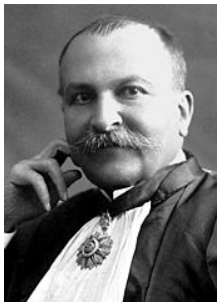
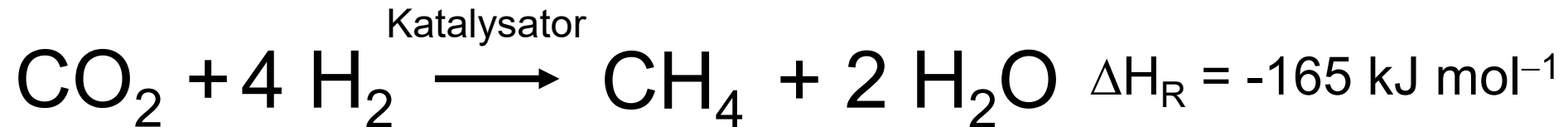
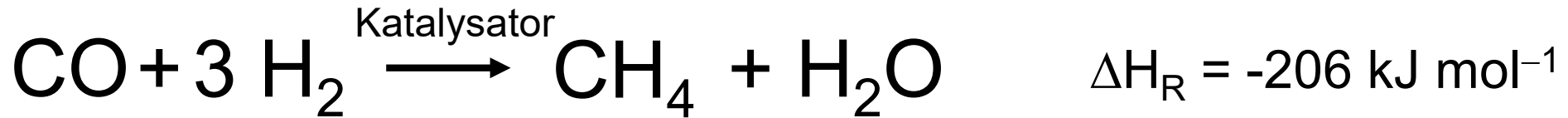


# Elementwasserstoffverbindungen

## Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> edition, 2010  
Kapitel 21.3 – 21.10, Seiten 699 – 724.

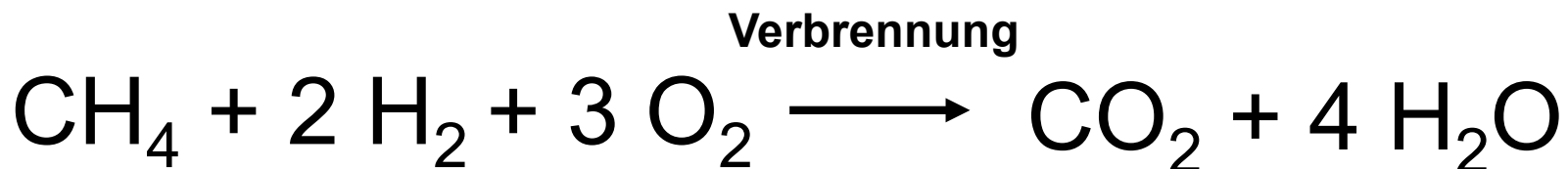
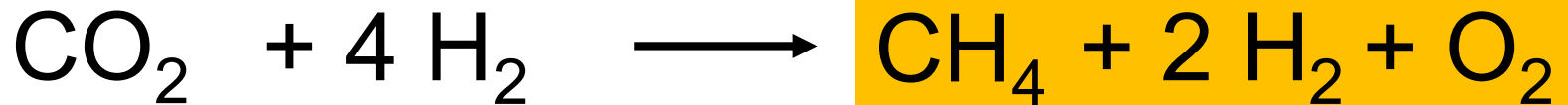
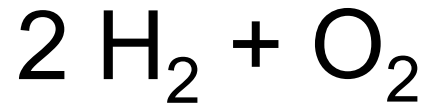
# Kohlenwasserstoffe: Sabatier-Prozess



**Paul Sabatier**

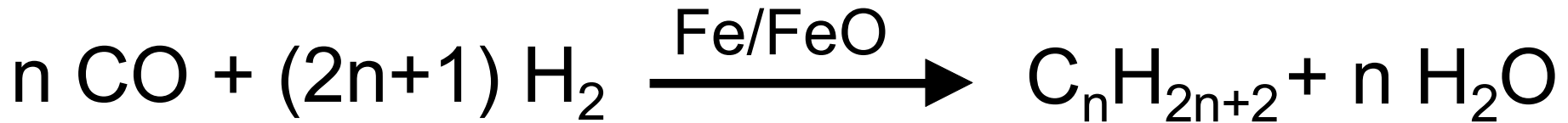
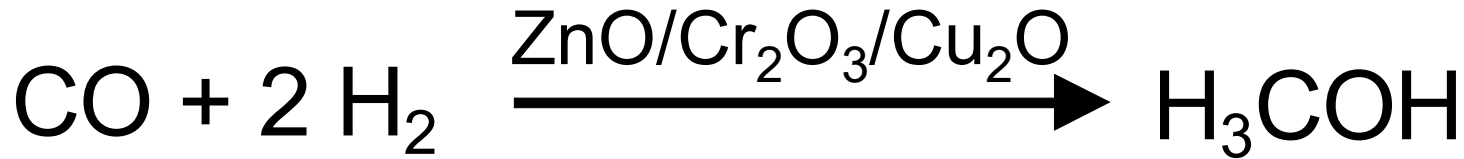
Nobelpreis für Chemie 1912  
für katalytische Hydrierungen

↓ **Elektrolyse**  
**(Solar-, Windenergie)**



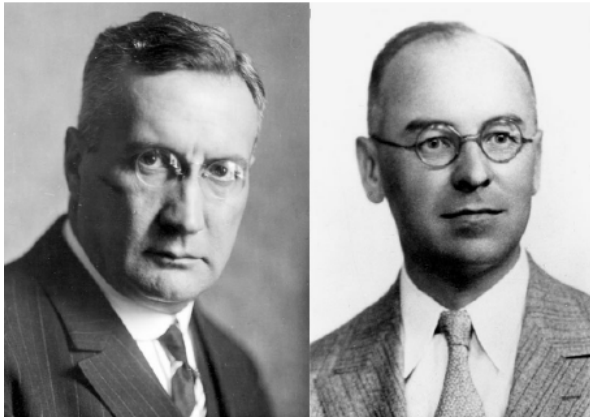
$$\Delta H_{\text{R}} = -1286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Kohlenwasserstoffe: Fischer-Tropsch (Kohleverflüssigung)

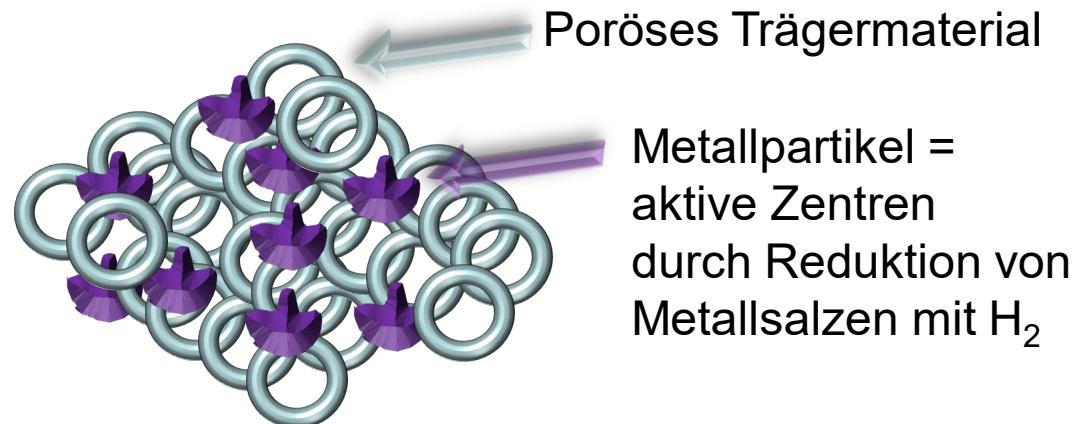


$T = 160 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$

$P = 1 - 25 \text{ bar}$



**Franz Fischer Hans Tropsch**  
Kaiser-Wilhelm-Institut  
für Kohlenforschung  
Mülheim an der Ruhr 1925

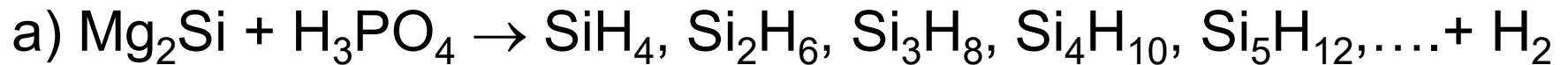


# Silane

## Klassen von Silanen:

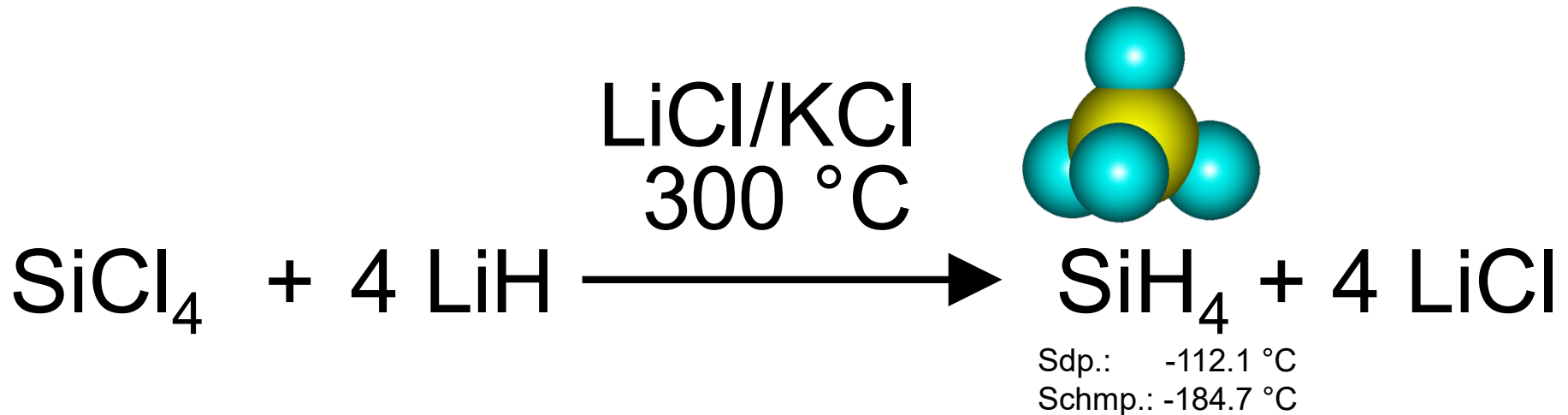
- a)  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$       Kettensilane
- b)  $\text{Si}_n\text{H}_{2n}$       Zyklosilane
- c)  $\text{Si}_n\text{H}_n$       Vernetzte Polymere

