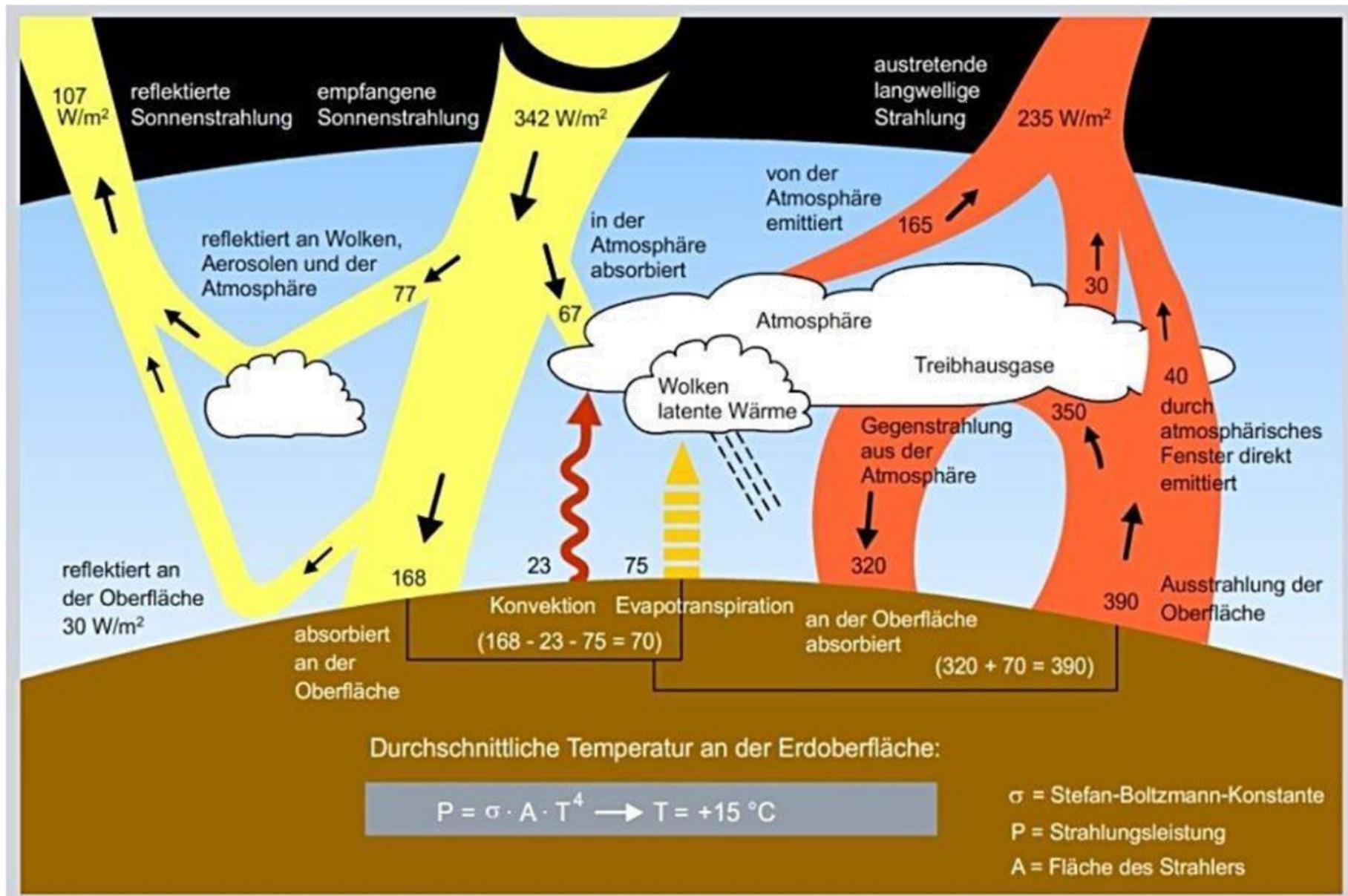
**asymmetrische Stretschwiegung**  
IR aktiv, 2450 cm<sup>-1</sup>



