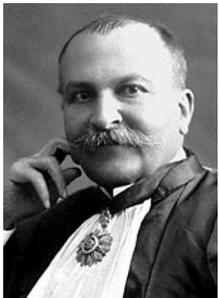
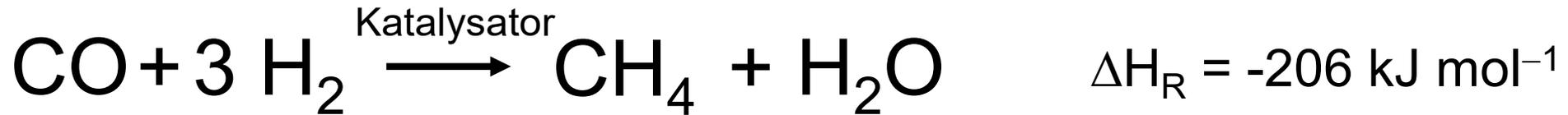


Elementwasserstoffverbindungen

Literatur

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

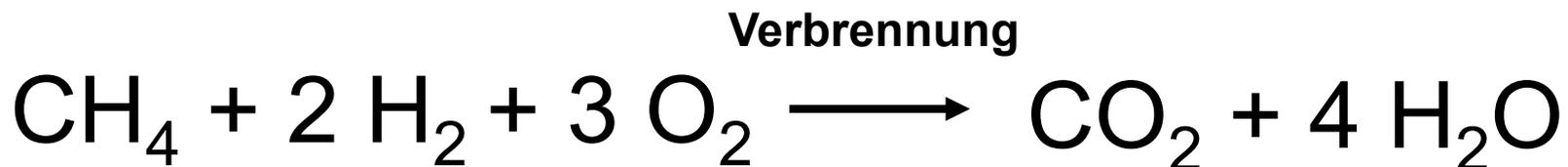
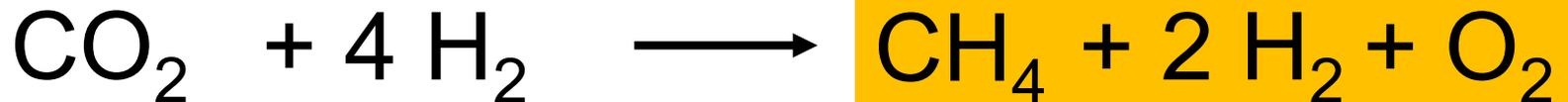
Kohlenwasserstoffe: Sabatier-Prozess



Paul Sabatier

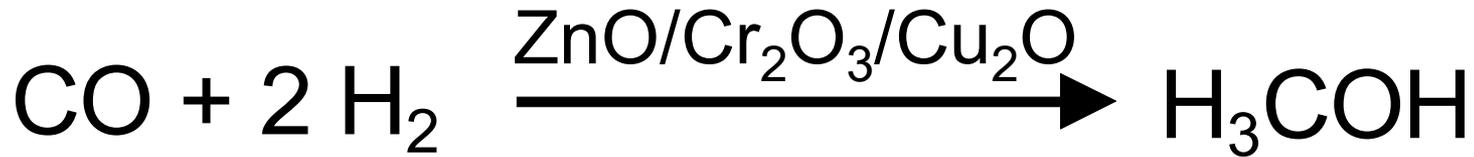
Nobelpreis für Chemie 1912
für katalytische Hydrierungen

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



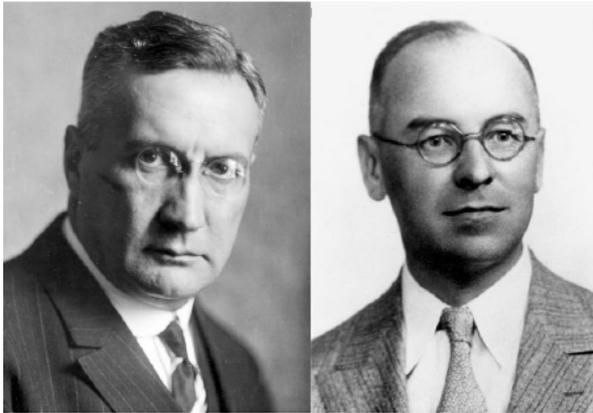
$$\Delta H_{\text{R}} = -1286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Kohlenwasserstoffe: Fischer-Tropsch (Kohleverflüssigung)

