

4. Kohlenstoffgruppe

Gliederung

- 4.1 Vorkommen
- 4.2 Gruppeneigenschaften
- 4.3 Allotrope Kohlenstoff-Modifikationen
- 4.4 Darstellung und chemisches Verhalten
- 4.5 Technische Verwendung
- 4.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen
- 4.7 Der Treibhauseffekt
- 4.8 Siliciumverbindungen
- 4.9 Siliciumdioxid SiO_2
- 4.10 Silicate und Alumosilicate
- 4.11 Gläser
- 4.12 Keramische Werkstoffe
- 4.13 Silicone
- 4.14 Siliciumnitrid und Nitridosilicate
- 4.15 Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen
- 4.16 Biologische Aspekte

*Gruppe
14 bzw. IVA*

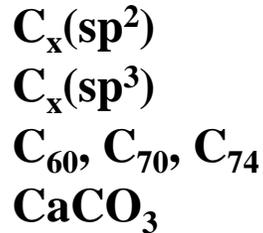
6 C	<i>prähistor.</i>
14 Si	<i>1824</i>
32 Ge	<i>1886</i>
50 Sn	<i>Antike</i>
82 Pb	<i>Antike</i>
114 Fl	<i>1998</i>

„Tetrel“

4.1 Vorkommen

Kohlenstoff kommt auch gediegen als Diamant und Graphit, während Si, Ge, Sn und Pb fast ausschließlich in oxidischen und sulfidischen Erzen vorkommen (selten elementar)

Kohlenstoff (carbon)



Graphit
Diamant
Fullerene (in Ruß)
Kalk, Marmor, Kreide



Silicium (silex)

lat.: Kieselstein



Quarz



Germanium (germania)

lat.: Deutschland

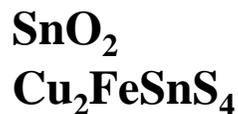


Argyrodit
Germanit



Zinn (stannin)

lat.: Zinnkies



Zinnstein
Zinnkies



Blei (plumbum)

lat.: Blei



Bleiglanz
Weißbleierz

4.2 Gruppeneigenschaften

Während Diamant noch typische Eigenschaften eines reines Nichtmetalls zeigt, ist Blei rein metallisch

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ordnungszahl	6	14	32	50	82
Elektronen- konfiguration	[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
Elektronegativität	2,5	1,7	2,0	1,7	1,6
Ionisierungsenergie [eV]	11,3	8,1	7,9	7,3	7,4
E_{Bindungsenth. X-X} [kJ/mol]	330	225			
E_{Bindungsenth. X-O} [kJ/mol]	358	465			
E_{Bindungsenth. X-H} [kJ/mol]	416	322			
Oxidationsstufen	+2,+ 4, -4		+2,+ 4		

Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Stabilität der Oxidationszahl +4 ab und die der Oxidationsstufe +2 zu ⇒ Zunahme der Oxidationskraft der vierwertigen Oxidationsstufe

CO ist ein Reduktionsmittel

CO₂ ist stabil

PbO₂ ist ein Oxidationsmittel

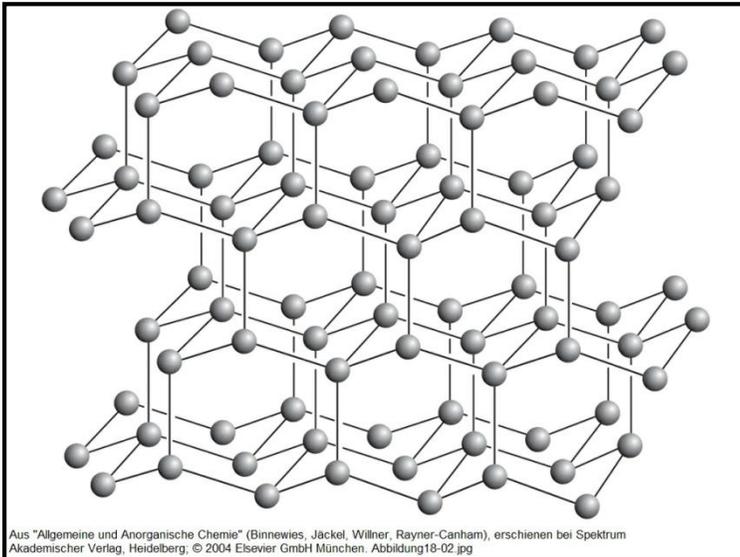
PbO ist stabil

4.3 Allotrope Kohlenstoff-Modifikationen

Diamant

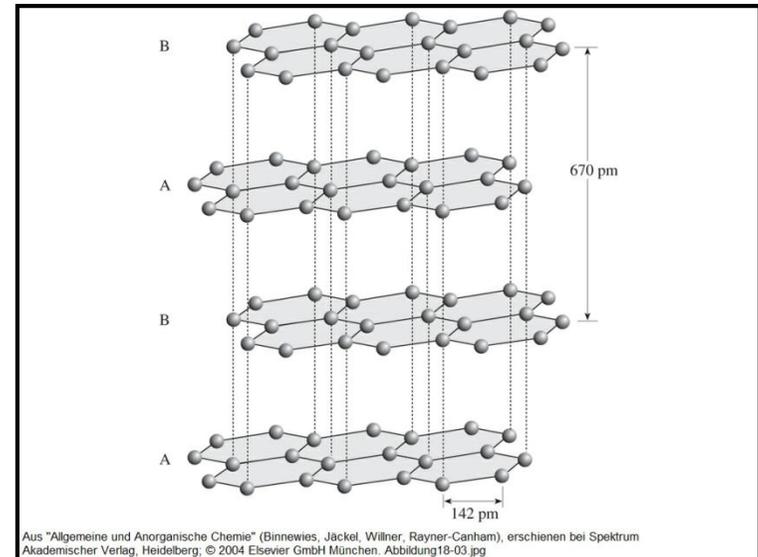
- kristallisiert kubisch (Zinkblende-Typ)
- sp^3 -Hybridisierung, CN = 4
- $d_{C-C} = 155 \text{ pm}$
- große Bandlücke $E_g = 5,49 \text{ eV}$, Isolator
- härtestes Material überhaupt
- Dichte = $3,51 \text{ g/cm}^3$
- hohe Wärmeleitfähigkeit $\sim 2,0 \cdot 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Weltjahresproduktion 2020 ~ 10 t natürlicher und 3000 t künstlicher Diamant (US Geol. Survey)



Graphit

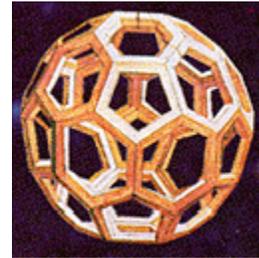
- kristallisiert hexagonal
- sp^2 -Hybridisierung, CN = 3
- $d_{C-C} = 141 \text{ pm}$, $d_{\text{Schicht}} = 335 \text{ pm}$
- geringe Bandlücke, elektrischer Leiter
- leichte Spaltbarkeit
- Dichte = $2,26 \text{ g/cm}^3$
- gute Wärmeleitfähigkeit



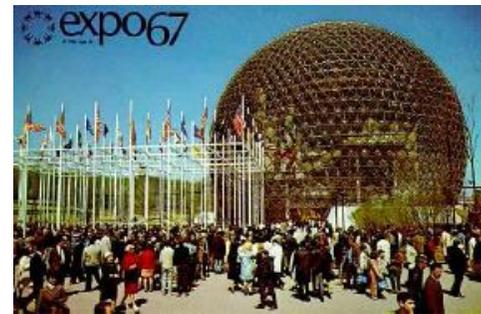
4.3 Allotrope Kohlenstoff-Modifikationen

Fullerene

Leonardo da Vinci (1452 -1519) konstruierte als Erster gekappte Ikosaeder mit 60 Ecken



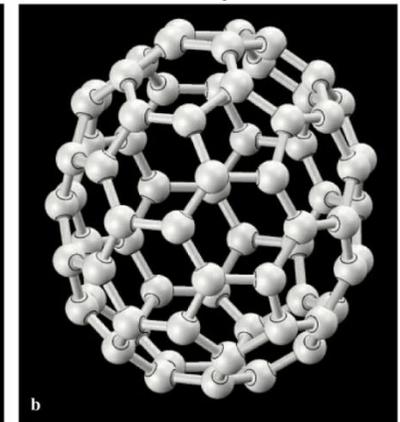
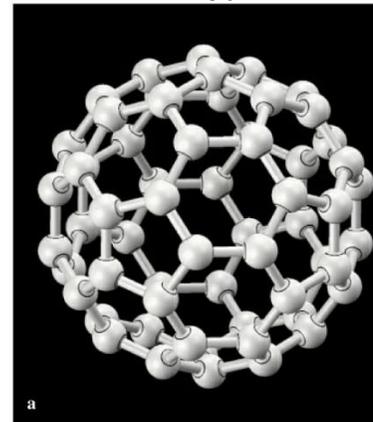
Richard Fuller Buckminster patentierte 1954 den geodätischen Dom als Dachkonstruktion



Der sogenannte Eurofussball besteht aus 20 weißen Sechsecken und 12 schwarzen Fünfecken

C_{60}

C_{70}



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung18-04.jpg

Zeittafel Fullerene

- 1966 Postulat der Kohlenstoff-Hohlkugeln
- 1970 Theoretische Voraussage der C_{60} Moleküle
- 1985 Nachweis von C_{60} durch Laserbestrahlung von Graphit im He-Strom bei 2500 °C
- 1990 Synthese präparativer Mengen von C_{60} und C_{70}
- 1996 Chemie-Nobelpreis für die Entdeckung