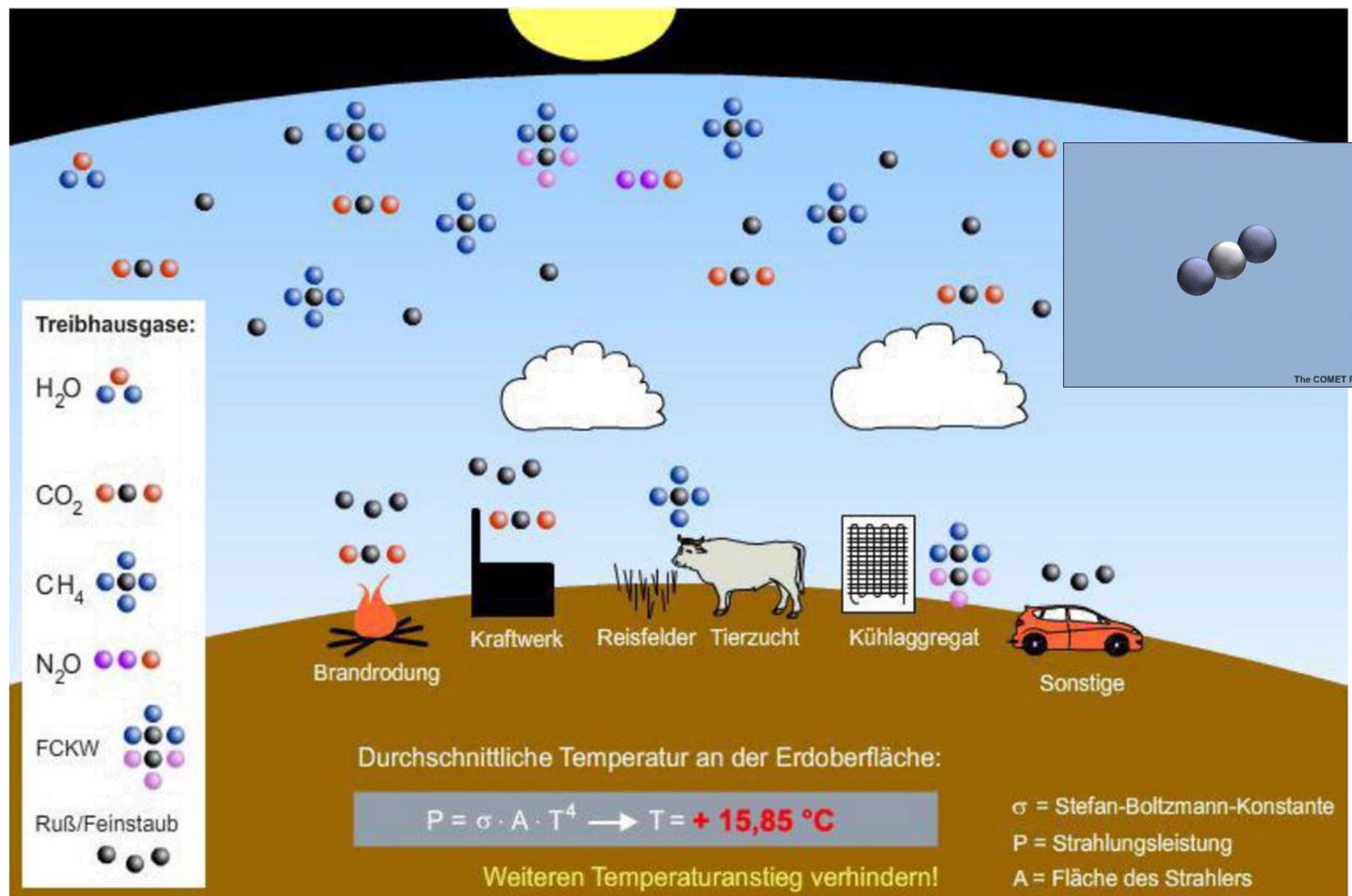
**Deformationsschwingung**  
IR aktiv, 667 cm<sup>-1</sup>