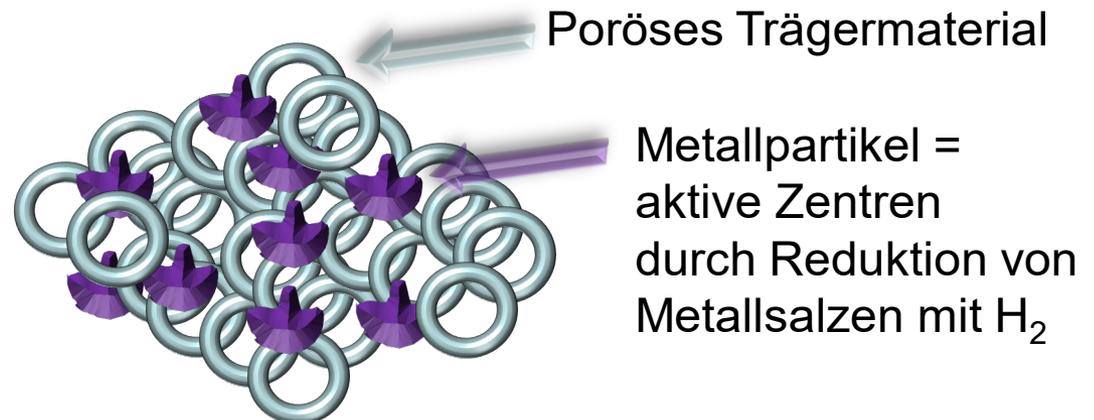


$T = 160 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$

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



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

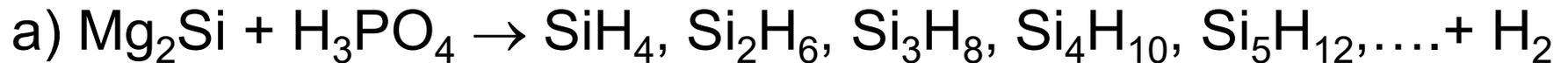


Silane

Klassen von Silanen:

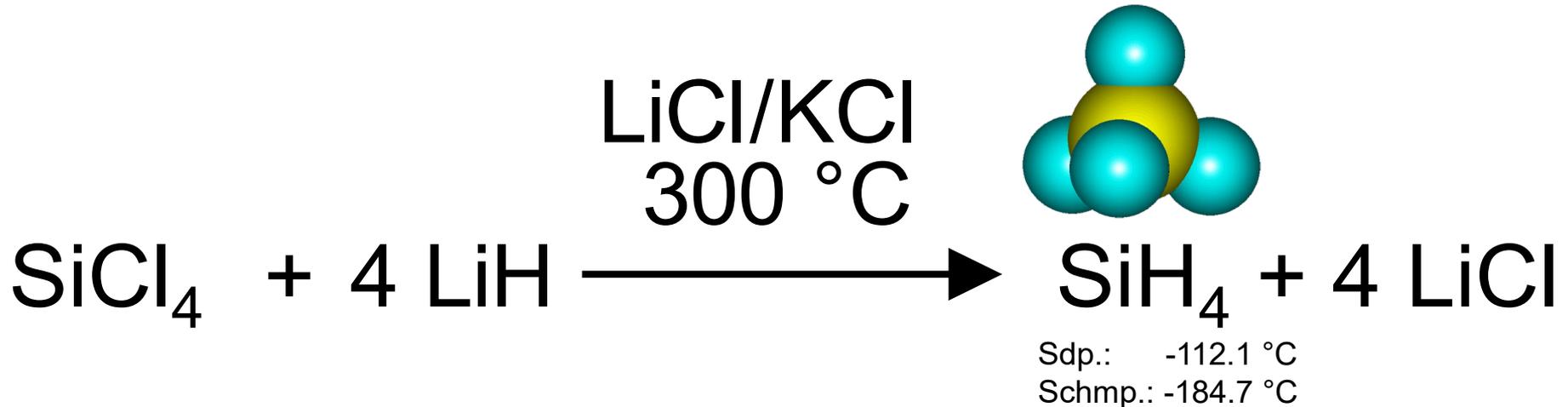
- a) $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ Kettensilane
- b) Si_nH_{2n} Zyklosilane
- c) Si_nH_n Vernetzte Polymere