## Allgemeine Synthese: Protonierung von Siliziden

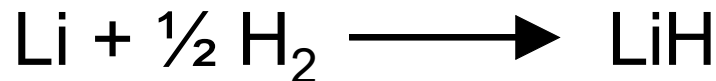


# Synthese von $\text{SiH}_4$

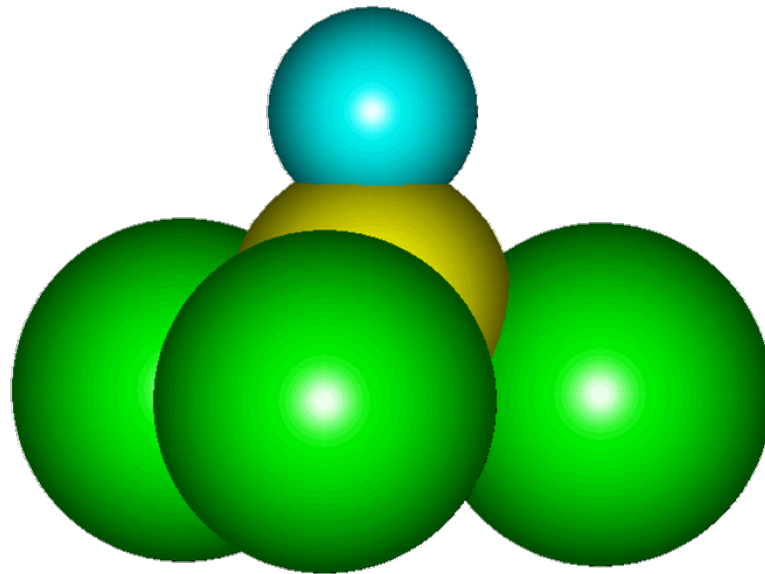
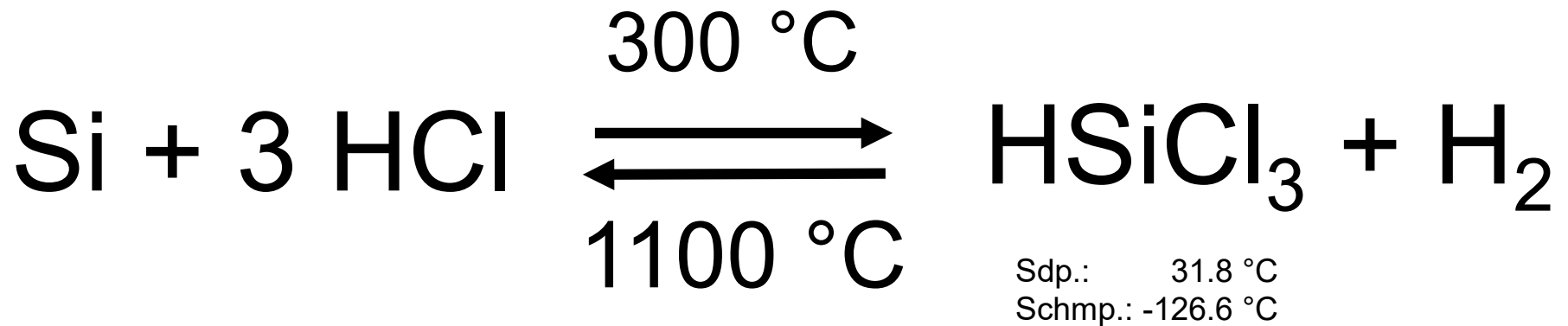
Hydrogenierung von Halogensilanen in einer Salzschmelze



**Kopplung an die Elektrolyse von LiCl:**



# Herstellung von Trichlorsilan («Silicoform»)



## Stickstoffwasserstoff-Verbindungen

Folgende Stickstoff-Wasserstoffe sind von grundlegender Bedeutung:

**Ammoniak: NH<sub>3</sub>**

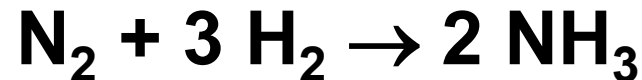
**Hydrazin N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

**Stickstoffwasserstoffsäure HN<sub>3</sub>**

(siehe auch Hydroxylamin NH<sub>2</sub>OH, Diazen N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (bei tiefen Temperaturen)

Tetrazen N<sub>4</sub>H<sub>2</sub> = HN=N-N=NH (bei tiefen Temperaturen).

Grosstechnisch wird NH<sub>3</sub> nach dem Haber-Bosch-Verfahren hergestellt:



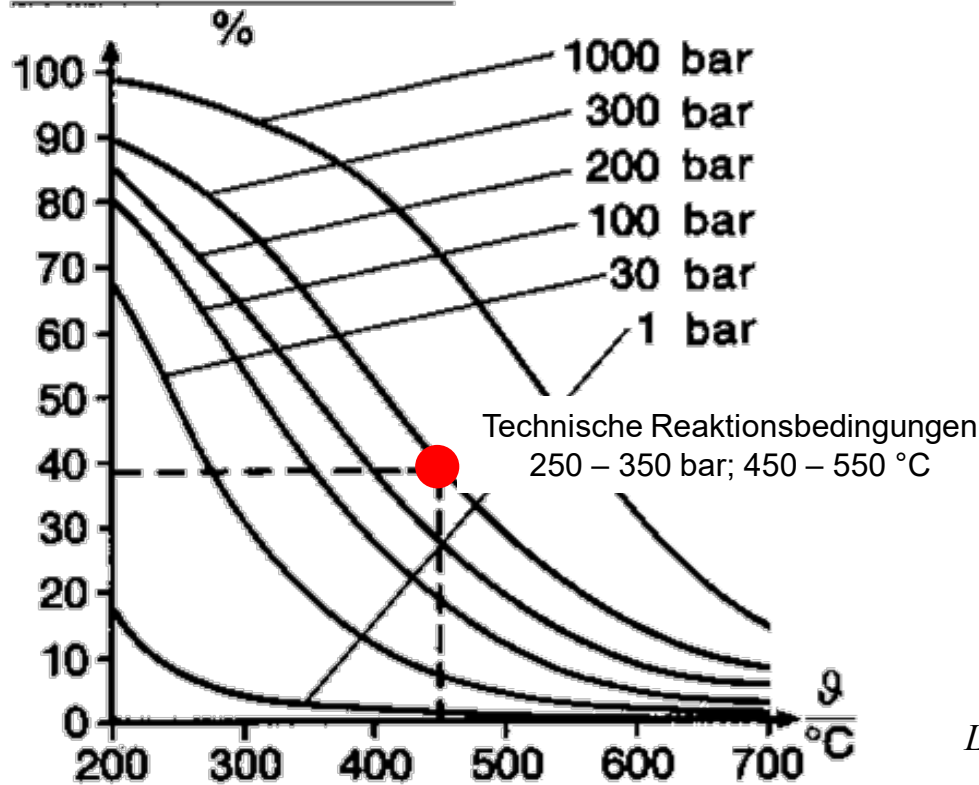
$$\Delta_f H^\circ = -46 \text{ kJmol}^{-1}$$

**1918: Nobelpreis für den „Griff in die Luft“ an Fritz Haber.**

**1931: Nobelpreis an den Industriellen Carl Bosch für seine Arbeiten auf dem Gebiet von Hochdruckprozessen.**

# Haber-Bosch-Verfahren

Volumenanteil (NH<sub>3</sub>)



*Laboranlage von Fritz Haber (Deutsches Museum München)*

4 Äquiv. Gas    2 Äquiv. Gas

Die Reaktion  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$  ist exotherm; Volumenverminderung.

Verschiebung des Gleichgewichts mit fallender Temperatur und steigendem Druck zu den Produkten; optimal bei ca. 25 °C.