# Strahlungsbilanz und Temperatur



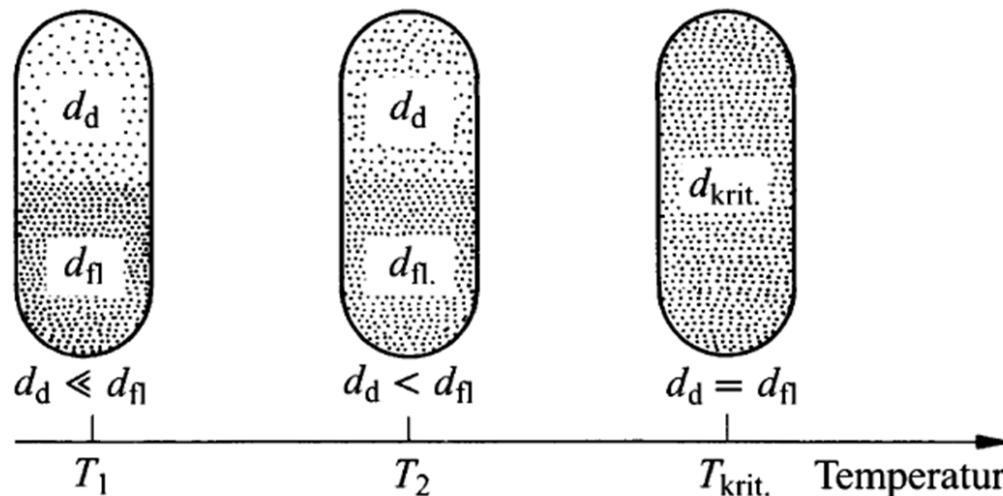
# Treibhausgase und Temperaturanstieg



# 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 **erwärmst**;  $T_2 > T_1$ ; 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**:



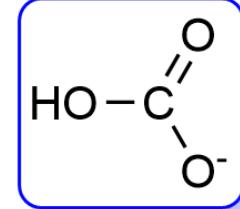
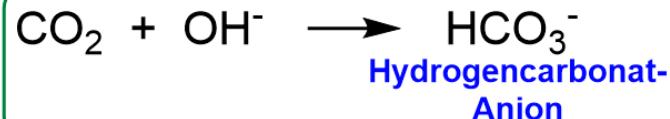
⇒ **Sehr schwaches Oxidationsmittel**; reagiert nur mit sehr starken Reduktionsmitteln:



⇒ Reduktion durch **Kohlenstoff**:

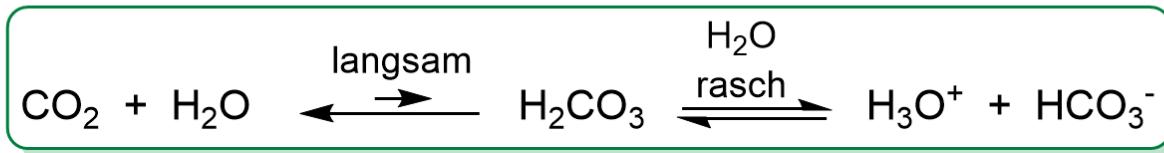


⇒ CO<sub>2</sub> ist eine **Lewis-Säure** und reagiert mit Lewis-Basen, z. B. **mit OH<sup>-</sup>**:



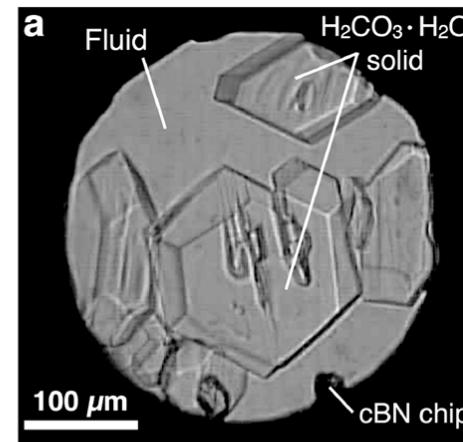
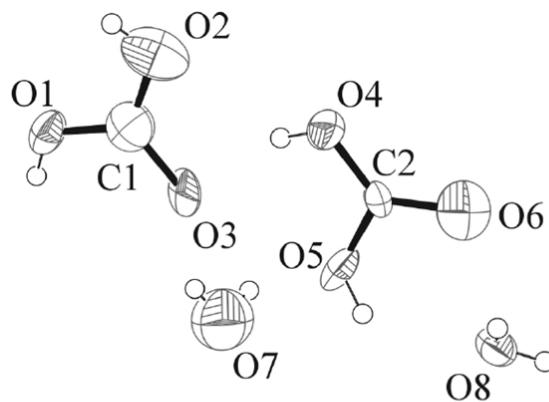
# Die Kohlensäure

⇒ CO<sub>2</sub> ist das **Anhydrid der Kohlensäure H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**. Allerdings liegt nach Einleiten in Wasser das meiste **CO<sub>2</sub> gelöst** vor und nur ein sehr kleiner Teil reagiert zu Kohlensäure:

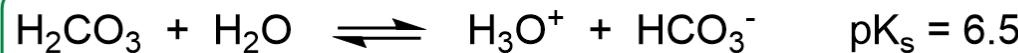


⇒ Freie H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist bei **Raumtemperatur nicht stabil**.

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



⇒ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist eine **sehr schwache Säure**:



⇒ **Carbonatpuffer: 1:1** Gemisch aus HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; puffert bei pH ~ 10.