Allgemeine Synthese: Protonierung von Siliziden

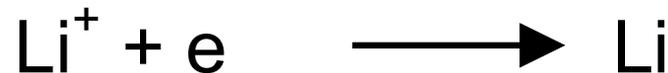


Synthese von SiH₄

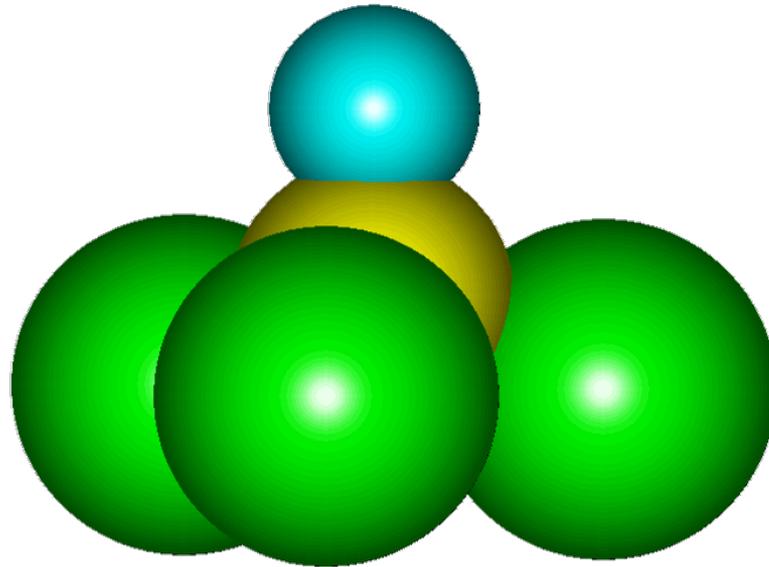
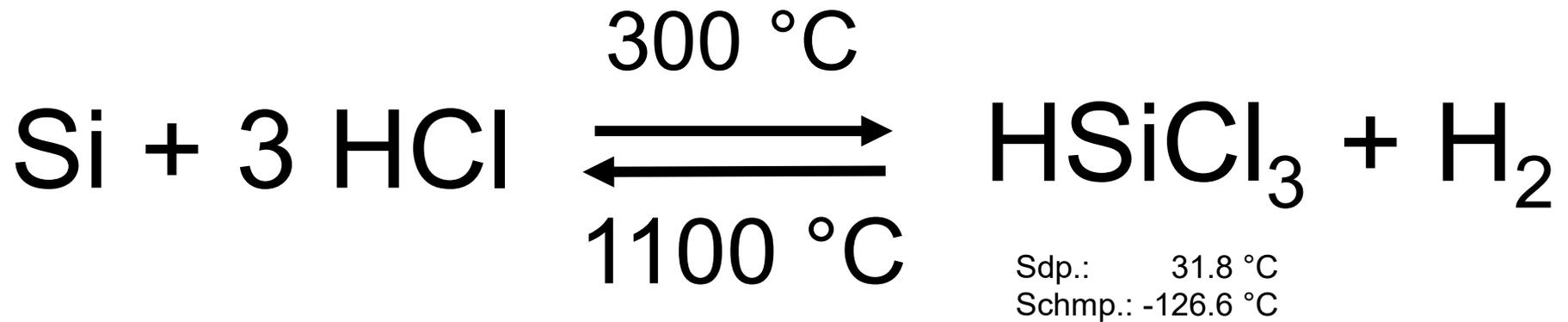
Hydrogenierung von Halogensilanen in einer Salzschmelze



Kopplung an die Elektrolyse von LiCl:



Herstellung von Trichlorsilan («Silicoform»)



Stickstoffwasserstoff-Verbindungen

Folgende Stickstoff-Wasserstoffe sind von grundlegender Bedeutung:

Ammoniak: NH₃

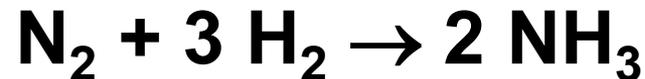
Hydrazin N₂H₄

Stickstoffwasserstoffsäure HN₃

(siehe auch Hydroxylamin NH₂OH, Diazen N₂H₂ (bei tiefen Temperaturen)

Tetrazen N₄H₂ = HN=N-N=NH (bei tiefen Temperaturen).