Aber: Sehr langsame Reaktion → Verwendung von *Katalysatoren*

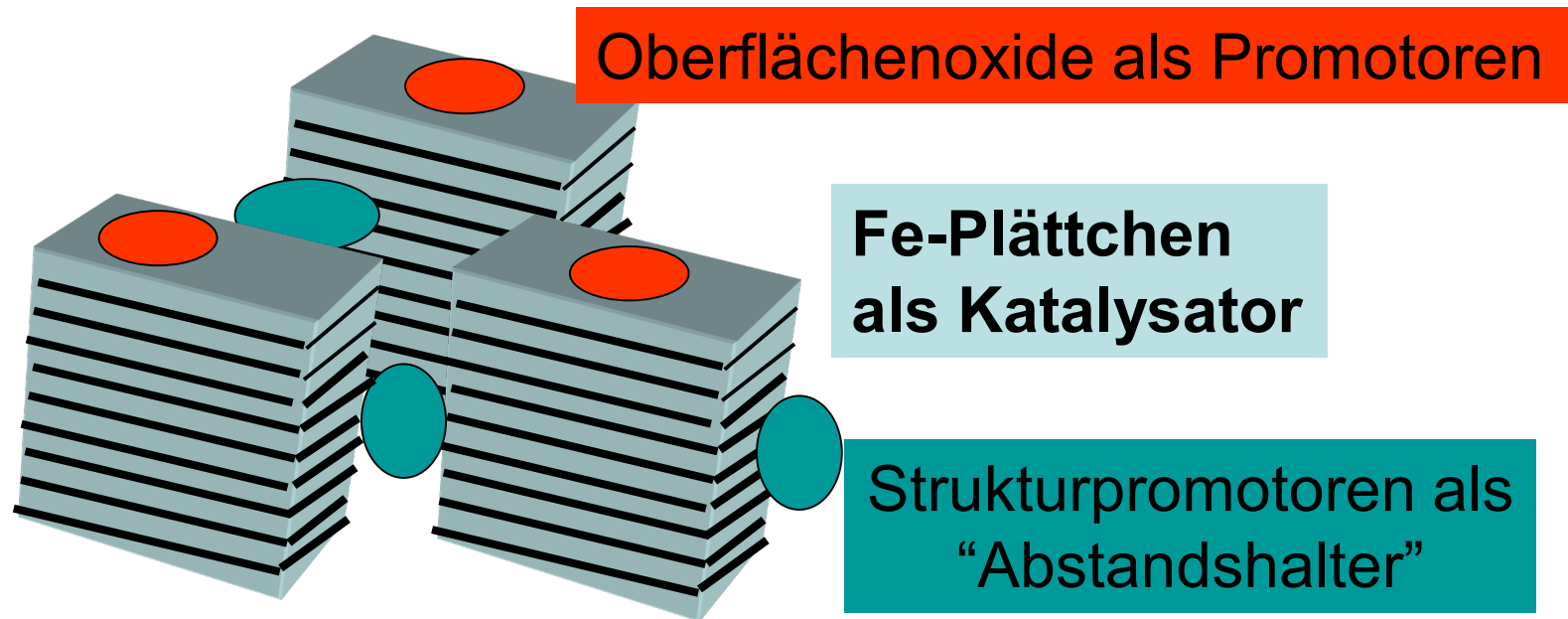


## Katalysatoren im Haber-Bosch-Verfahren

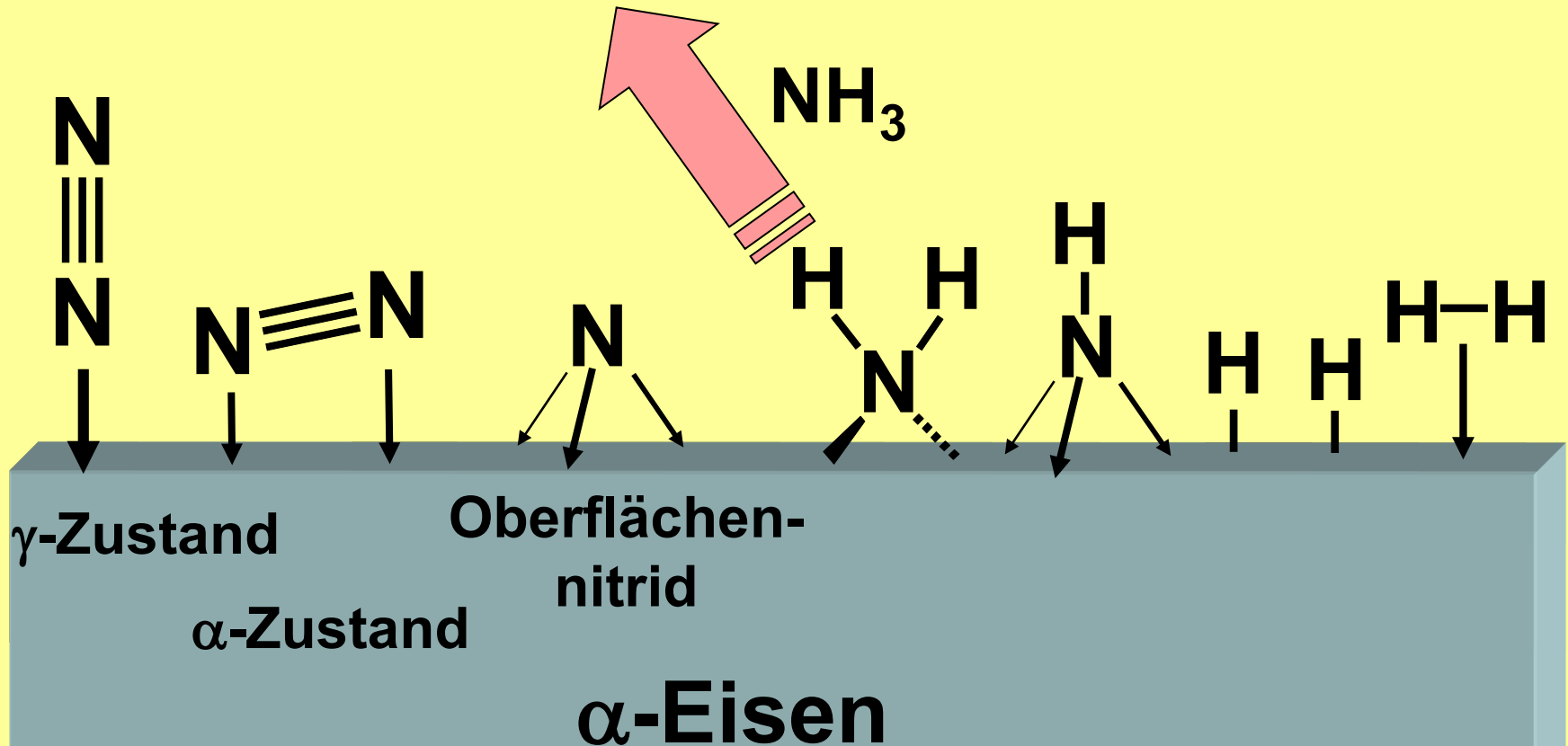
Haber verwendete Os als Katalysator (1908). Mittasch entwickelte billigere Mischkatalysatoren:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$ .

$\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  wirken als Strukturpromotoren,  $\text{K}_2\text{O}$  als elektronischer Promotor.

Der eigentliche Katalysator wird durch vorsichtige Hydrierung mit  $\text{H}_2$  beladenem Reaktionsgas gewonnen:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O}$



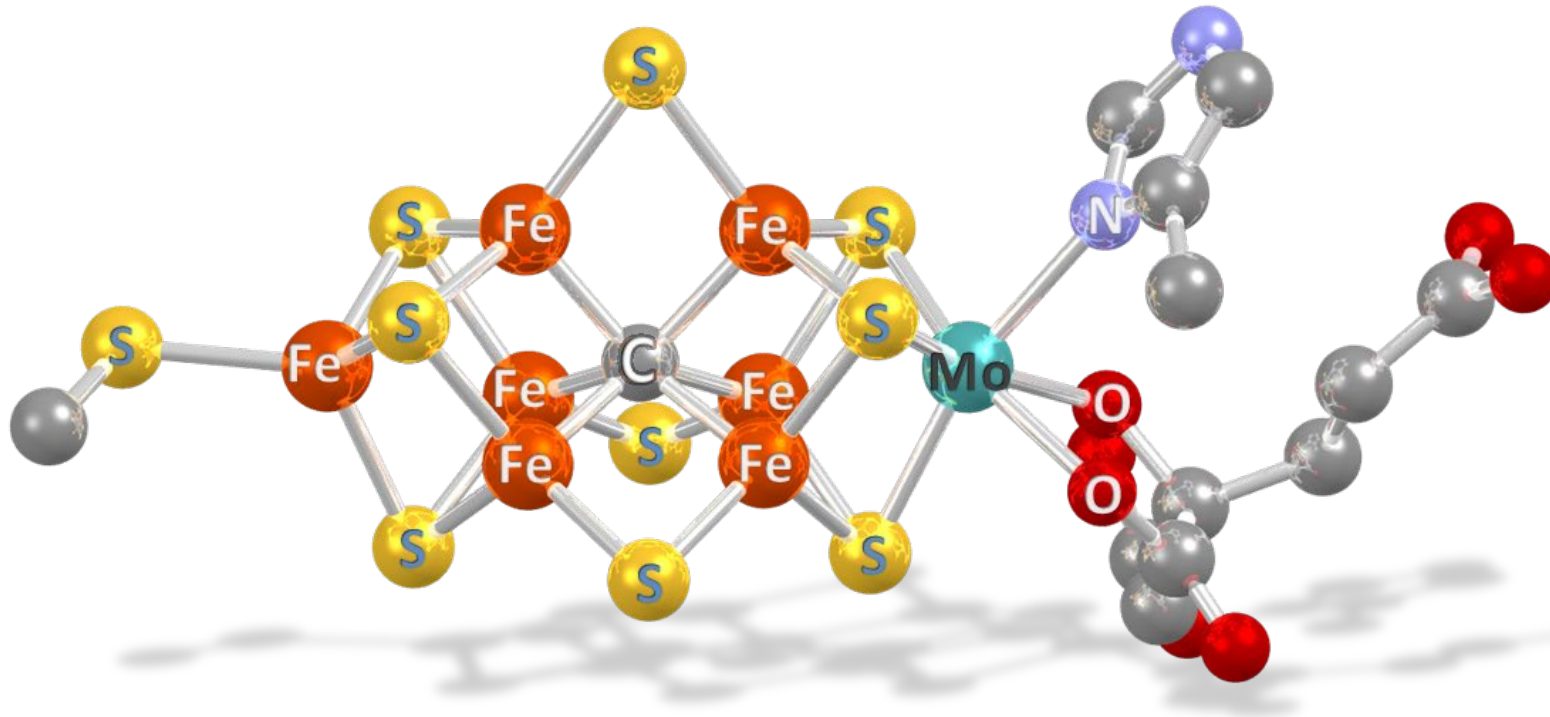
# Mechanismus der $\text{NH}_3$ -Entstehung auf der Katalysatoroberfläche



$\text{K}_2\text{O}$  erhöht die Elektronendichte an den Fe-Zentren  
 $\Rightarrow$  verstärkte "Rückbindung" in  $\pi^*$ -Orbitale von  $\text{N}_2$

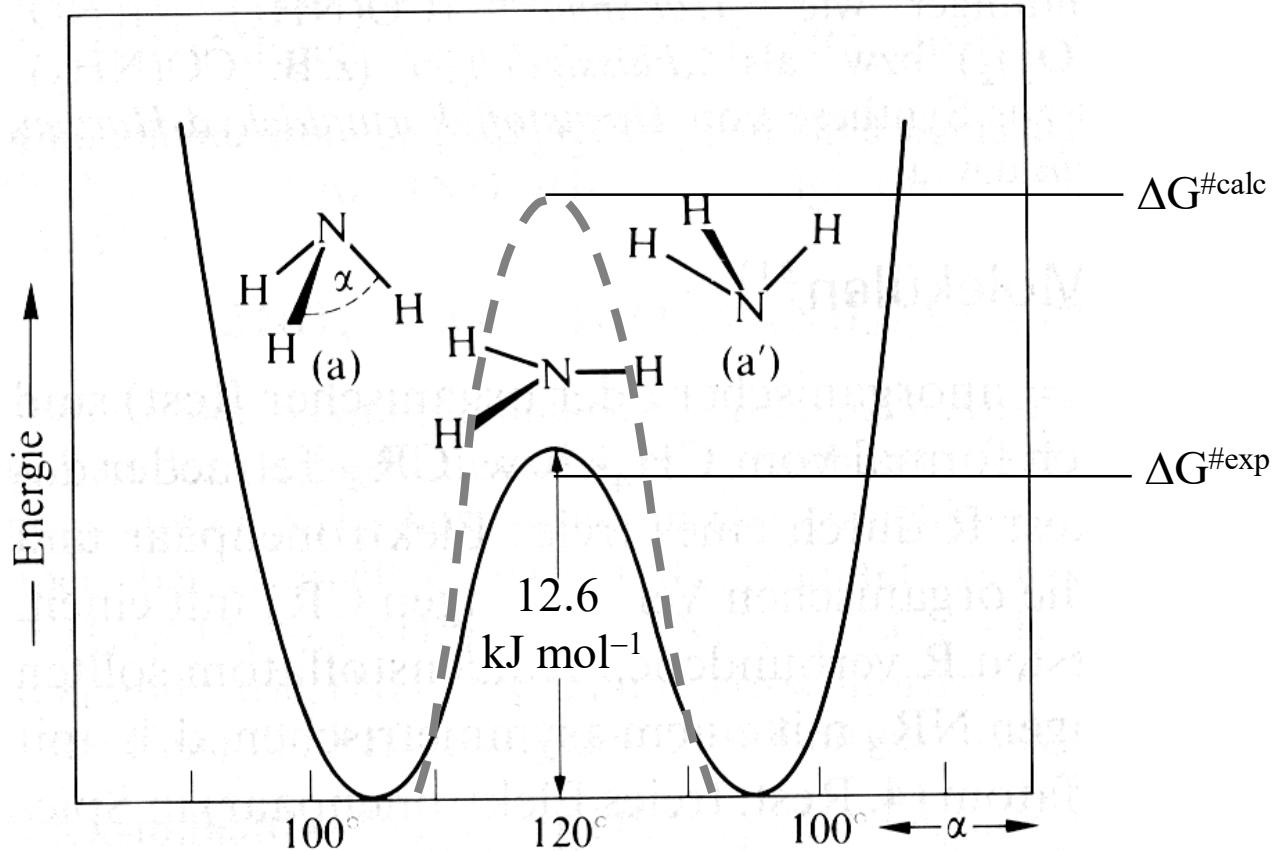
## Das aktive Zentrum in Nitrogenase

Bakterien (Rhizobium) gelingt in symbiotischer Lebensgemeinschaft mit Hülsenfrüchten (Leguminosen, z.B. Bohnen, Lupinen) die Ammoniaksynthese unter Standardbedingungen. Bei Gründung werden etwa 100 - 500 kg Stickstoff pro Jahr und Hektar gebunden.