4.4 Darstellung und chemisches Verhalten

Technische Methoden zur Darstellung und Verhalten gegenüber Säuren und Basen

Kohlenstoff (Diamant)

- Hochdrucksynthese: 50 - 100 kbar, 1500 - 1800 °C, Fe/Co/Ni-Katalys.
- Diamant und Graphit werden von nicht-oxidierenden Säuren und Basen nicht angegriffen



Silicium (Diamantstruktur)

Synthese:

1. Elektrothermische Reduktion: $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$ bei 2000 °C
2. Destillative Reinigung: $\text{Si} + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3 \text{HCl}$
3. Zonenschmelzverfahren **Vom Quarz zum hochreinem Silicium (→ Vorträge)**

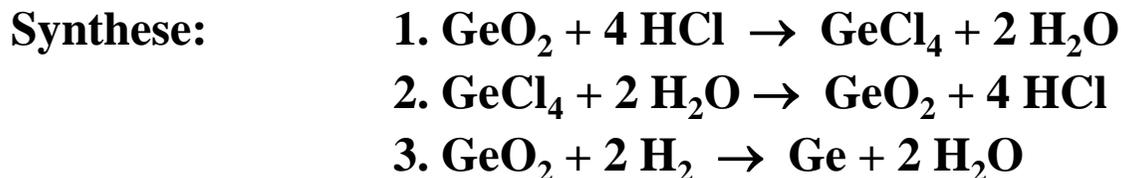
Eigenschaften

- $\text{Si} + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2$
- Reagiert nicht mit Säuren (trotz des negativen Standardpotentials) \Rightarrow Passivierung

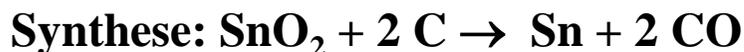
4.4 Darstellung und chemisches Verhalten

Technische Methoden zur Darstellung und Verhalten gegenüber Säuren und Basen

Germanium (Diamantstruktur)



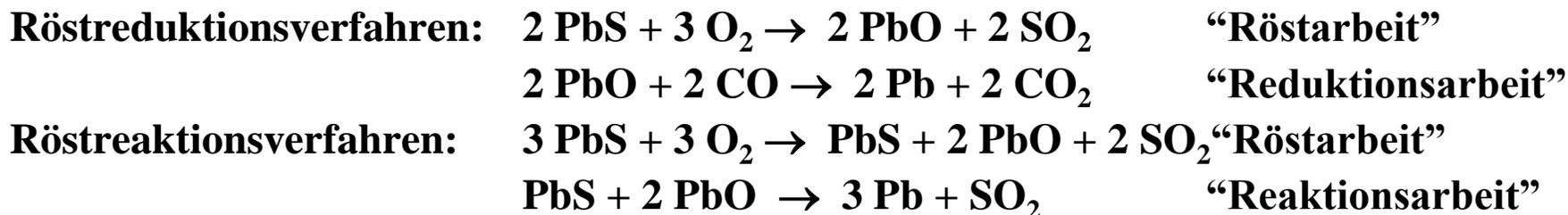
Zinn (graue α -Modifikation hat Diamantstruktur)



Eigenschaften: wird von starken Säuren und Basen angegriffen

- $\text{Sn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$
- $\text{Sn} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2 \text{H}_2$

Blei (kubisch-dichteste Packung)



4.5 Technische Verwendung

Kohlenstoff

- C_{sp^3} **Diamant: Schneidewerkzeuge, Schmucksteine, Achslager**
- C_{sp^2} **Graphit: Schmierstoffe, Elektrodenmaterial, Bleistifte**

Silicium, Germanium

- **Si: Halbleiter, Solarzellen, Photodioden, Si-Chemie (Silikone)**
- **Ge: Halbleiter, IR-Detektoren, Leuchtstoffe ($Mg_2Ge_2O_{11}F_2:Mn^{4+}$), Glasfasern
Szintillatoren ($Bi_4Ge_3O_{12}$)**

Zinn, Blei

- **Sn: Weißblech, Tischgeschirr (historisch), Weichlot (40 – 70% Sn, 60 – 30% Pb)**
- **Pb: Bleirohre, Bleilettern, Munition, Kraftstoffzusatz, Rostschutzfarbe
(Mennige Pb_3O_4), PVC-Stabilisatoren**

Bleiakkumulatoren



Anforderung: 400 – 450 A über 30 s!

4.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen

Carbide sind Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und Halbmetallen, in denen Kohlenstoff der elektronegativere Partner ist

Kovalente Carbide

Siliciumcarbid: $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{CO}$ bei $2200 \text{ }^\circ\text{C}$

Borcarbide: B_4C , B_{13}C_2

Salzartige Carbide

Acetylide: $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H-C}\equiv\text{C-H}$

Methanide: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{CH}_4$

Allenide: $\text{Li}_4\text{C}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{LiOH} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

Metallische Carbide

Einlagerungsverbindungen, bei denen Kohlenstoffatome in die Kristallstruktur des Metalls eingelagert sind:

- **Wolframcarbid WC \Rightarrow Schneidwerkzeuge**
- **Eisencarbid (Cementit) $\text{Fe}_3\text{C} \Rightarrow$ Mikrokristalle in Stahl**



Grubenlampe (Wikipedia)

$\text{CaO} + 3 \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$

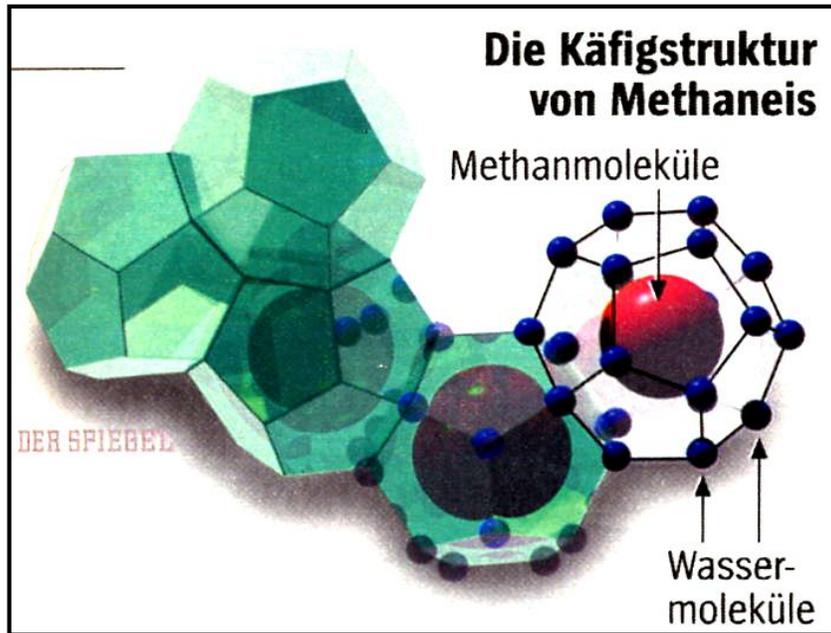
$\downarrow \text{N}_2$
 $\cdot\text{N}=\text{C}=\text{N}\cdot$ $\text{CaCN}_2 + \text{C}$
(Kalkstickstoff)

$\downarrow 3 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CaCO}_3 + 2 \text{NH}_3$

4.6 Exkurs: Methanhydrat

CH₄ bildet mit H₂O unter hohem Druck bei 0 – 5 °C sogenannte Clathrate, bei denen Methan- von Wassermolekülen eingeschlossen ist (Einschlussverbindungen)

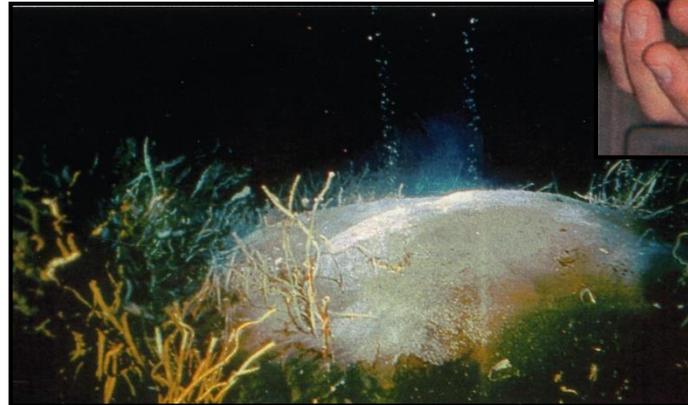
⇒ ca. 10 – 15 Trillionen Tonnen Methan lagern in dieser Form im Permafrostboden und in der Tiefsee (mehr Kohlenstoff als in allen fossilen Brennstofflagerstätten)



brennender Methaneisklumpen



Methaneis am Meeresgrund



4.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen

Halogen- und Schwefelverbindungen

Verbindung	CF ₄	CCl ₄	CBr ₄	Cl ₄	COF ₂	COCl ₂	COBr ₂
T _m [°C]	-187	-23	90	171(Zer.)	-114	-128	
T _b [°C]	-128	77	190	-	-83	8	65
Hydrolyse zu CO ₂ und	“stabil”	HCl	HBr	HI	HF	HCl	HBr

- COCl₂ (Phosgen) wurde als Kampfgas im 1. Weltkrieg eingesetzt und ist Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Chemikalien: Säureamide, Isocyanate, ...
- Halogenierte Kohlenwasserstoffe reagieren mit Alkalimetallen explosiv!

Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff)

Darstellung:

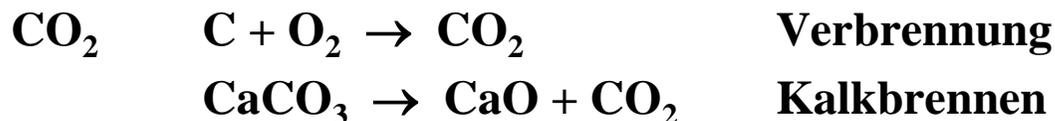
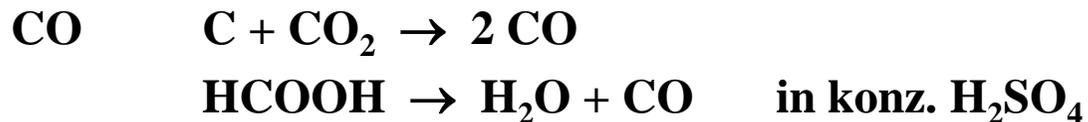


Eigenschaften:

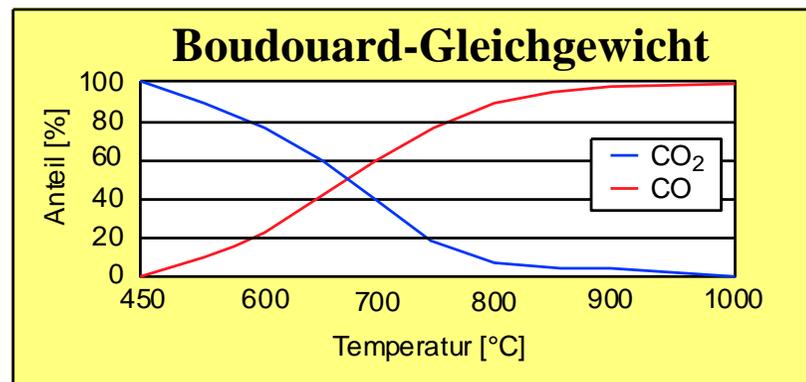
- Gutes farbloses Lösungsmittel für Fette, Öle, Schwefel und Phosphor, sehr giftig
- Oxidation: $\text{CS}_2\text{(g)} + 3 \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + 2 \text{ SO}_2\text{(g)}$
- Trithiocarbonatbildung: $3 \text{ CS}_2\text{(g)} + 6 \text{ NaOH(aq)} \rightarrow 2 \text{ Na}_2\text{CS}_3\text{(s)} + \text{ Na}_2\text{CO}_3\text{(s)} + 3 \text{ H}_2\text{O(l)}$

4.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen

Sauerstoffverbindungen



„Anhydrid der Malonsäure“ → polymerisiert bei Raumtemperatur



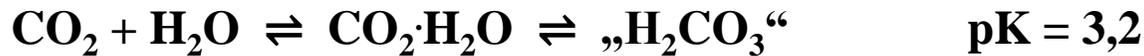
Oxid	T _m [°C]	T _b [°C]	ν [cm ⁻¹]	d _{C-C} [pm]	d _{C-O} [pm]
C≡O	-199	-192	2145	-	113
O=C=O	-	-78 (sublimiert)	1318, 2349	-	116
O=C=C=C=O	-111	7	2200, 2290	128	116

4.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen

Kohlendioxid, Kohlensäure, Carbonate und Hydrogencarbonate

CO₂ lässt sich leicht verflüssigen und sublimiert bei Normaldruck bei -78 °C

Bei RT und Normaldruck lösen sich 0,9 l CO₂ in 1 l H₂O:



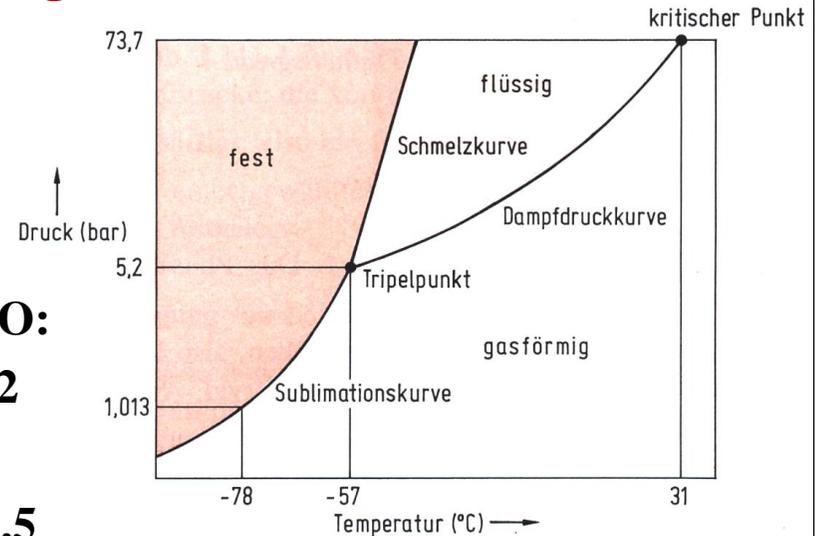
CO₂-Hydrat “Kohlensäure”



Hydrogencarbonate



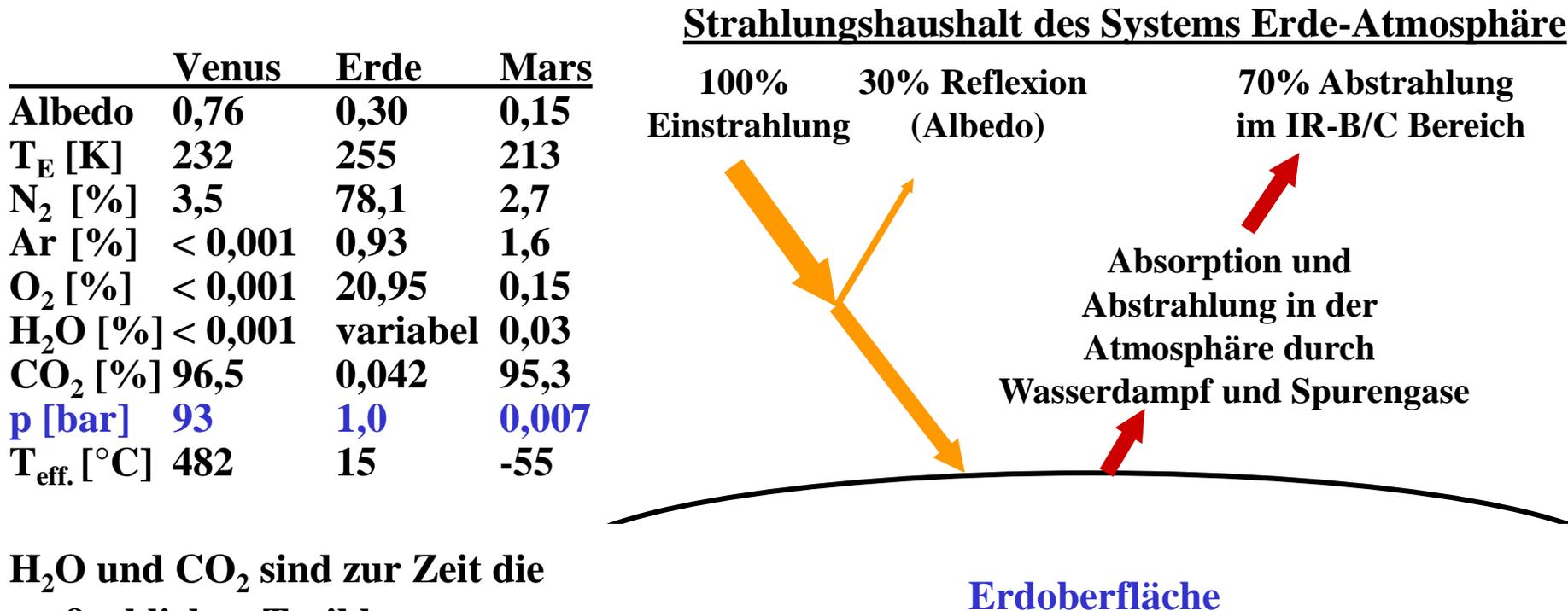
Carbonate



Carbonat	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
Mineralname	Magnesit	Calcit, Aragonit	Strontianit	Witherit
Zersetzung bei [°C]	540	908	1270	1420

4.7 Der Treibhauseffekt

Treibhauseffekt: Reabsorption der von schwarzen Körpern emittierten IR-Strahlung durch kleine mehratomige Moleküle (CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2O , O_3 , SF_6 , NF_3) in der Atmosphäre



H_2O und CO_2 sind zur Zeit die maßgeblichen Treibhausgase

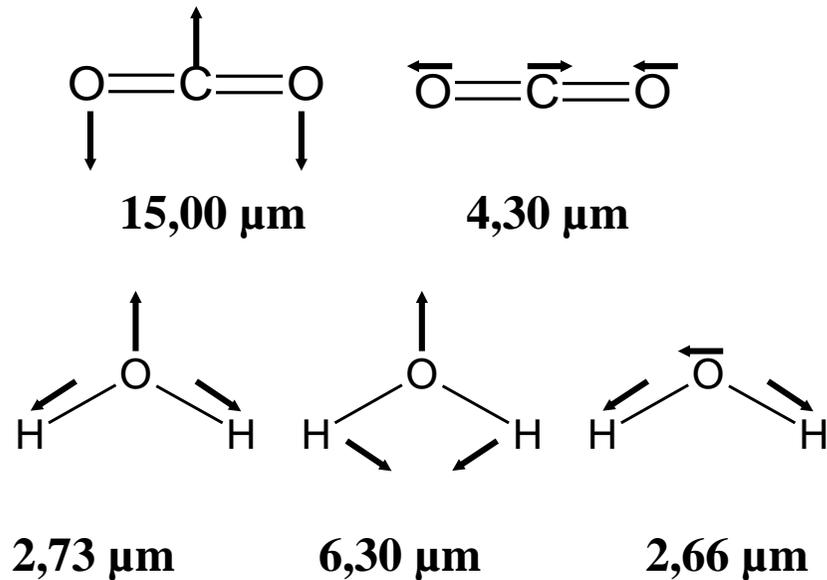
(CH_4 , O_3 , N_2O , CKWs, FCKWs, SF_6 , NF_3 , ~ 10% Anteil am Treibhauseffekt)