Grosstechnisch wird NH₃ nach dem Haber-Bosch-Verfahren hergestellt:



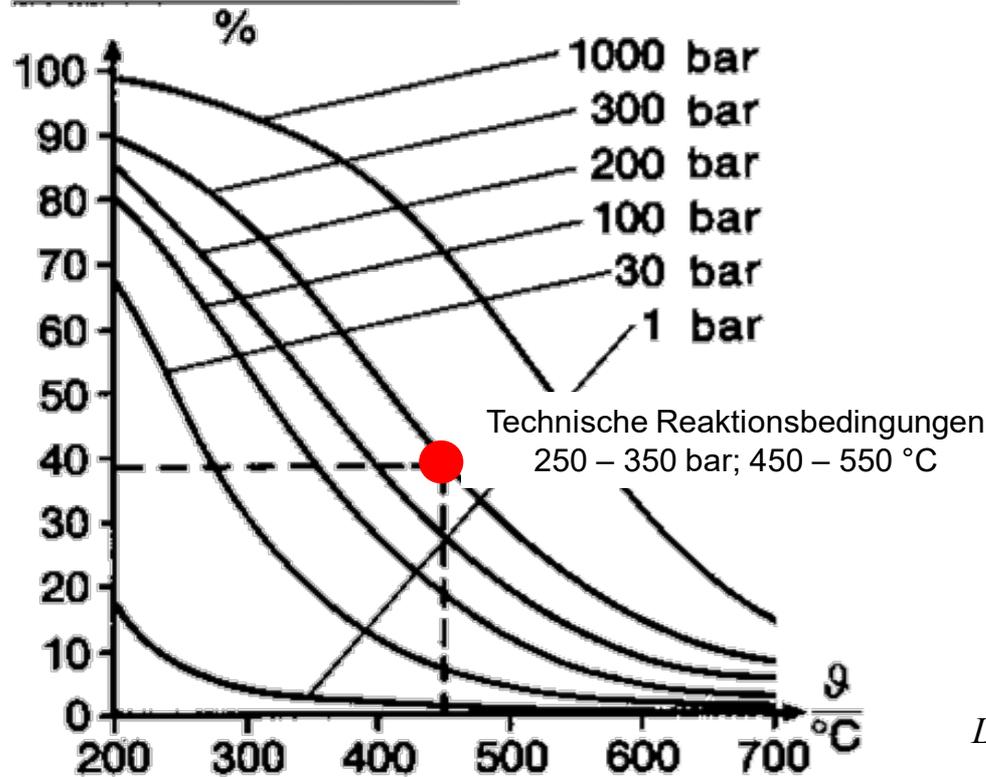
$$\Delta_f H^\circ = -46 \text{ kJmol}^{-1}$$

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 (NH₃)