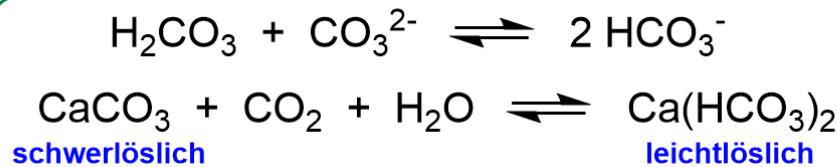
⇒ Auch eine Lösung von CO<sub>2</sub> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> hat Puffereigenschaften bei **pH ~ 6.4**.

# 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**).

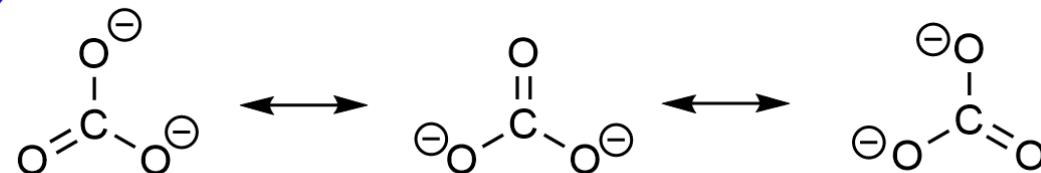
⇒ **Schwerlösliche** Metallcarbonate **lösen sich in Wasser** in Gegenwart von  **$\text{CO}_2$** ; **Verwitterung** von **Kalkstein** in der Natur:



⇒  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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.



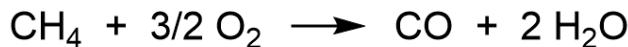
# Oxide des Kohlenstoffs – CO

## Kohlenstoffmonoxid CO:

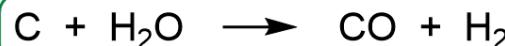
- ⇒ Durch **unvollständige Verbrennung** von **Kohlenstoff** oder von **kohlenstoffhaltigen Verbindungen**:



- ⇒ 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.

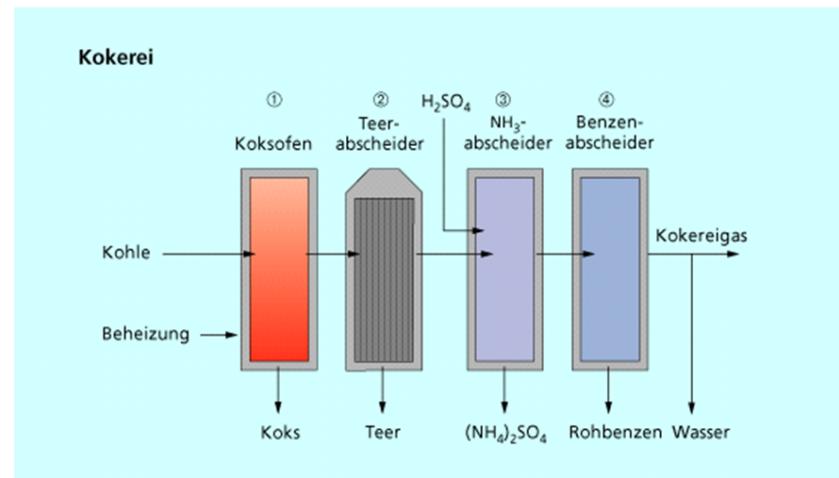


- ⇒ Aus **Kohlenstoff** und **Wasser** bei **hohen Temperaturen** (Wassergas, Synthesegas):



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

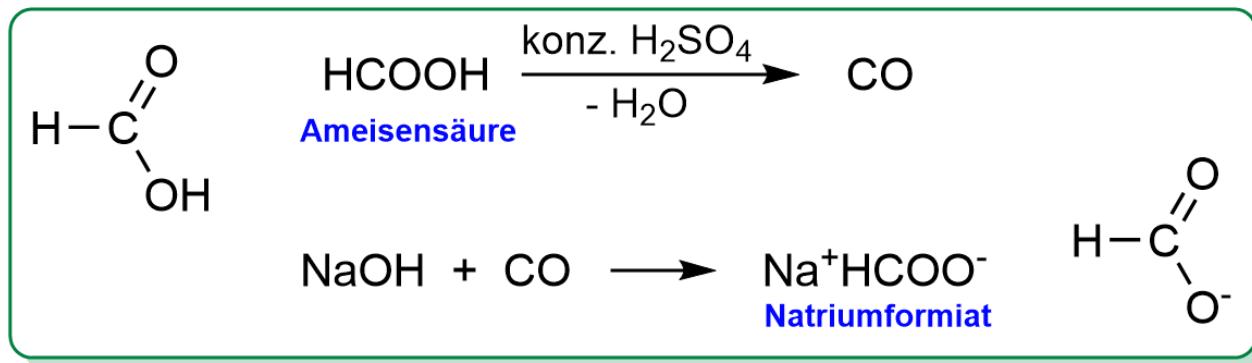
- **Kohleentgasung**: dient zur Herstellung von **Koks (Verkokung)**. Kohle wird unter **Luftausschluss** auf **1400 °C** erhitzt