CO_2 wurde im Laufe der Erdgeschichte durch die Bildung von Carbonatsedimenten und fossiler Brennstoffe immer weiter aus der Erdatmosphäre entfernt → Carbonat-Silicatzyklus

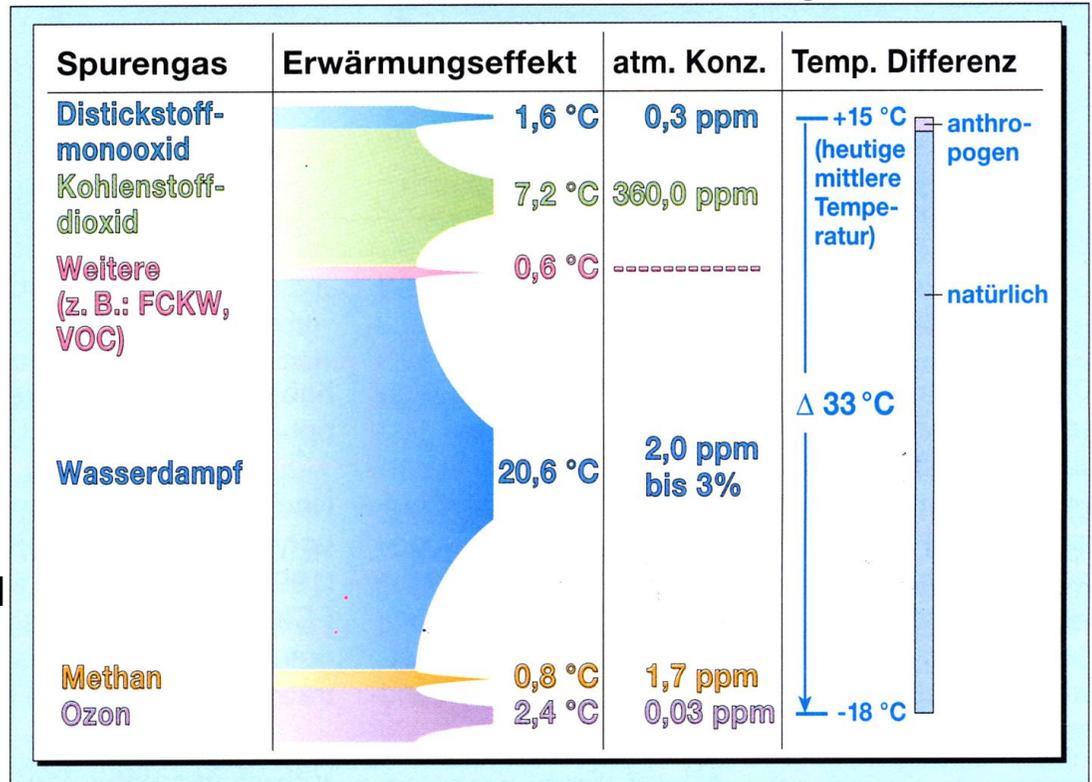
4.7 Der Treibhauseffekt

Durch den Treibhauseffekt liegt die mittlere Temperatur an der Erdoberfläche ca. **33 °C** über der Temperatur, welche dem Strahlungsgleichgewicht entspricht (**-18 °C**)

Lage der Absorptionsbanden
IR-aktiver Schwingungen für
CO₂ und H₂O



Temperaturwirksamkeit der wichtigsten
klimarelevanten Treibhausgase



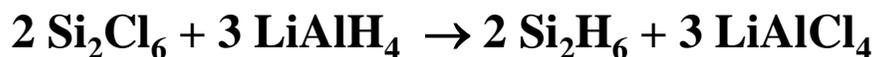
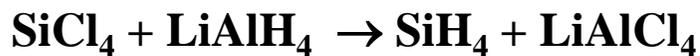
4.8 Siliciumverbindungen

Da die Bindungsenergie der Si/Si-Doppelbindung niedriger ist als die von zwei Si/Si-Einfachbindungen, lässt sich die Polymerisation der Silene nur durch sterische Hinderung vermeiden

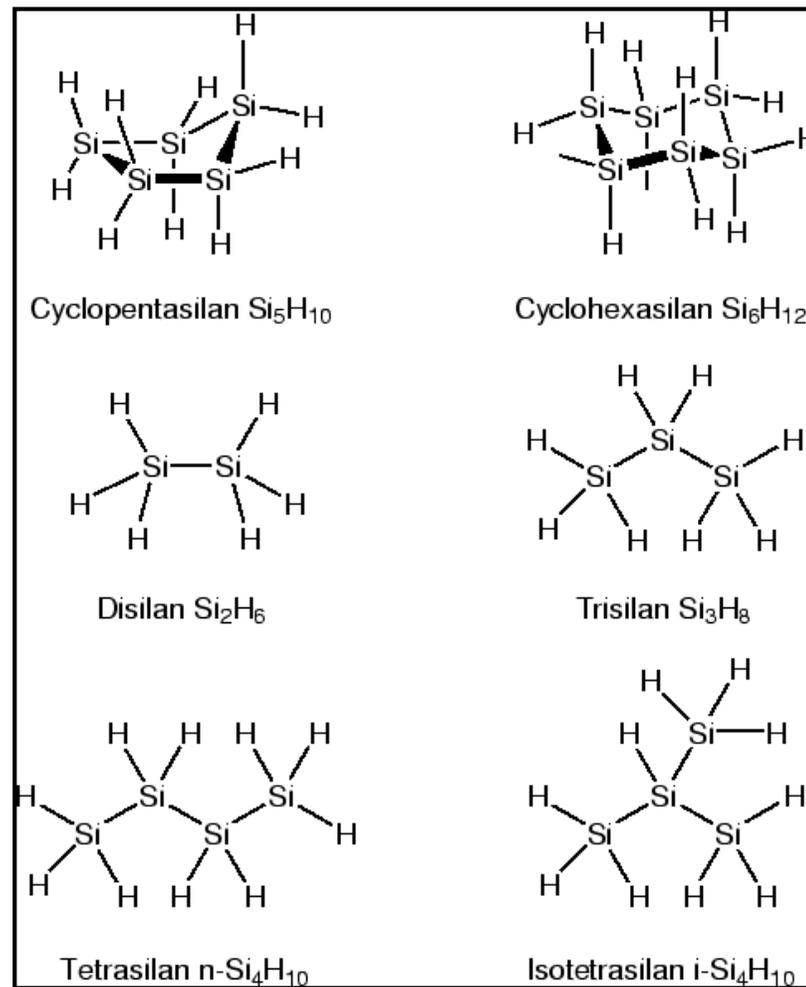
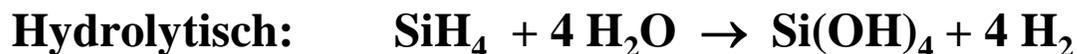
Si/H-Wasserstoffverbindungen: Silane (und Silene)

SiH_4	Monosilan
Si_2H_6	Disilan
Si_3H_8	Trisilan
Si_4H_{10}	Tetrasilan, Isotetrasilan
$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (n = 1-15)	Acyclische Silane
Si_nH_{2n} (n = 5, 6)	Cyclische Silane

Synthese



Zersetzung



4.8 Siliciumverbindungen

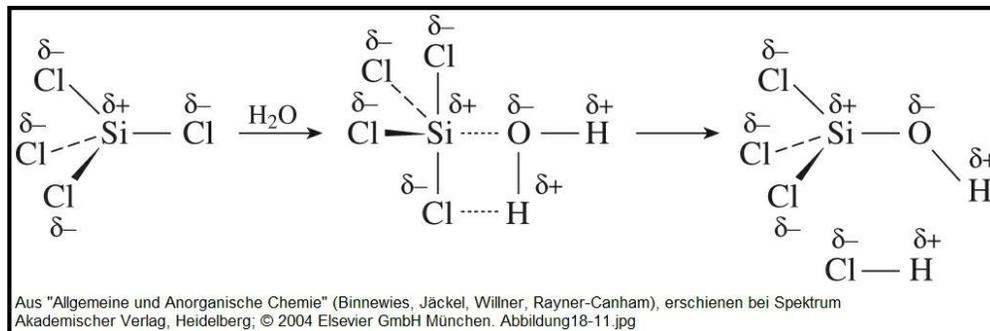
Halogen- und Schwefelverbindungen des Siliciums

Siliciumtetrahalogenide SiX_4



Struktur: tetraedrisch

Eigenschaften:



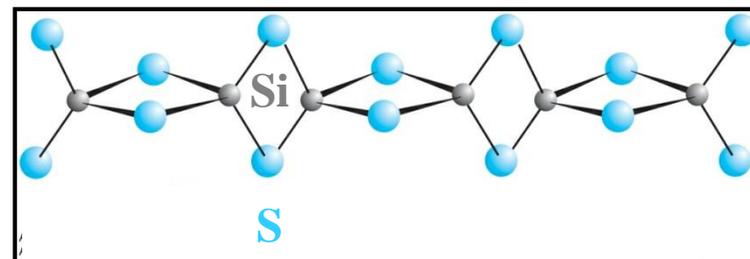
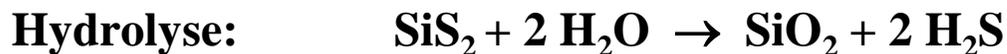
	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
T_m [°C]	-90 (1,75 bar)	-70	5	121
T_b [°C]	-96 (sublimiert)	58	153	288

Im Gegensatz zu den Kohlenstofftetrahalogeniden hydrolysieren alle Siliciumhalogenide:



Siliciumdisulfid SiS_2

Struktur: Im Gegensatz zum CS_2 polymer \Rightarrow

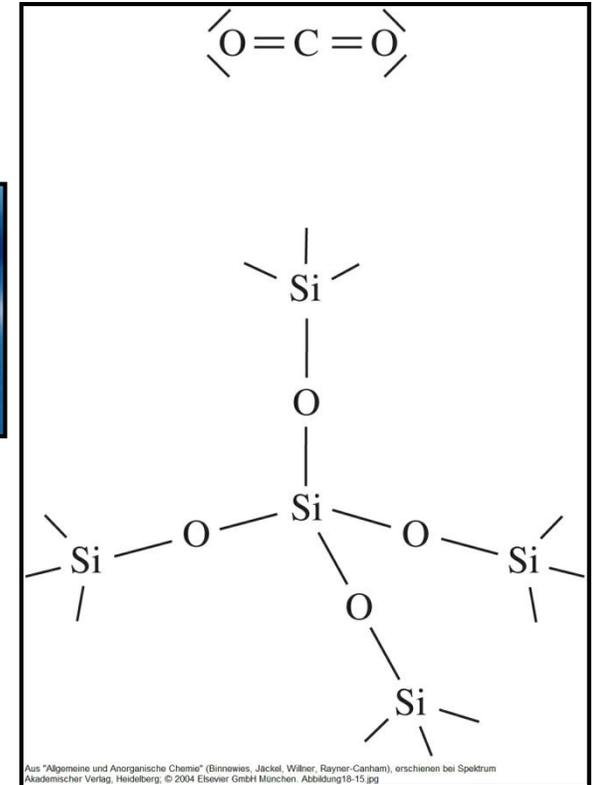


4.9 Siliciumdioxid SiO₂

Durch die hohe Si-O Bindungsenergie (465 kJ/mol) werden im Gegensatz zum CO₂ keine Doppelbindungen ausgebildet ⇒ SiO₂ liegt „polymer“ als sehr stabiler Festkörper vor

Vorkommen von SiO₂ (Quarz): in Gesteinen + als Mineral

Quarzvarietät	Farbe	Farb/Streuzentrum
Bergkristall	farblos	-
Rauchquarz	braun	AlO ₄ ⁴⁻
Citrin	gelbbraun	Fe ₂ O ₃ -Partikel
Amethyst	violett	Fe ²⁺
Rosenquarz	rosa	Ti ³⁺ + TiO ₂ -Nadeln
Blauquarz	graublau	TiO ₂ -Nadeln



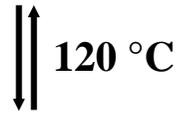
Produktion synthetischer Quarzkristalle hoher Reinheit

Durch Hydrothermalsynthese bei niedriger Temperatur



4.9 Siliciumdioxid SiO₂

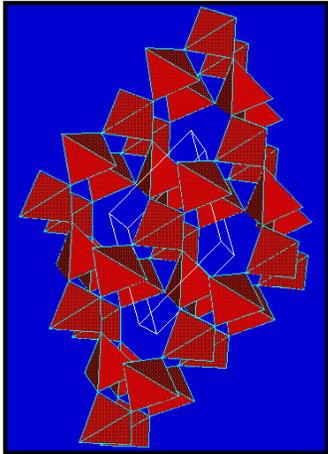
Kristalline Modifikationen (Polymorphismus) des SiO₂



α -Tridymit



α -Cristobalit

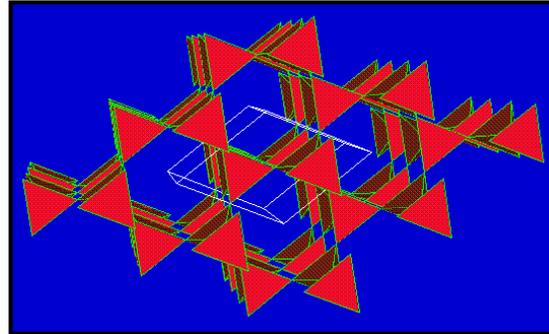


trigonal

Schraubenförmige

Anordnung der Tetraeder

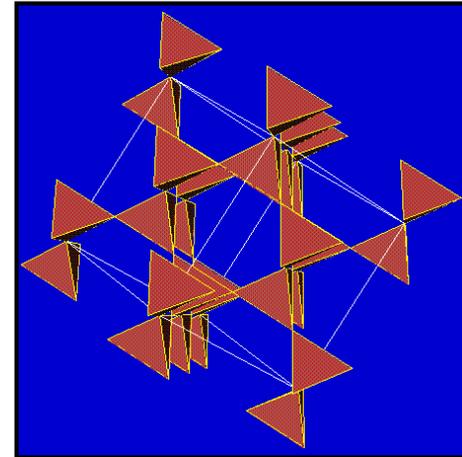
hexagonal



hexagonal (Eis)

Schichtenfolge

ABABAB



kubisch (Diamant)

Schichtenfolge

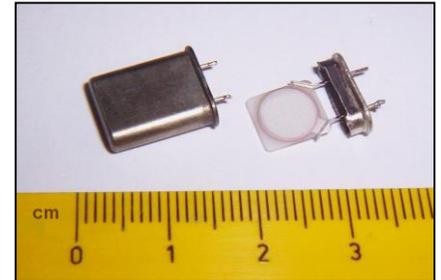
ABCABCABC

4.9 Siliciumdioxid SiO₂

Eigenschaften und Verwendung

Quarz

- Hohe Bandlücke ~ 8,8 eV (145 nm)
⇒ als UV-transparentes Quarzglas für optische Komponenten (UV-Strahler, Fenstermaterial in Spektrometern, optische Linsen)
- Piezoelektrisch, d.h. Anregung mechanischer Schwingung in einem elektromagnetischen Wechselfeld
⇒ als Schwingquarz bzw. Taktgeber in Uhren, Funkgeräten, Smartphones & Computern

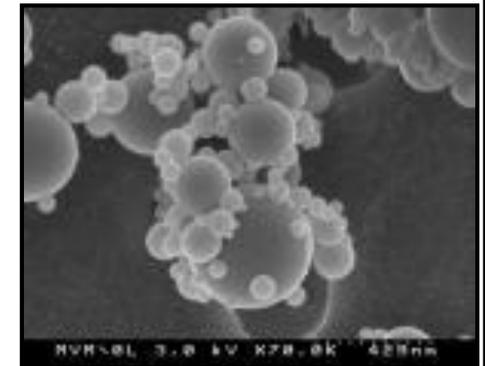
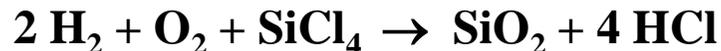


Schwingquarz (Wikipedia)

Amorphes SiO₂

- Hohe Oberfläche (~ 700 m²/g) als mikroporöses Kieselgel bzw. Silicagel (SiO₂·x H₂O)
⇒ als Trocknungsmittel
- Reaktive Oberflächen durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den OH-Gruppen
⇒ als Additiv in Suspensionen und thixotropen Lacken (**Aerosile**)

Synthese durch Flammenpyrolyse bei ca. 1000 °C



4.10 Silicate und Alumosilicate

Silicium ist in Silicaten immer tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert (KZ = 4)

Inselsilicate

Granat $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Olivin $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$

Willemitt Zn_2SiO_4

Zirkon ZrSiO_4

Ringsilicate

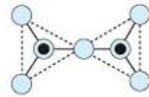
Dotierte Varianten von Beryll sind Aquamarin (Fe^{3+}) und Smaragd (Cr^{3+})

Schichtsilicate

Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

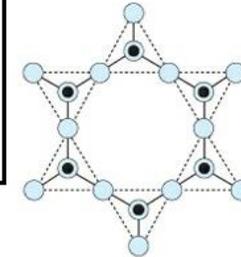
Im Asbest rollen sich die Schichten zu Fasern auf

Gruppensilicate: $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$



Beispiel:
 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Thortveitit

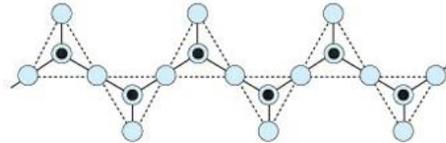
Ringsilicate: $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$



Beispiel:
 $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
Beryll

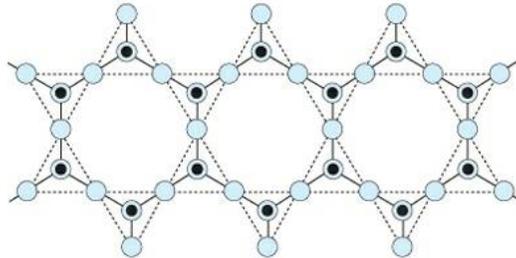


Kettensilicate: $[\text{SiO}_3]^{2-}$ bzw. $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$
(Pyroxene)