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

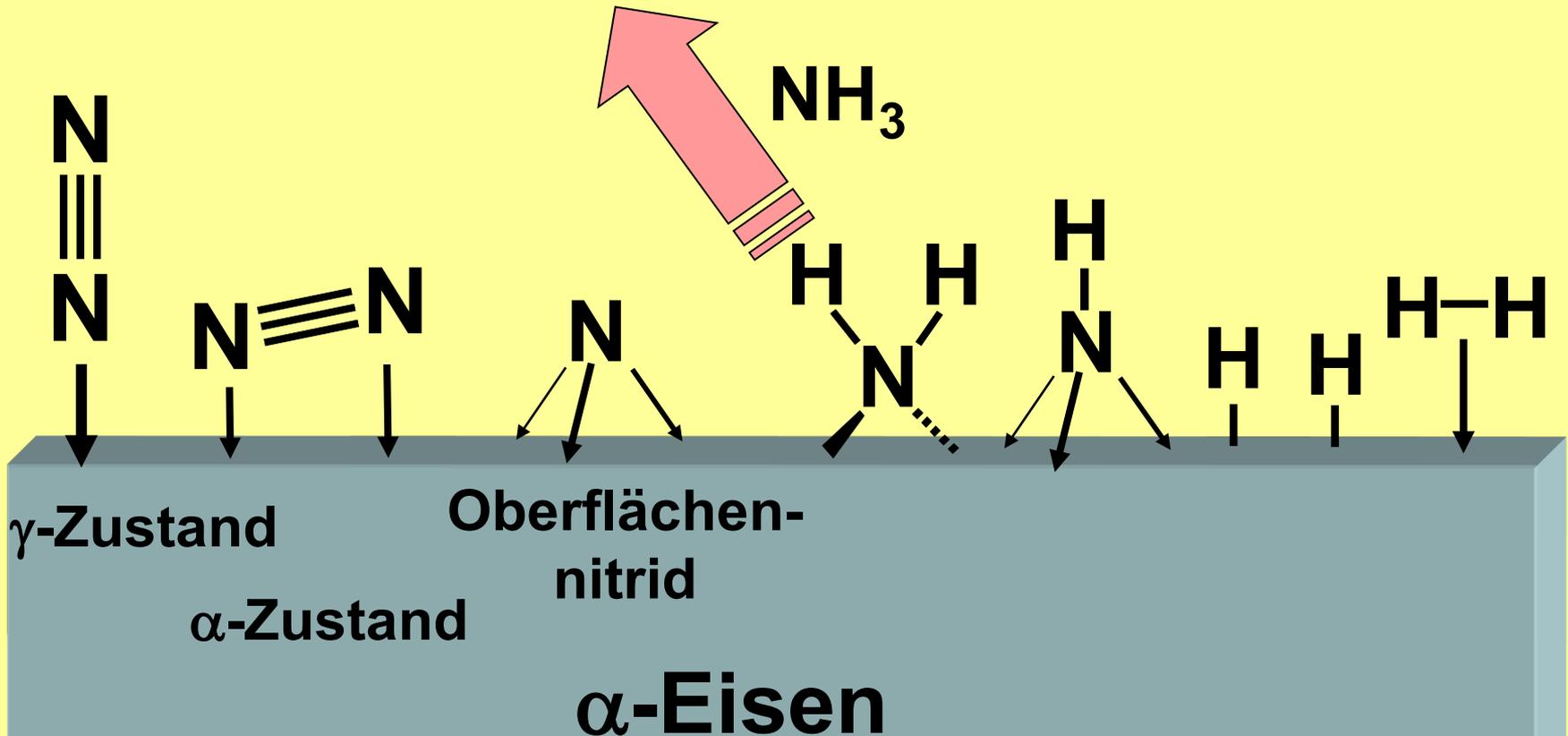
Haber verwendete Os als Katalysator (1908). Mittasch entwickelte billigere Mischkatalysatoren: Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 , Al_2O_3 , K_2O und CaO .

Al_2O_3 und CaO wirken als Strukturpromotoren, K_2O als elektronischer Promotor.

Der eigentliche Katalysator wird durch vorsichtige Hydrierung mit H_2 beladenem Reaktionsgas gewonnen: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe} + 3 \text{H}_2\text{O}$