## Eigenschaften von $\text{NH}_3$

Das Ammoniakmolekül unterliegt einem dynamischen Phänomen  $(a) \rightleftharpoons (a')$ , das als *Inversion* (oder auch *Pseudorotation*) bezeichnet wird.



sehr schnell :  $k = 2.39 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$

Lebensdauer des  $\text{NH}_3$  Moleküls in pyramidaler Konformation:  $t = 1/k = 4.2 \times 10^{-11} \text{ s}$ .

Erwartete Aktivierungsbarriere  $\Delta G^{\#calc} = 24.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  grösser,  $k_{calc} = 3.4 \times 10^8 \text{ s}$  kleiner:

**Die Inversionsbarriere wird durchtunnelt (Tunneleffekt).**

## Eigenschaften von $\text{NH}_3$

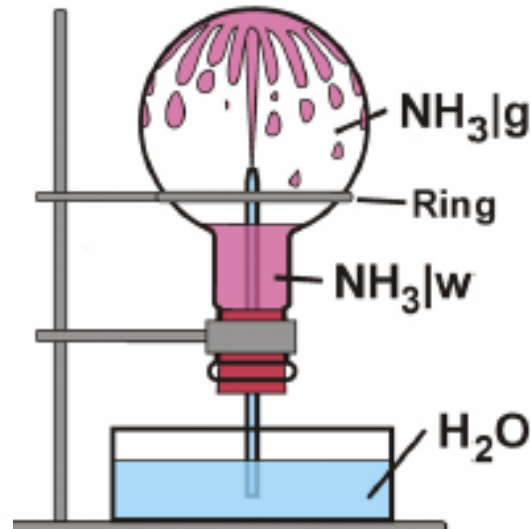
$\text{NH}_3$  (Schmp.  $-78^\circ\text{C}$ , Sdp.  $-33^\circ\text{C}$ ) lässt sich leicht verflüssigen.

Flüssiges  $\text{NH}_3$  dissoziiert in geringem Mass (*Autoprotolyse*):



$\text{NH}_3$  ist wie  $\text{H}_2\text{O}$  ein gutes Lösungsmittel für Salze.

Bei  $15^\circ\text{C}$  lösen sich in einem Liter  $\text{H}_2\text{O}$ , 772 l  $\text{NH}_3$ .



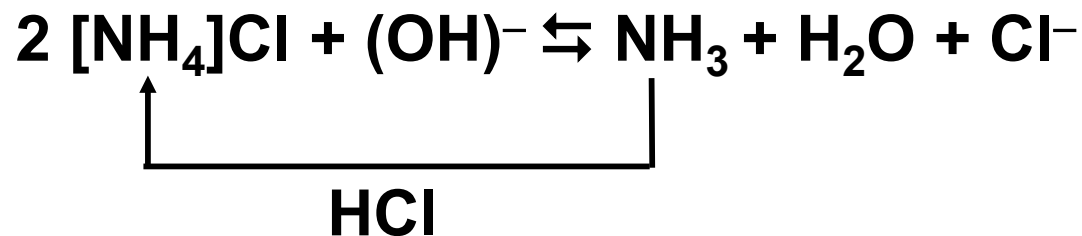
## Reaktivität von NH<sub>3</sub>

NH<sub>3</sub> ist eine schwache Base:  $K = 1.81 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{p}K_b = 4.74$



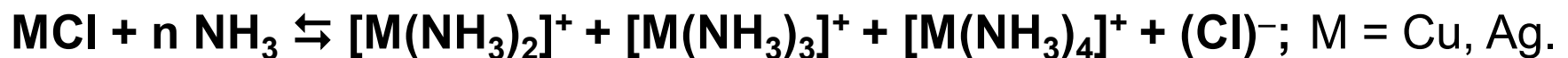
Unter Normalbedingungen ist [NH<sub>4</sub>]OH unbekannt  $\Leftrightarrow$  [NH<sub>3</sub> x H<sub>2</sub>O]

Starke bzw. schwerflüchtige Basen setzen NH<sub>3</sub> frei:



Mit Säuren reagiert NH<sub>3</sub> zu **Ammonium-Salzen**.

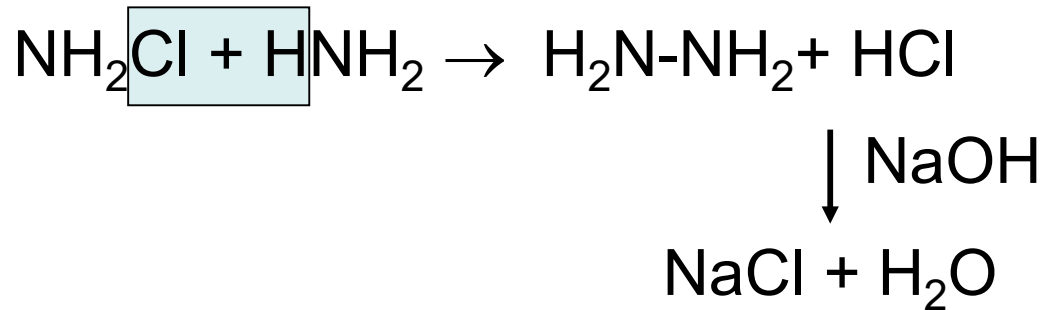
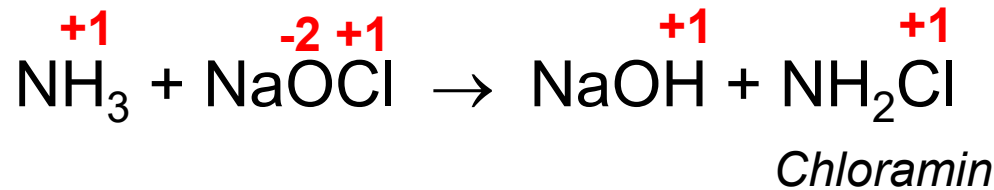
NH<sub>3</sub> bindet an Metallkationen, es entstehen *Koordinationsverbindungen (Komplexe)*:



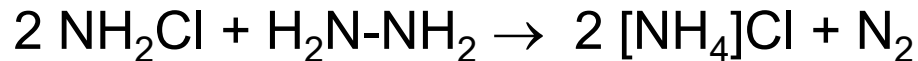
Relativ schwache M-N-Bindung; Produktkomplexe in einem schnellen Gleichgewicht.

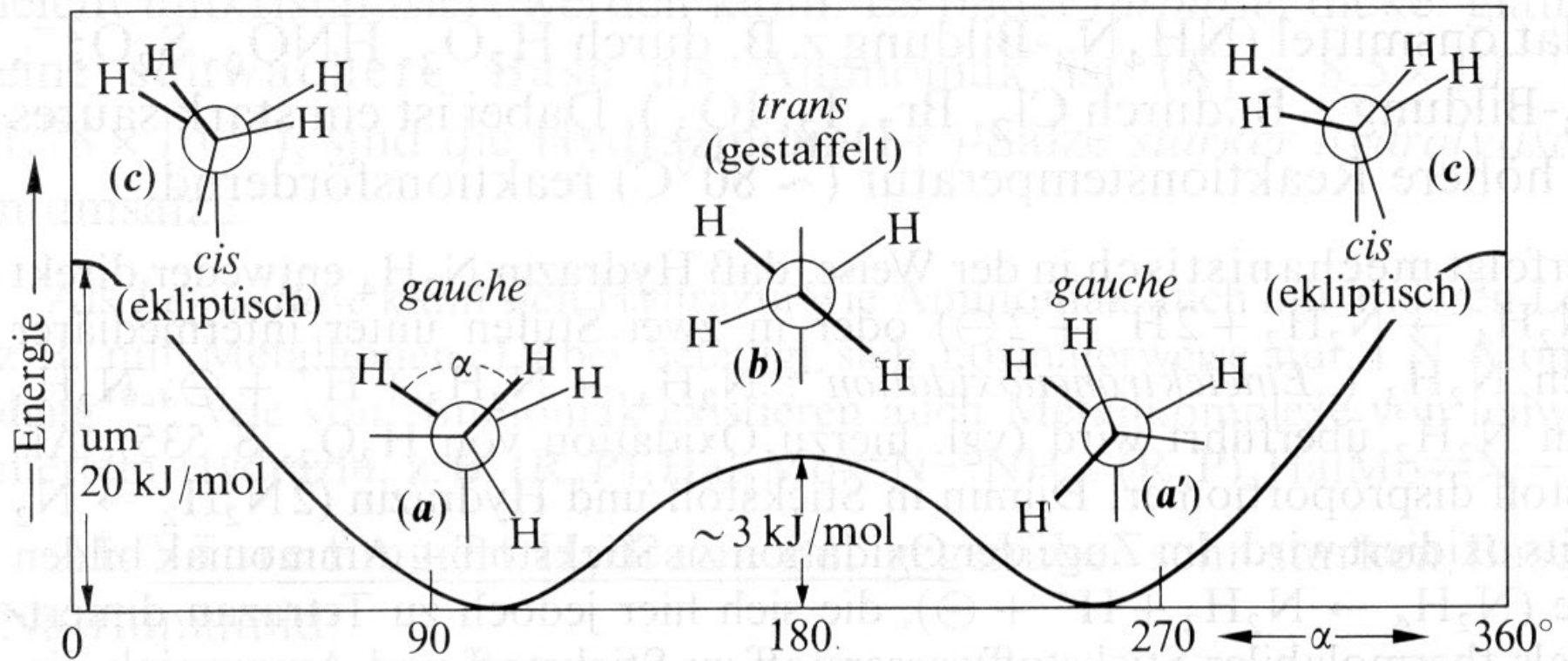
## Hydrazin

### Raschig-Synthese:



Schwermetalle katalysieren die unerwünschte Reaktion:





Hydrazin entsteht als **racemisches Gemisch** zweier *Enantiomere*, die sich rasch ineinander umwandeln.