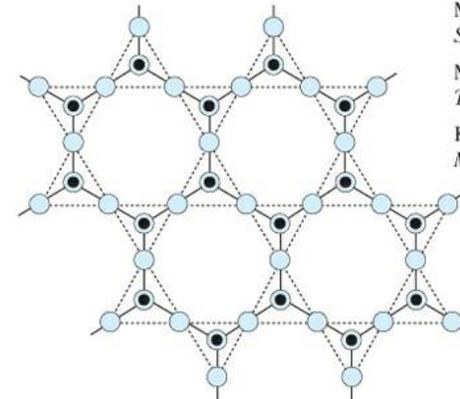
Beispiele:
 $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$
Enstatit
 $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$
Wollastonit

Bandsilicate: $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ bzw. $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$
(Amphibole)



Beispiel:
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH},\text{F})_2$
Tremolit

Schichtsilicate: $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ bzw. $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$



Beispiele:
 $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
Serpentin
 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Talk
 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Muskovit



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung18-19.jpg

4.10 Silicate und Alumosilicate

Der Kondensationsgrad und die Verknüpfung von Silicat-Ionen (Insel, Kette/Ring, Schicht, Gerüst) kann aus der Summenformel abgeleitet werden

Inselsilicate $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Tetraeder nicht kondensiert → nur terminale **O**-Atome

Ketten/Ringsilicate $[\text{SiO}_3]^{2-}$ jeder Tetraeder ist über **2** O-Atome kondensiert
⇒ $[\text{SiO}_2\text{O}_{2/2}]^{2-}$

Schichtsilicate $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ jeder Tetraeder ist über **3** O-Atome kondensiert
⇒ $[\text{SiOO}_{3/2}]^{1-}$

Gerüstsilicate SiO_2 jeder Tetraeder ist über alle **4** O-Atome kondensiert
⇒ $[\text{SiO}_{4/2}]^0$

4.10 Silicate und Alumosilicate

In Gerüstsilicaten kann ein Teil der Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ersetzt sein. Die Ladung des Aluminosilicat-Gerüsts wird durch Alkali- oder Erdalkalitionen in den Hohlräumen oder Kanälen ausgeglichen: $\text{Me}^+_n[\text{Al}_n\text{Si}_{m-n}\text{O}_{2m}](\text{H}_2\text{O})_x$

⇒ Feldspäte (80% der Erdkruste)

Albit	$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	→
Orthoklas	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	
Anorthit	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	

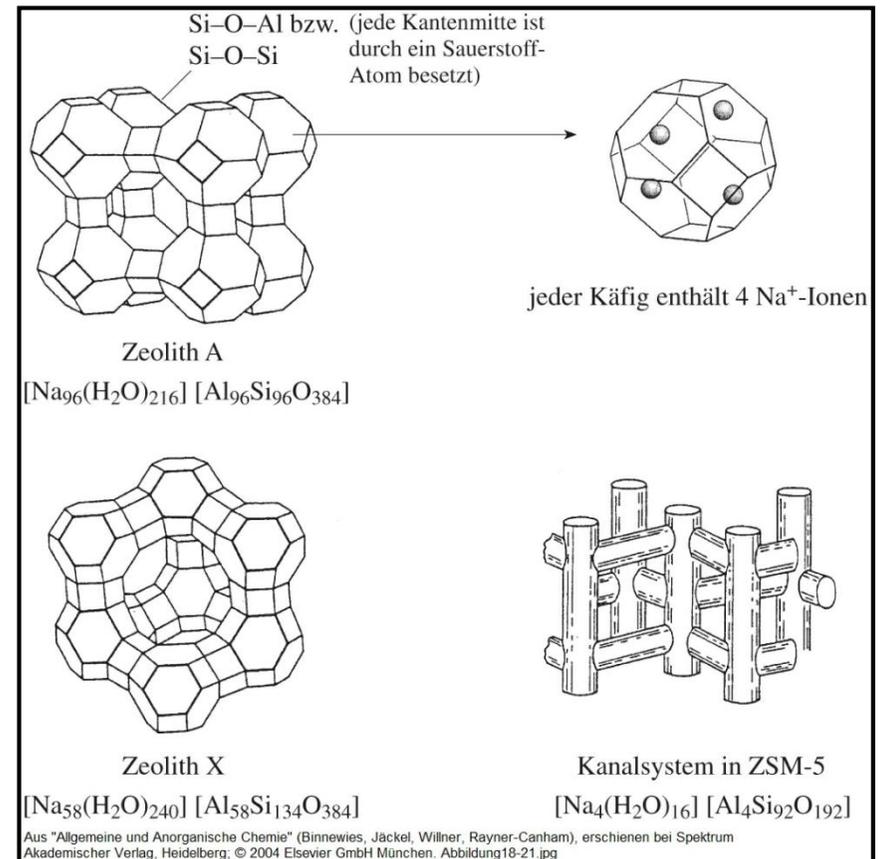


⇒ Zeolithe (natürlich und technisch)

Sodalith	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$
Zeolith A	$\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}](\text{H}_2\text{O})_{216}$
Zeolith X (Faujasit)	$\text{Na}_{58}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}](\text{H}_2\text{O})_{240}$

Anwendungen

- Ionenaustauscher (→ Vorträge)
- Trocknungsmittel, Filter
- Katalysatoren
- Latentwärmespeicher



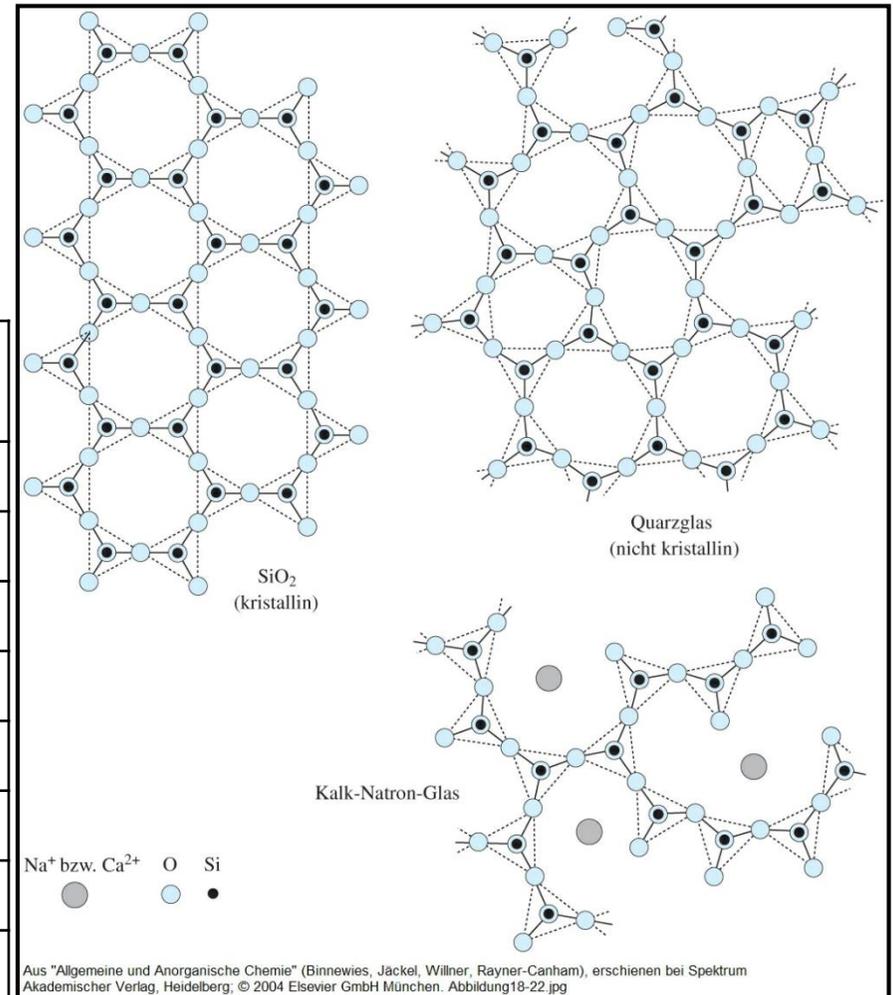
4.11 Gläser

Gläser sind ohne Kristallisation erstarrte Schmelzen (nur Nahordnung, keine Fernordnung)

Basis SiO_2 , $T_m = 1720\text{ °C} \Rightarrow$ **Netzwerkbildner**
 Schmelzpunkterniedrigung durch Zugabe
 von Na_2O , K_2O , CaO etc. \Rightarrow **Netzwerkmodifizierer**