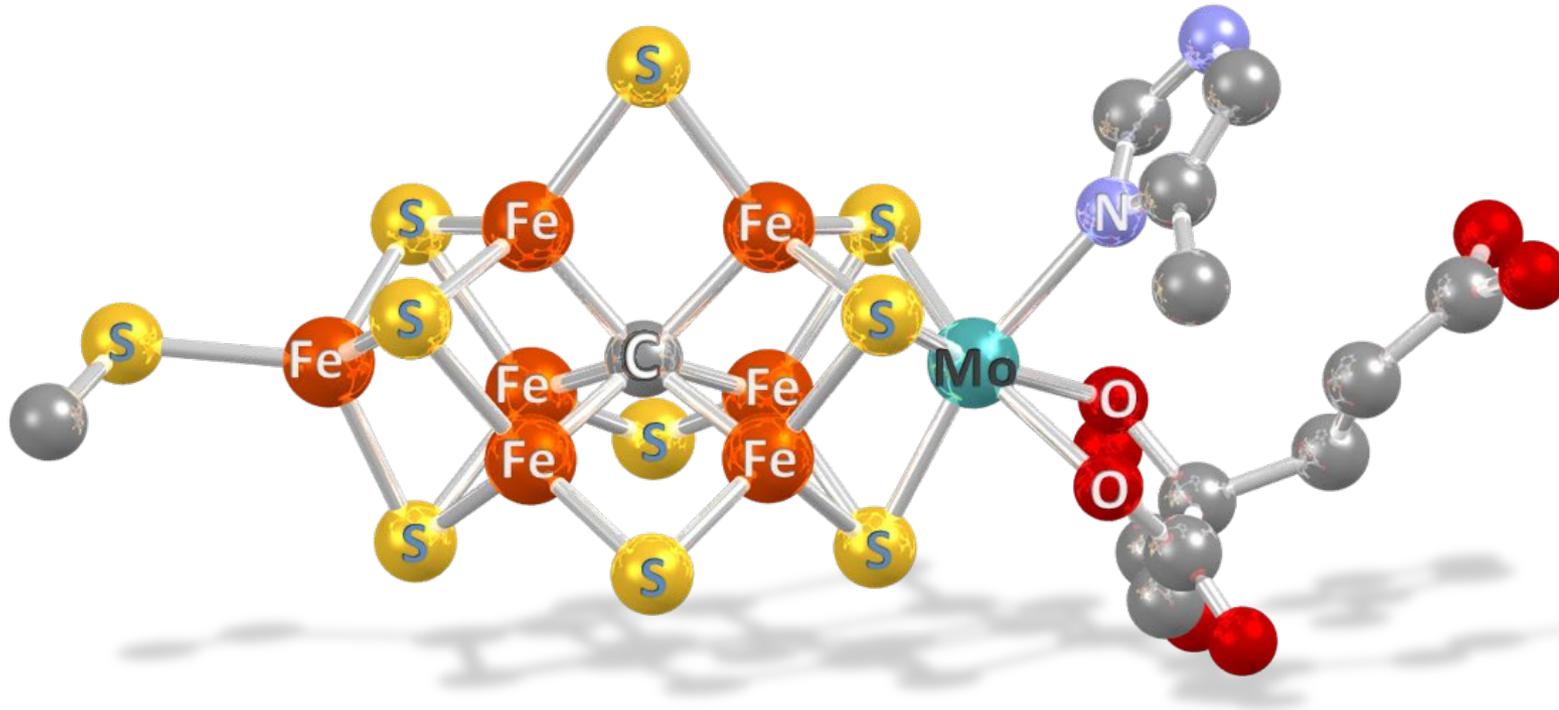
Mechanismus der NH_3 -Entstehung auf der Katalysatoroberfläche



K_2O erhöht die Elektronendichte an den Fe-Zentren
 \Rightarrow verstärkte "Rückbindung" in π^* -Orbitale von N_2