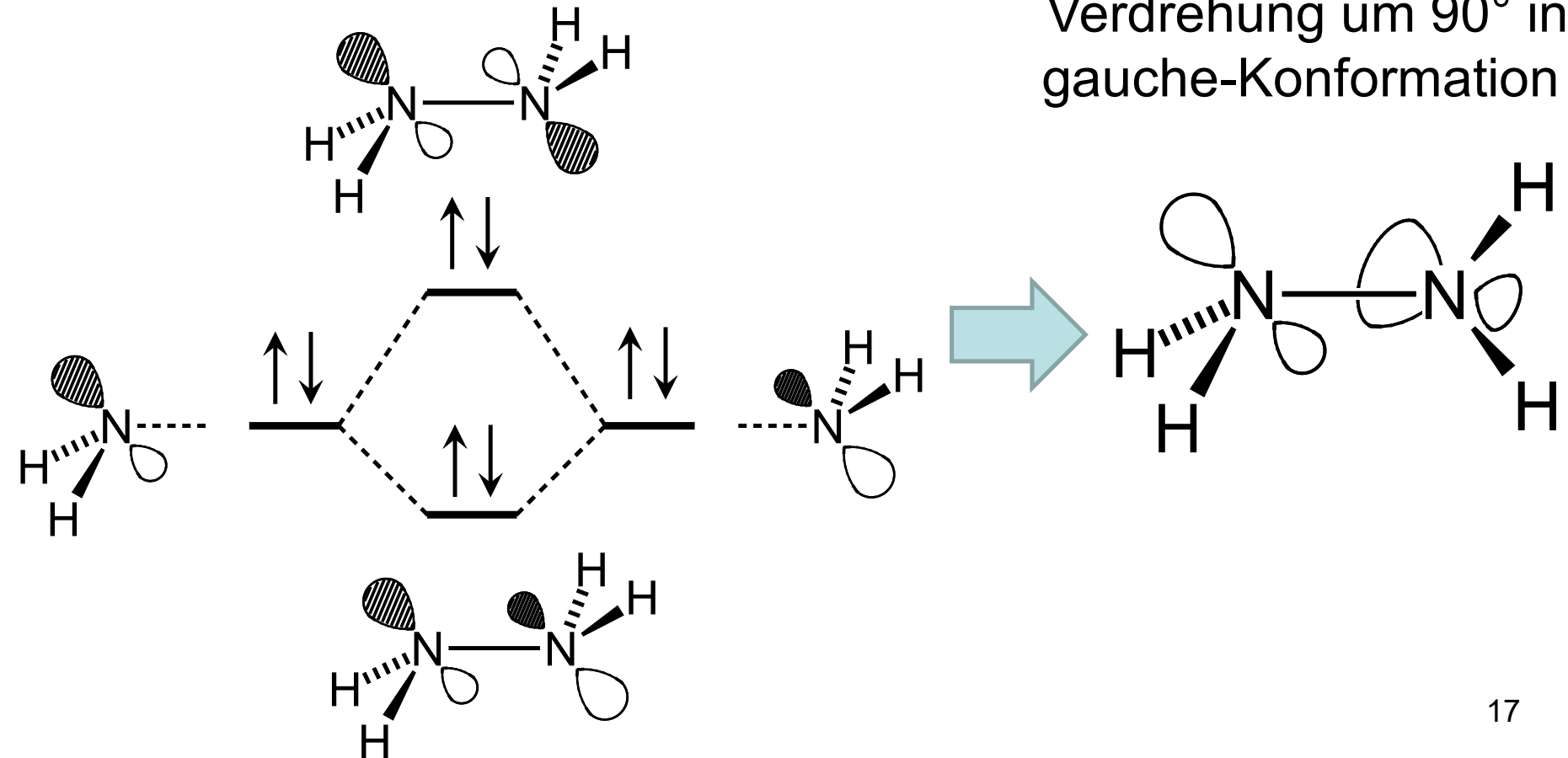


# Warum die sterisch ungünstigere Konformation in Hydrazin?

Antibindende Wechselwirkung der beiden Elektronenpaare an N!

- Begünstigt durch kurze N-N Bindung
- $sp^3$  hybrid-artige Orbitale

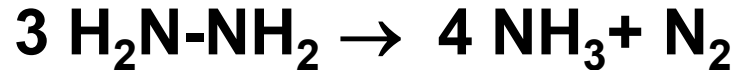
Konsequenz:  
Verdrehung um  $90^\circ$  in  
gauche-Konformation !



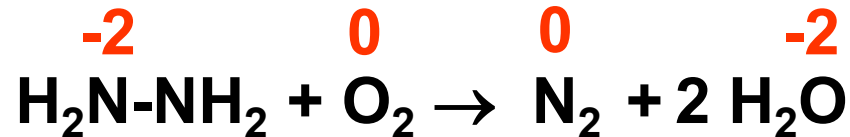
## Eigenschaften und Reaktivität von $N_2H_4$

Die N-N Bindung in  $H_2N-NH_2$  ist schwach:  
159 kJ/mol (vg. C-C: 345 kJ/mol).

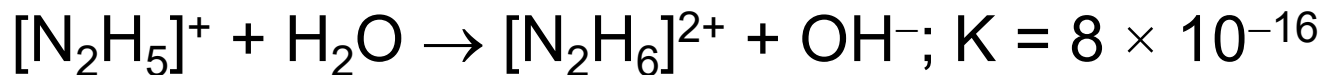
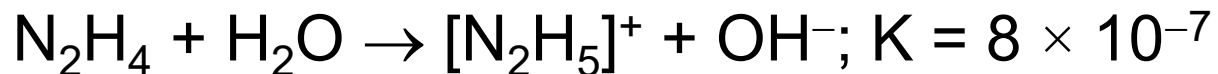
Reines Hydrazin zerfällt (nach Initialzündung) explosionsartig:



Wässrige Hydrazinlösungen sind stabil und wirken reduzierend:



$N_2H_4$  ist eine schwächere Base als  $NH_3$ :

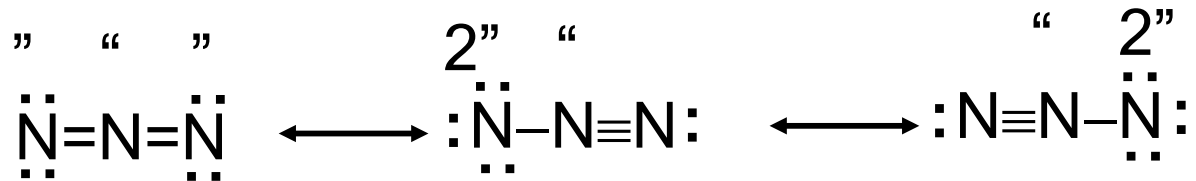


# Stickstoffwasserstoffsäure und Azide

$\text{NaN}_3$  aus Natriumamid und  $\text{N}_2\text{O}$  (Lachgas):



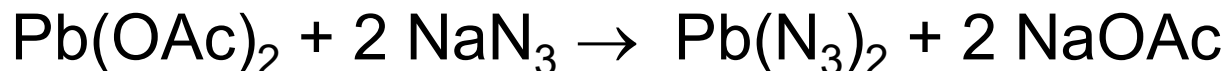
Das Azid-Ion ist linear:



Resonanzstrukturen

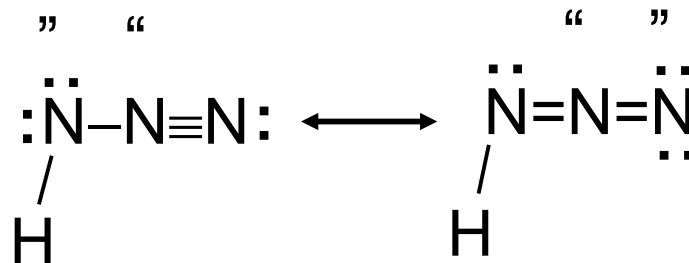
In ionischen Verbindungen ist das Azid-Ion linear und relativ stabil.

💣\* In Schwermetallaziden ist  $\text{N}_3^-$  gewinkelt, weil hoher kovalenter Bindungsanteil. Explosion! 💣\*



# Stickstoffwasserstoffsäure und Azide

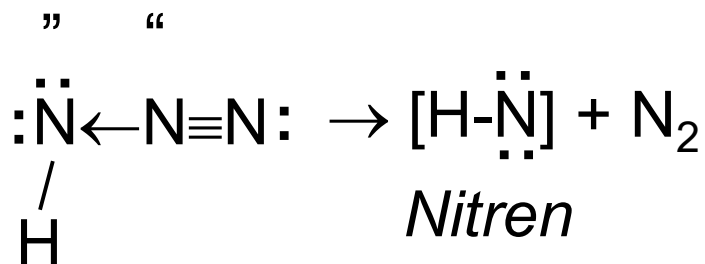
Ansäuern von  $\text{MN}_3$  ergibt Stickstoffwasserstoffsäure  
(Sdp.  $36^\circ\text{C}$ ,  $\text{pKs}$ : 4.9)



Der Zerfall von  $\text{HN}_3$  ist stark exotherm, 2 Mole Gas:



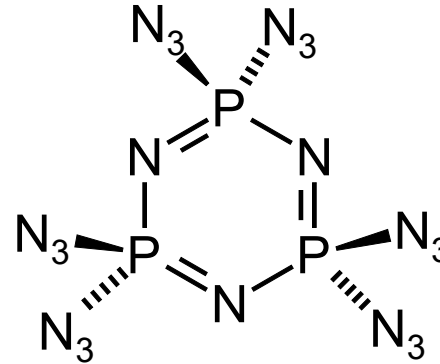
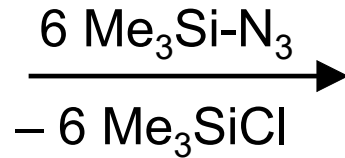
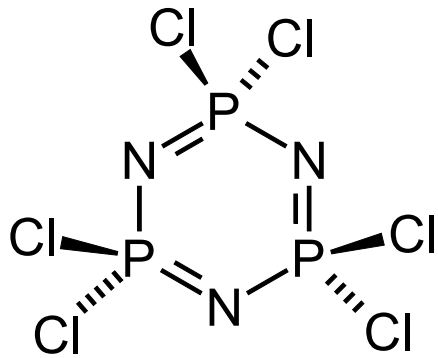
Organische Azide als *Nitren*-Stickstoff-Addukte:



6 Valenzelektronen, vgl. Carben  $:\text{CH}_2$

# Moleküle, die man besser nicht herstellt.....(wenn man keine Ahnung davon hat)

**Faustregel: Azide mit >25% N sind explosiv (Tosylazid: 21%N, stabil )**



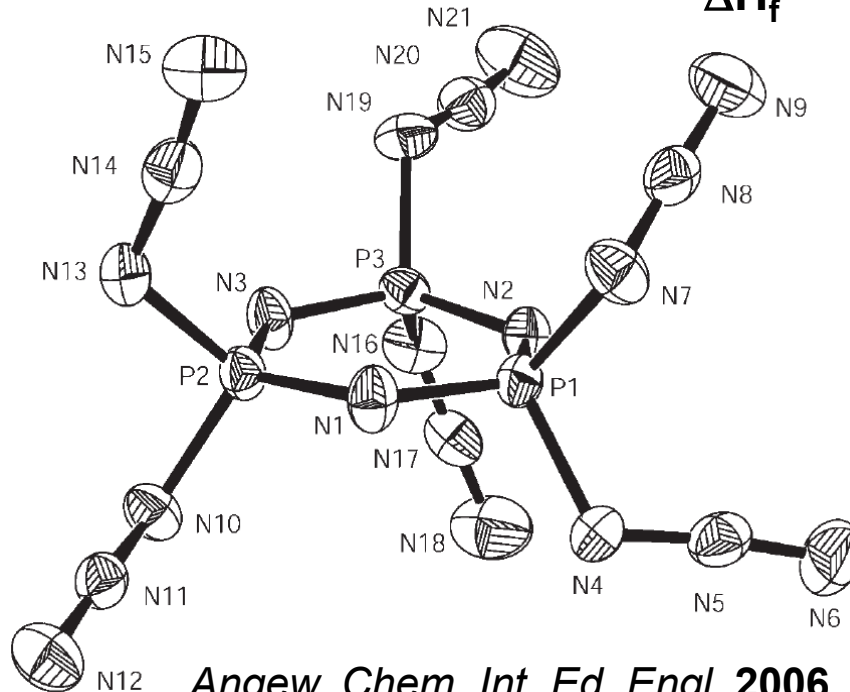
**75% N**

**$\Delta H_f^{\text{calc}} = + 1413 \text{ kJ mol}^{-1}$**



Prof. Dr. T. Klapötke

Energetic Materials Research  
LMU München

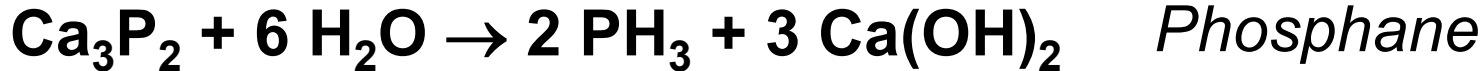
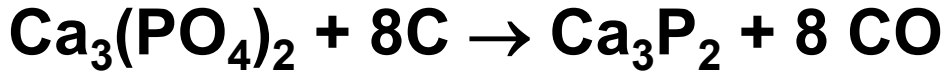


*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 6037

# Phosphane

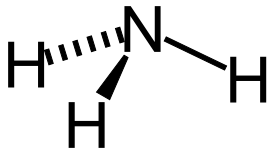
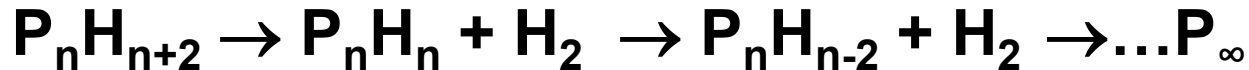


*Phosphide*

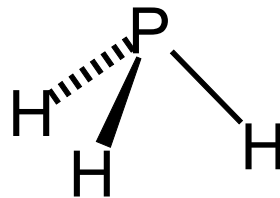


*Phosphane*

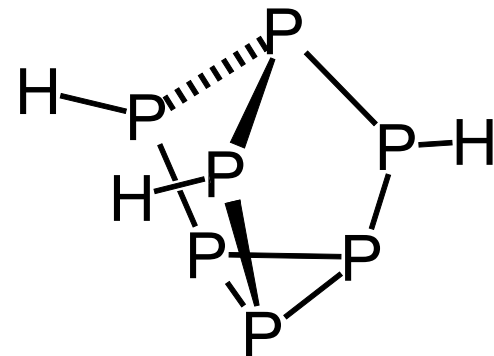
Phosphane sind thermisch labile Verbindungen:



$\Sigma^\circ(\text{N}) = 323.4$   
 $E_{\text{inv}} = 12.6 \text{ kJ/mol}$   
starke Base



$\Sigma^\circ(\text{P}) = 280$   
 $E_{\text{inv}} = 155 \text{ kJ/mol}$   
schwache Base

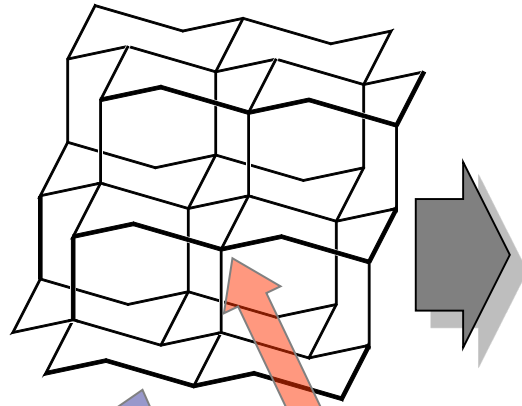


$\text{P}_7\text{H}_3$ , Käfigverbindung

# Sauerstoffwasserstoff-Verbindungen: $H_2O$

*Kubisches Eis* hat eine Diamantstruktur = kdP;  $\frac{1}{2}$  Tetraederlücken besetzt:

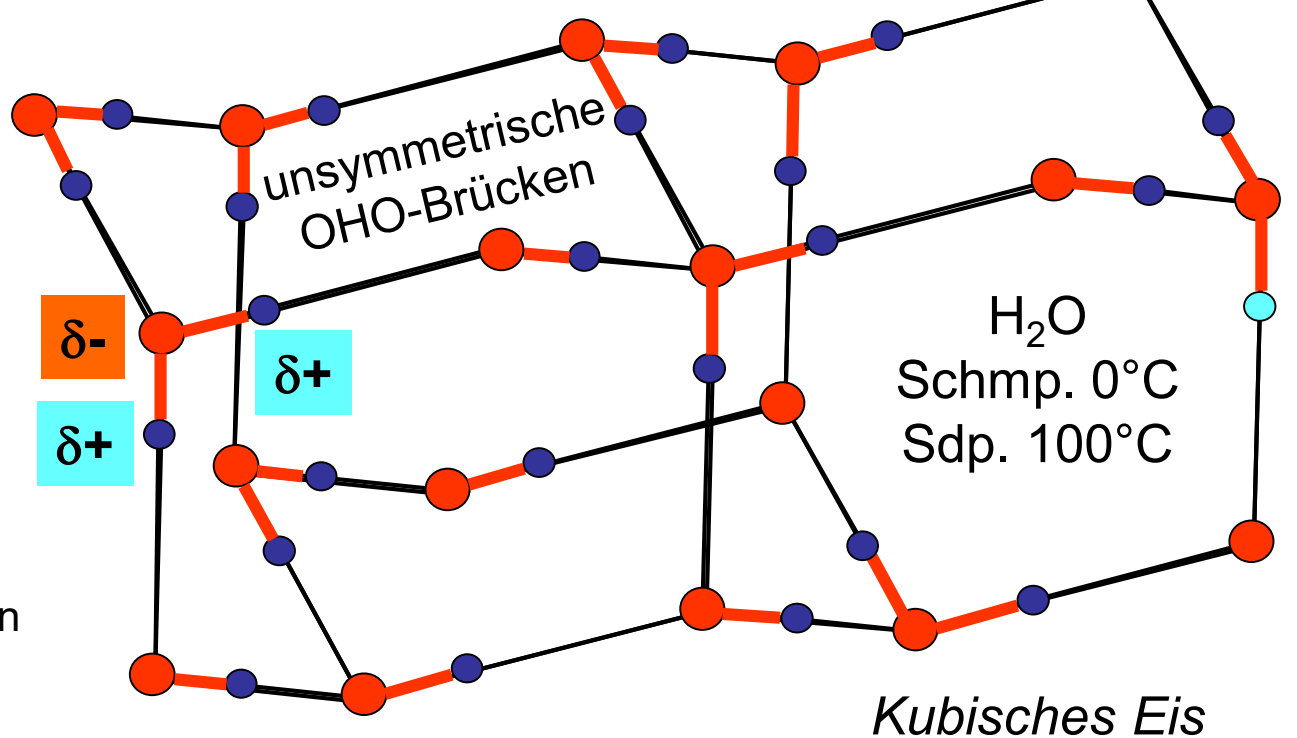
*kubischer Diamant*



Ersatz von C durch O

Einfügen von H auf den Verbindungsachsen

Die O-H-Bindungen sind stark polar



Weitere (bisher bekannte) Eismodifikationen leiten sich von  $SiO_2$ -Strukturen ab.

$H_2O_{(l)}$  ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) ist dichter als Eis ( $0.92 \text{ g/cm}^3$ ):

⇒ Schmelzen von Eis unter Druck

⇒ Erosion durch gefrierendes Wassers

⇒ Schwimmen des Eises auf  $H_2O_{(l)}$ .

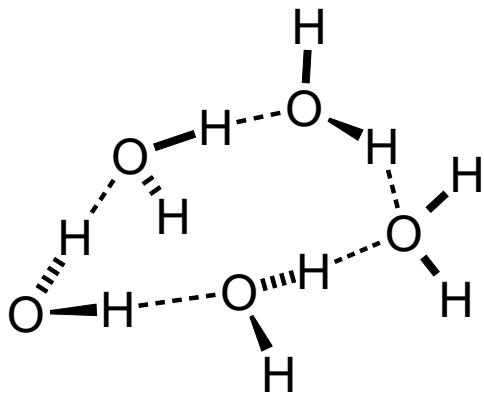
# Clathrate

Clathrate sind Substanzen, die aus einem Wirtsgitter mit darin eingeschlossenen Molekülen bestehen.

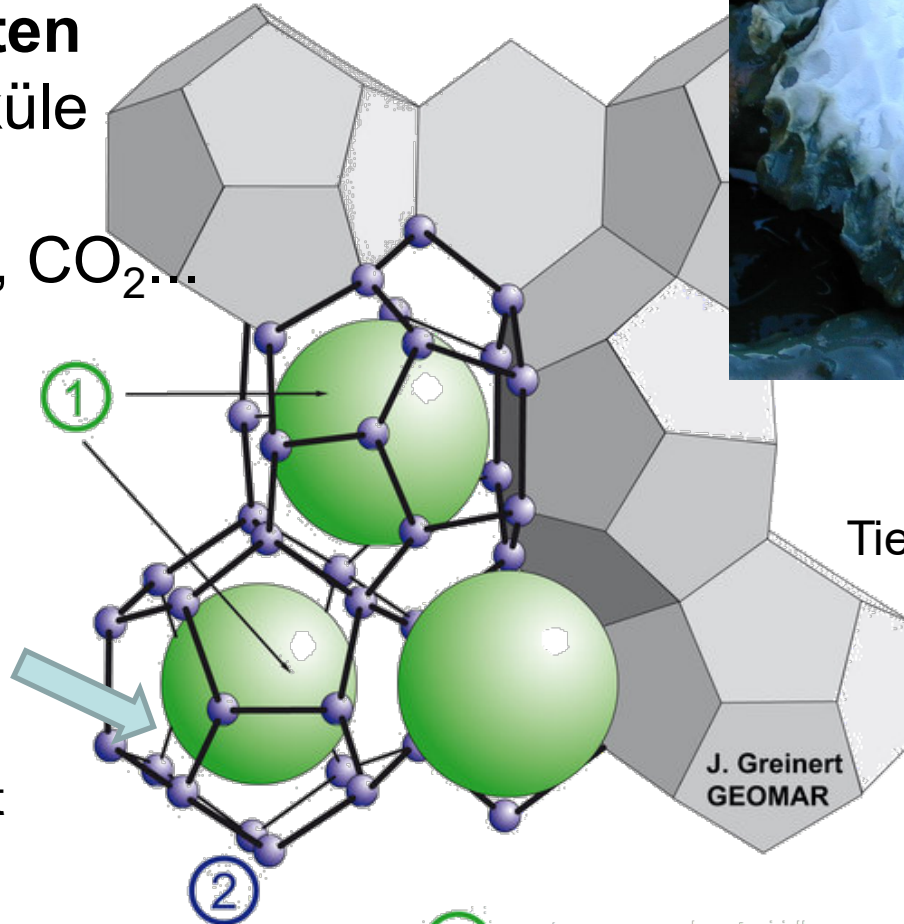
Wassermoleküle sind Tektone (Bausteine) in **Hydrat-Clathraten**

Häufige Gasmoleküle als «Gäste»:

Edelgase, Methan, CO<sub>2</sub>...