# 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

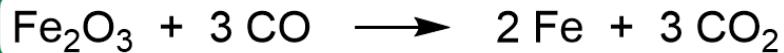


- ⇒ **Eigenschaften:** **farbloses, geruchloses, giftiges Gas**; Hämoglobin bindet CO **stärker** als  $\text{O}_2$ .
- ⇒ **CO-Vergiftung** häufig durch **schlecht wirkende Öfen**; enthalten in **Auspuffgasen**, im **Leuchtgas** (heute wird Methan verwendet), im **Zigarettenrauch** (~ 15 mg CO pro Zigarette).

# Oxide des Kohlenstoffs – CO

## Chemische Eigenschaften:

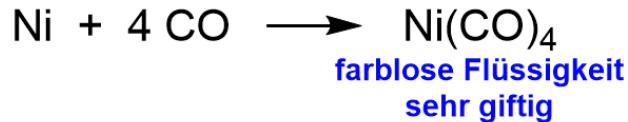
⇒ Kohlenmonoxid ist ein Reduktionsmittel; Reduktion von Metalloxiden; technisch wichtig die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu Eisen im Hochofenprozess:



⇒ 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.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ :



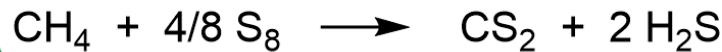
⇒  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ist ein Beispiel für eine metallorganische Verbindung (Verbindung mit Metall-Kohlenstoff Bindung).

⇒ Weitere Beispiele:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , beide sehr flüchtig.

# Kohlenstoffulfide

## Kohlenstoffdisulfid $\text{CS}_2$ :

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

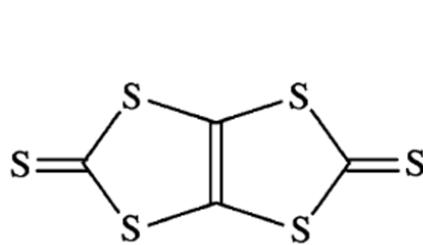


⇒ Leicht bewegliche, **leicht entzündliche**, **leicht flüchtige** und **sehr giftige** Flüssigkeit; charakteristischer **unangenehmer** Geruch.

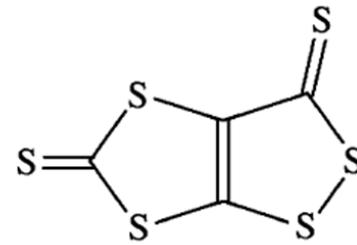
⇒ An **Luft verbrennt**  $\text{CS}_2$  unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$ :



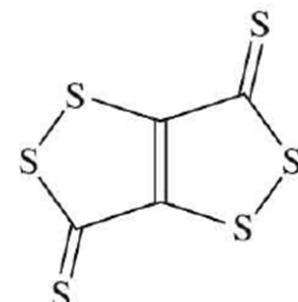
⇒ **Verwendung:** Lösungs- und Extraktionsmittel; Vulkanisieren von Kautschuck; Gewinnung von  $\text{CCl}_4$ ; Herstellung von **Cellophan**.



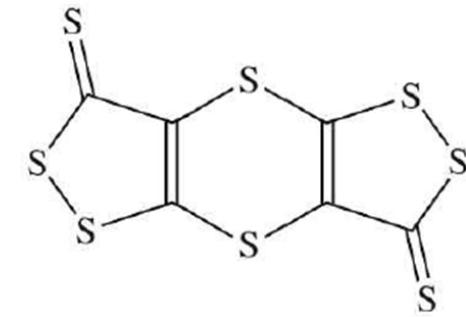
(d)  $\text{C}_4\text{S}_6$  ( $\text{D}_{2\text{h}}$ )



(e)  $\text{C}_4\text{S}_6$  ( $\text{C}_1$ )



(f)  $\text{C}_4\text{S}_6$  ( $\text{C}_{2\text{h}}$ )



(g)  $\text{C}_6\text{S}_8$  ( $\text{C}_{2\text{h}}$ )