Zusammensetzung einiger Glastypen

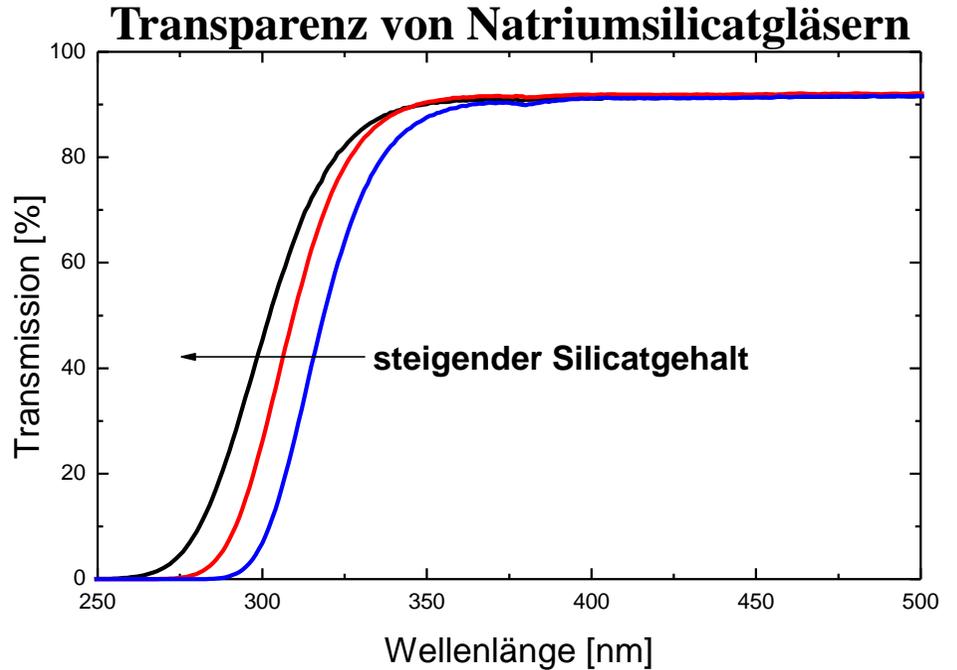
Bestand- teil [%]	Quarz- glas	Natrium- silicatglas	Borosili- catglas	Bleisili- catglas
SiO_2	100	73	75	64
Na_2O		16	4	8
K_2O		1	2	6
CaO		5		
MgO		4		
Al_2O_3		1	1	2
PbO				20
B_2O_3			18	



4.11 Gläser

Modifikation der physikalische Eigenschaften

- Erhöhung der T-Wechselfestigkeit
Zugabe von B_2O_3
- Erhöhung der Transparenz →
Zugabe von SiO_2
- Erhöhung der Brechkraft
 $PbO/BaO/La_2O_3$ -Zugabe
- Erhöhung der Röntgenabsorption
 BaO/SrO -Zugabe
- Einfärbung
Zugabe von ÜM-Ionen: V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+}
Einbau von Metallclustern: Au^0 , Cu^0
- Entspiegelung
Beschichtung mit Nanopartikeln (SiO_2 , Al_2O_3)



4.12 Keramische Werkstoffe

Unter Keramik versteht man polykristalline, nichtmetallische, anorganische Materialien

Tonkeramik: Ton (Kaolin: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) + Quarz (SiO_2) + Feldspat (→ **Vorträge**)

Glaskeramik: Gläser mit kontrolliertem Anteil an Kristalliten

Metallkeramik: Keramik mit feinverteiltem Metall (Co in WC-Keramik)

Anwendung von Keramik

- **Bauteile** Maschinen, Motoren, Turbinen (Si_3N_4)
- **Elektronik** Kondensatoren, Widerstände (BaTiO_3)
- **Formkörper** Irdengut, Steinzeug, Steingut, Porzellan (s.o.)
- **Lichtquellen** CDM-Lampen (Al_2O_3)
- **Werkzeuge** Messer (ZrO_2 , Al_2O_3)
- **Medizin** Implantate, Zahnfüllungen (Phosphate)

Keramische Bauteile



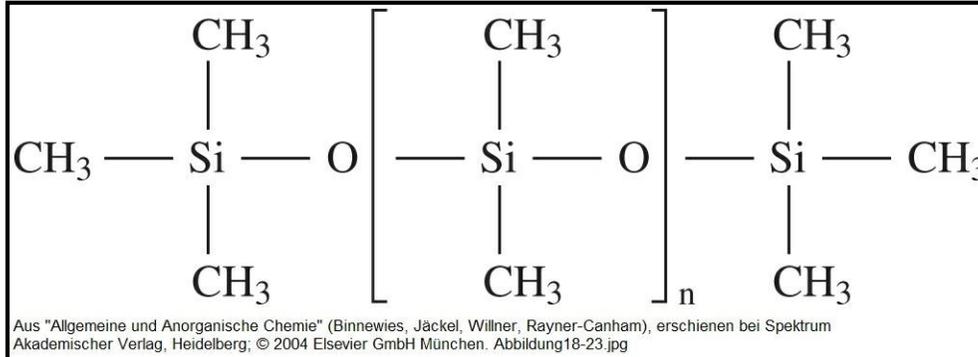
Keramische Messer



4.13 Silicone

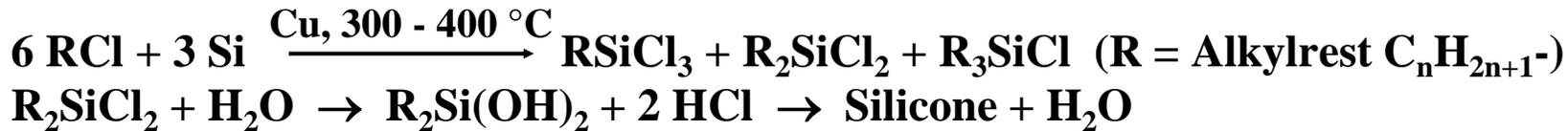
Silicone können als organisch modifiziertes SiO_2 aufgefasst werden, die chemisch und thermisch sehr stabil sind, da die Si-C Bindung sehr stabil ist.

Struktur



Synthese

Müller-Rochow-Verfahren (→ Vorträge)



Anwendungen

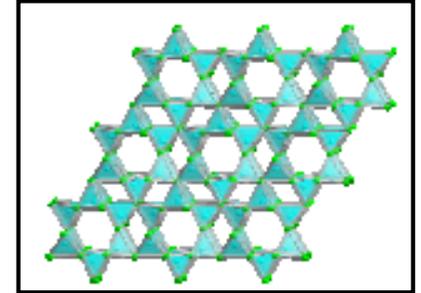
- **Siliconöle** **Schmiermittel, hydraulische Bremsen**
- **Siliconkautschuke** **Schläuche, Dichtungen, Herzklappen, Kontaktlinsen**
- **Siliconge** **Implantate, LEDs**

4.14 Siliciumnitrid und Nitridosilicate

Siliciumnitrid Si_3N_4 ist ein wichtiger keramischer Werkstoff niedriger Dichte ($\rho = 3.2 \text{ g/cm}^3$) und großer Härte, der verbreitet in Form- und Funktionskeramiken eingesetzt wird.

Darstellung

- Aus den Elementen: $3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$
- $3 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{ HCl}$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$
- Karbothermische Reduktion: $3 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ N}_2 + 6 \text{ C} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ CO}$
 $2 \text{ SrCO}_3 + 5 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ N}_2 + 14 \text{ C} \rightarrow \text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 + 16 \text{ CO}$

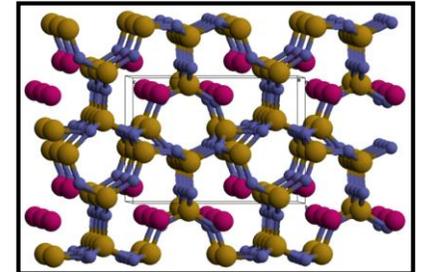


Struktur

Die polymere Raumnetzstruktur besteht aus SiN_4 -Tetraedern, wobei alle N-Atome jeweils drei Si-Atome vernetzen (hoher Vernetzungsgrad). Vom Si_3N_4 leiten sich Nitridosilicate ab:

- MSiN_2 (M = Ca, Sr, Ba)
- $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (M = Ca, Sr, Ba)
- MAiSiN_3 (M = Ca, Sr)
- MYbSi_4N_7 (M = Sr, Ba)

\Rightarrow Struktur von $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$



N kann terminal an Si gebunden sein oder 2, 3 und sogar 4 Si-Atome verbrücken!

4.15 Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen

Germanium

- Germane $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ bis $n = 9$ bekannt
- Ge(IV)-verbindungen sind thermodynamisch stabil: GeO_2
- Ge(II)-verbindungen sind starke Reduktionsmittel aber wesentlich stabiler als Si(II)-verbindungen $\Rightarrow \text{GeI}_2, \text{GeO}, \text{GeS}$ und GeSe sind als Feststoffe bekannt

Zinn

- Zinn(IV)-verbindungen sind thermodynamisch stabil: SnO_2 (**Zinnstein**)
- Freiburger Aufschluss: $2 \text{SnO}_2 + 9 \text{S} + 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SnS}_3 + 3 \text{SO}_2 + 2 \text{CO}_2$
- Zinn(II)-verbindungen sind mittelstarke Reduktionsmittel:
 $\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Hg}\downarrow + \text{Sn}^{4+}$
- Elektronenkonfiguration: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ freies nicht-bindendes $5s^2$ -Elektronenpaar „ s^2 -Ion“ \Rightarrow Basis der Leuchtprobe durch blaue Lumineszenz von SnCl_2 -Molekülen:
 $\text{Sn}^{2+}([\text{Kr}]4d^{10}5s^2) \rightarrow \text{Sn}^{2+}([\text{Kr}]4d^{10}5s5p) \rightarrow \text{Sn}^{2+}([\text{Kr}]4d^{10}5s^2) + h\nu$ (blau)
analog in Leuchtstoffen, z.B. $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ bzw. in Metallhalogenidlampen SnCl_2

4.15 Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen

Blei

Blei(II)-verbindungen: Verwendung als Malereipigmente

- $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ (**Bleiweiss**)
- PbCrO_4 (**Chromgelb**)
- Pb_2SnO_4 (**Bleizinngelb**)
- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (**Bleizucker**)