Fünfgliedrige Baueinheit aus (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>.



① Gasmoleküle

② Wassermoleküle

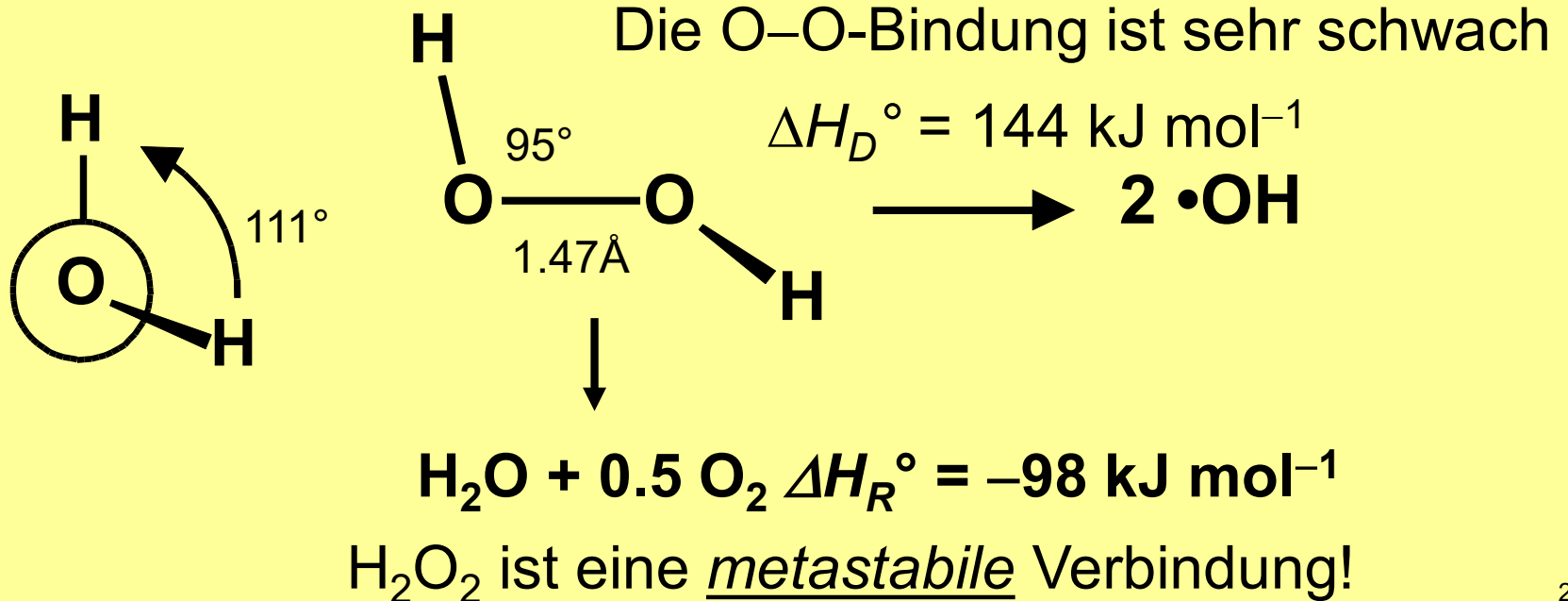
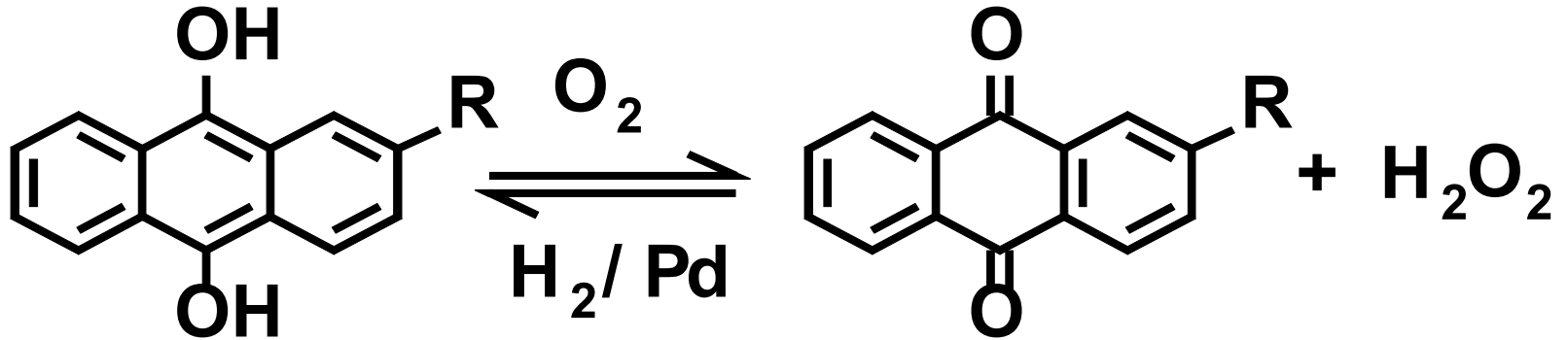


Methan-Clathrat  
CH<sub>4</sub>×5.75 H<sub>2</sub>O  
Tiefsee vor der Küste  
von Oregon



Technische Herstellung von  $H_2O_2$ :

Antrachinon-Verfahren



# Photokatalytische Wasserspaltung

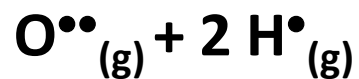
## Energien

100 nm = 1196 kJ mol<sup>-1</sup>

500 nm = 240 kJ mol<sup>-1</sup>

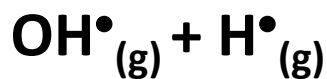
1000 nm = 120 kJ mol<sup>-1</sup>

E (kJ mol<sup>-1</sup>)

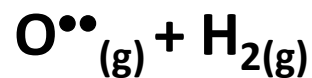


426

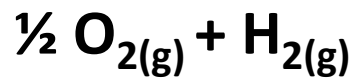
(242 nm)



436



248

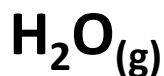


-247

(480 nm)

497

(242 nm)



0 V vs. NHE



1.23 V vs. NHE

# Herausforderungen

Trotz der Tatsache, dass genügend Sonnenergie zur  $\text{H}_2\text{O}$  Spaltung zur Verfügung steht, müssen noch grosse Probleme gelöst werden:

Effiziente Photonenabsorption und Erzeugung eines Elektrons  $e$  (Reduktion) und Lochs  $h^+$  (Oxidation) mit ausreichendem Potential.

Lange Lebensdauer des ladungstrennten Zustandes durch schnelle Migration von  $e$  und  $h^+$  im Katalysatormaterial

Unterdrückung der Ladungs-Rekombination

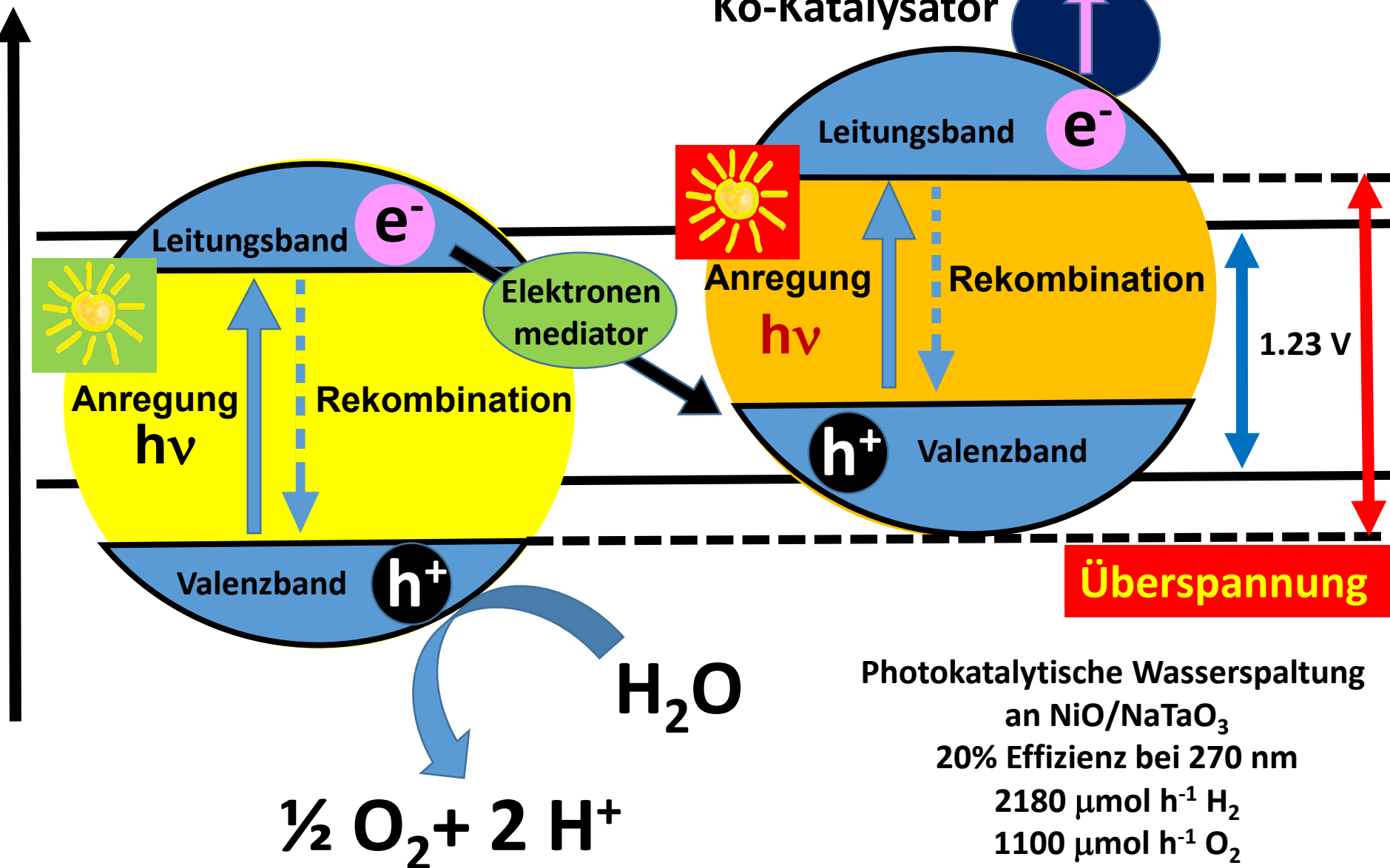
Unterdrückung der Rückreaktion von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$

Nota bene: Ein guter Katalysator für die Wasserspaltung ist auch ein guter Katalysator für die Entstehung (mikroskopische Reversibilität)

Hohe chemische Stabilität des Katalyse-Systems

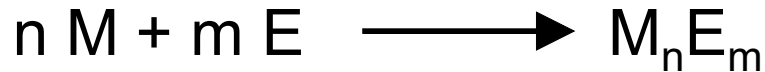
# «Z-Schema» zur Überwindung der Schwierigkeiten der photokatalytischen H<sub>2</sub>O Spaltung

Potential

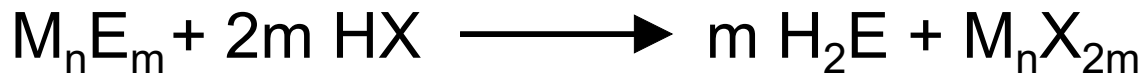


Photokatalytische Wasserspaltung  
an NiO/NaTaO<sub>3</sub>  
20% Effizienz bei 270 nm  
2180 μmol h<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>  
1100 μmol h<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>

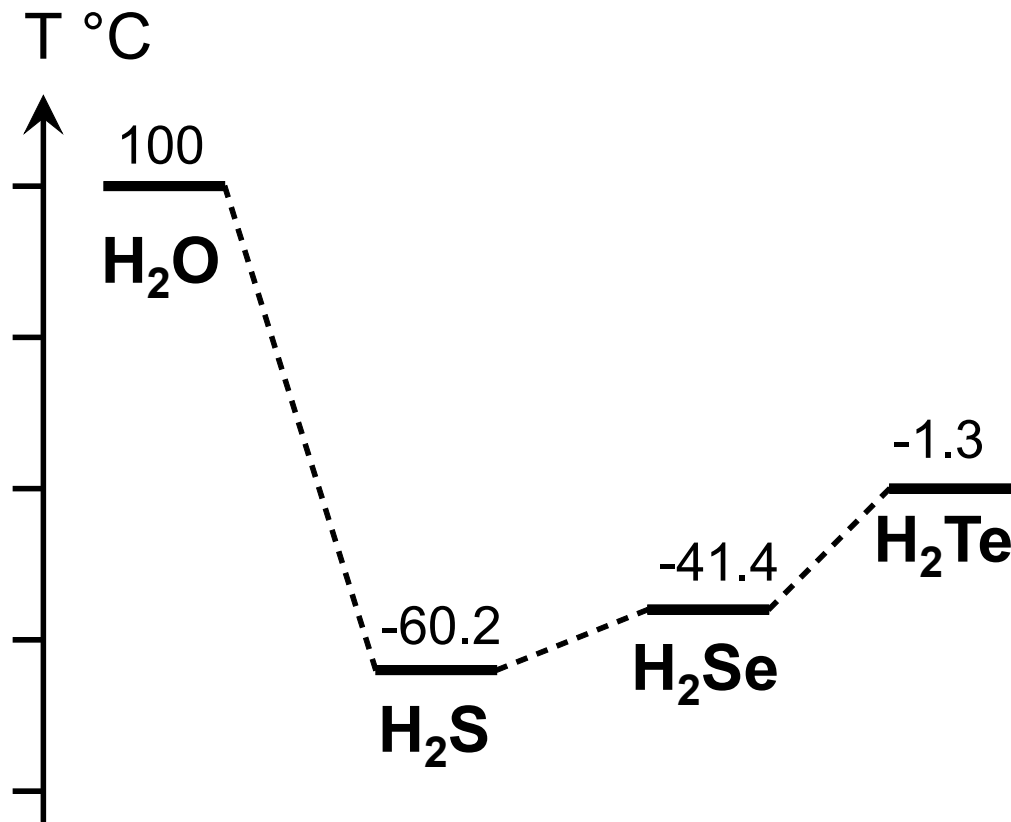
# Chalkogen Wasserstoffverbindungen, H<sub>2</sub>E (E = S, Se, Te)



Direktsynthese Metalchalkogenid

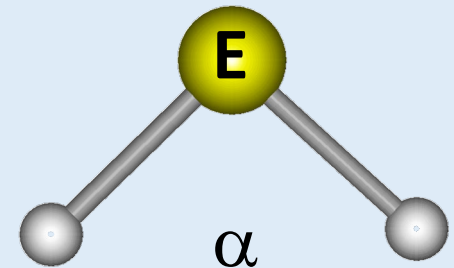


Protolyse



Normal: Siedepunkt steigt mit grösserem Molekulargewicht.

Anomalie: Hoher Siedepunkt H<sub>2</sub>O → starke Wasserstoffbrückenbindungen.



E = O: 104.5°

E = S: 92°

E = Se: 91°

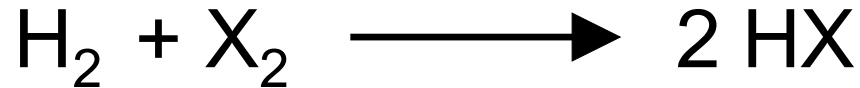
E = Te: 90°

hoch toxisch

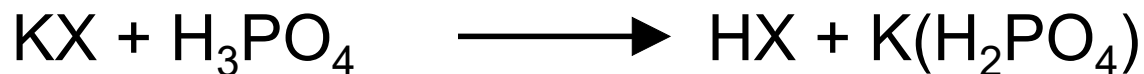
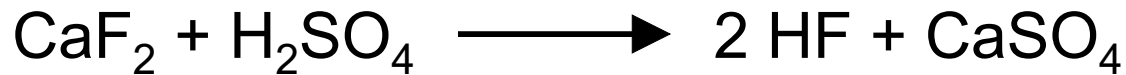
übelriechend

zunehmend instabil

# Halogen-Wasserstoff-Verbindungen



Direktsynthese in der Gasphase  
abnehmend exotherm (hohe Temp., Kat für X = Br, I)



Protolyse mit starken oder schwerflüchtigen Säuren  
nicht oxidierend für X = Br, I

**HF:** Sdp. 19.5 °C (Schmp. -83.4 °C)

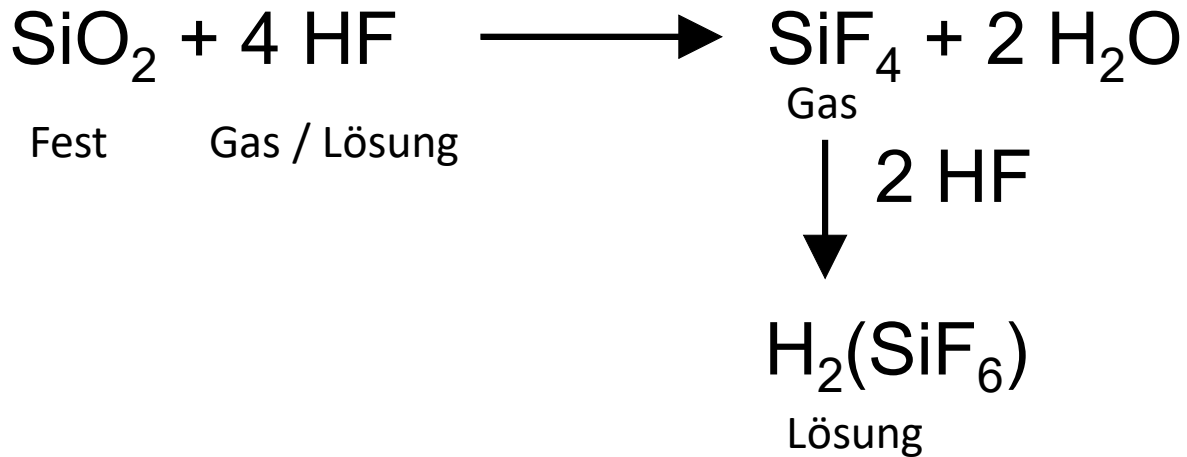
Starke F $\bar{E}\bar{E}\bar{E}$ H $\bar{E}\bar{E}\bar{E}$ F-Brücken

**HCl:** Sdp. -85.0 °C

**HBr:** Sdp. -66.4 °C

**HI:** Sdp. -35.4 °C

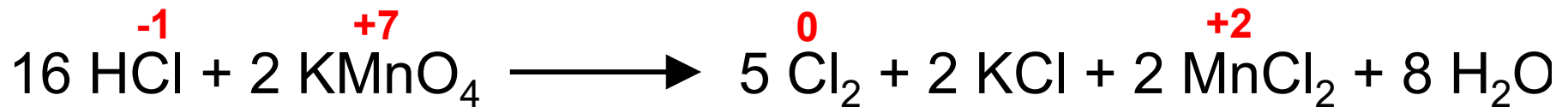
# Eigenschaften von Halogen-Wasserstoff-Verbindungen



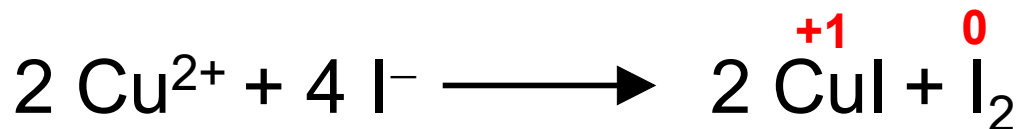
Glasätzen



M elektropositiver als H  
 $\Delta E^\circ (\text{M}^{n+} + n e)$  negativ



Laborsynthese von  $\text{Cl}_2$  in konzentrierter HCl



Redoxchemie der  
schweren Halogenide

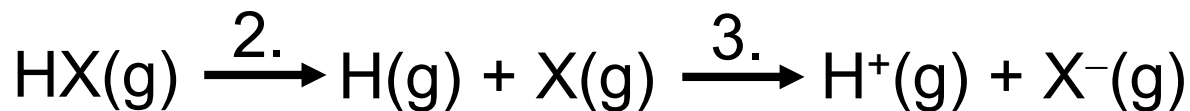


## Wasserstoff-Halogen-Verbindungen: HX (X = F – I)

*Definition:* eine Brønstedt-Säure erhöht die Konzentration solvatisierter Protonen.



$$K = \frac{[\text{H}_{\text{solv}}]^+ [\text{X}_{\text{solv}}]^-}{[\text{HX}_{\text{solv}}]} \quad \begin{array}{l} \Delta G_R^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \Delta G_R^\circ = -RT \ln K \end{array}$$



1. ↑

↓ 4.



Bindungsstärke ⇔ Säurestärke

	HF	HCl	HBr	HI
1. Solvatationsenthalpie (endotherm)				
2. Dissoziationsenthalpie (endotherm)	$\Delta G_R^\circ$	18	-40	-54
3. Ionisierungsenergie (endotherm)	[kJmol <sup>-1</sup> ]			
Elektronenaffinität (exotherm)	$\Delta E_{\text{diss}}$	535.1	404.5	339.1
4. Solvatationsenthalpie (exotherm)	[kJmol <sup>-1</sup> ]			
	$\mu_D$	1.91	1.03	0.79
		0.38		