Blei(IV)-verbindungen: Starke Oxidationsmittel

- $\text{PbO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{PbO}_2 \rightarrow 2 \text{PbO} + \text{O}_2$

Blei(II/IV)-verbindungen: Rostschutzmittel

- Pb_3O_4 (**Mennige**) lässt sich als $\text{Pb}^{\text{II}}_2[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$ auffassen

Organometallbleiverbindungen: Kraftstoffzusatz

- $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ (**Tetraethylblei**)
 $4 \text{Na/Pb(s)} + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl(g)} \rightarrow 4 \text{NaCl(s)} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$
Heute ersetzt durch Methyl-tertiär-butylether (MTBE)



Bleiweiss

Chromgelb



Bleizinngelb

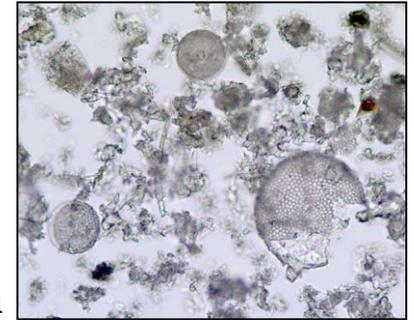
Mennige



4.16 Biologische Aspekte

Silicium

- In Skeletten mariner Kleinstorganismen (Kieselalgen, Diatomeen), die etwa 6,7 Gt Si pro Jahr verarbeiten
- Ist ein essentielles Spurenelement (Kieselerde)
- Hemmt toxischen Effekt von Al^{3+} durch Bildung von Aluminosilikaten



Copyright by Curtis Clark

Zinn

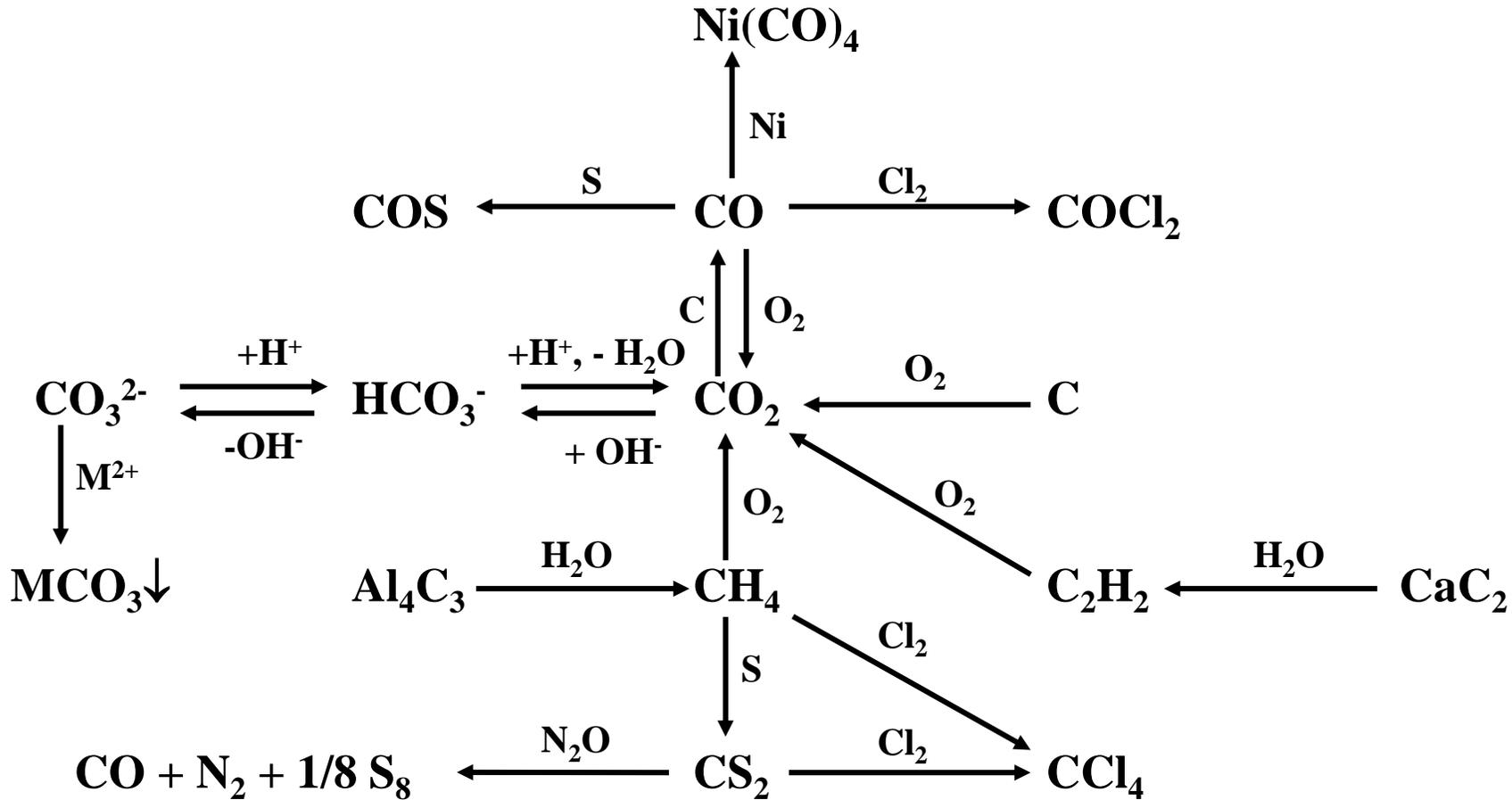
- Metallorganische Verbindungen des Sn, wie $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOH}$ (Hydroxytributylzinn), weisen eine hohe Toxizität auf
⇒ Anwendung als Antipilzmittel in der Landwirtschaft und für Schiffsanstriche

Blei

- Blei(II)-ionen beeinträchtigen zahlreiche biochemische Reaktionen, wodurch chronische Vergiftungserscheinungen entstehen: Kopfschmerzen, Anämie, Nervenversagen, Sterilität
- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Bleiacetat, Bleizucker *Sapa*) ⇒ Süßstoff zur Zeit des römischen Reiches
- Heutige Bleibelastung durch Bleirohre, bleihaltiges Benzin, bleihaltige Anstrichfarben und bleihaltige Stabilisatoren für PVC

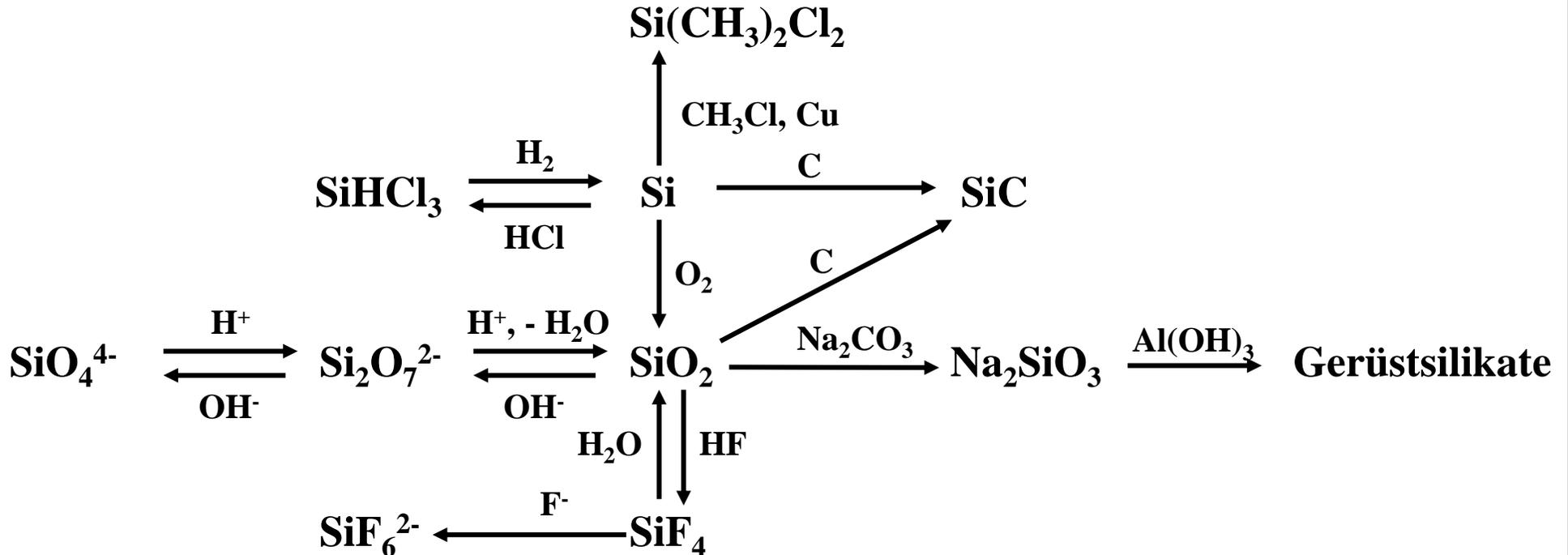
Übersicht Kohlenstoffchemie

Oxidationsstufen: +IV, +II, 0, -I, -II, -III, -IV → Basis der org. Chemie + Biochemie



Übersicht Siliciumchemie

Oxidationsstufen: +IV, +II, 0 → Geochemie, Krusten planetarer Körper



Übersicht Bleichemie

Oxidationsstufen: +IV, +II, 0