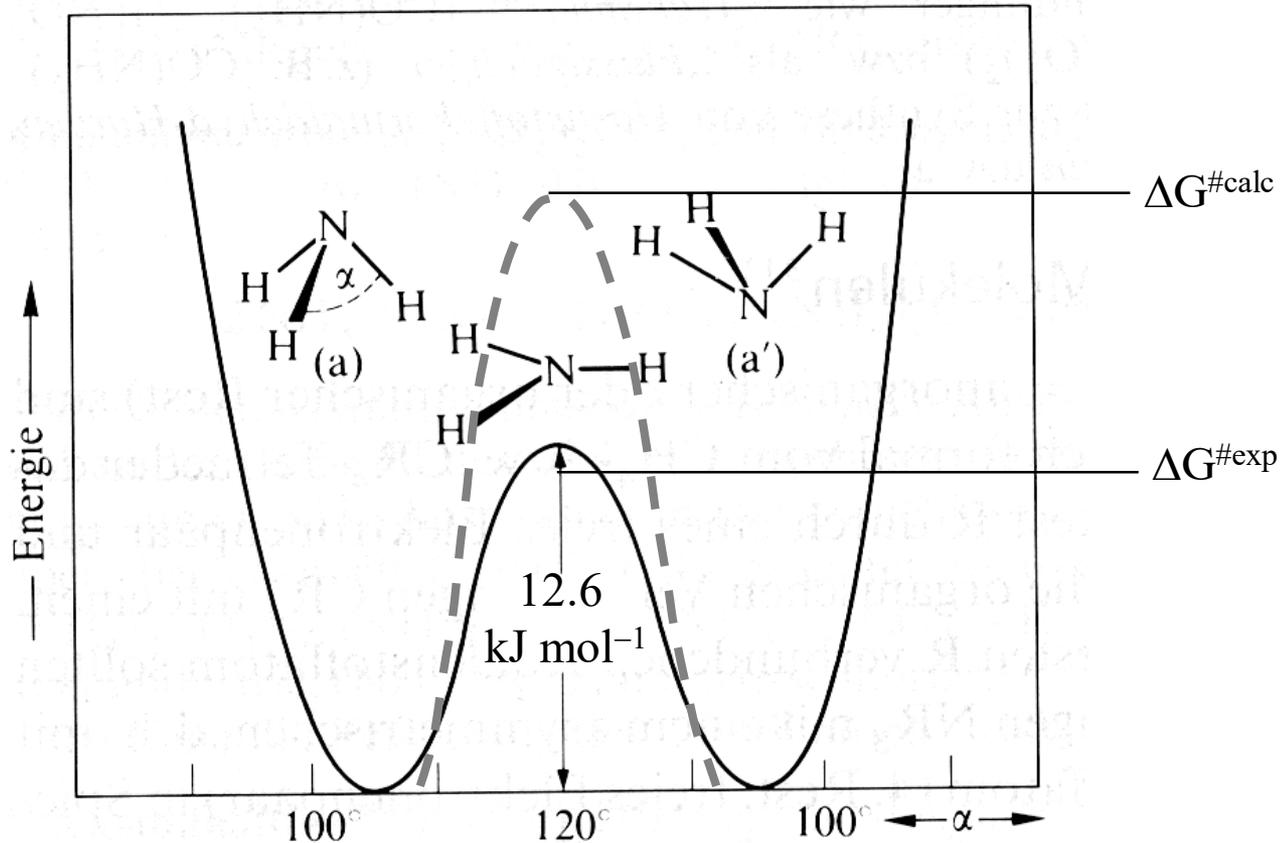
Das aktive Zentrum in Nitrogenase

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 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 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 NH_3

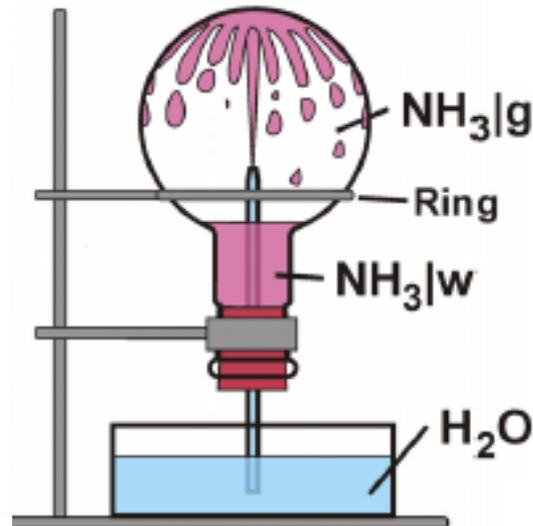
NH_3 (Schmp. -78°C , Sdp. -33°C) lässt sich leicht verflüssigen.

Flüssiges NH_3 dissoziiert in geringem Mass (*Autoprotolyse*):



NH_3 ist wie H_2O ein gutes Lösungsmittel für Salze.

Bei 15°C lösen sich in einem Liter H_2O , 772 l NH_3 .



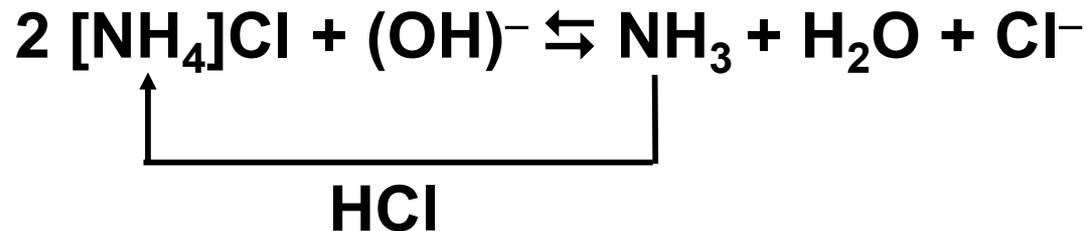
Reaktivität von NH₃

NH₃ ist eine schwache Base: $K = 1.81 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{p}K_{\text{b}} = 4.74$



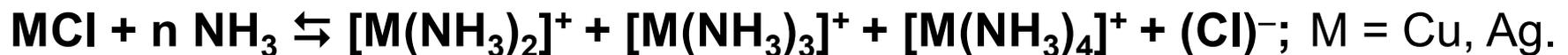
Unter Normalbedingungen ist [NH₄]OH unbekannt \Leftrightarrow [NH₃ x H₂O]

Starke bzw. schwerflüchtige Basen setzen NH₃ frei:



Mit Säuren reagiert NH₃ zu **Ammonium-Salzen**.

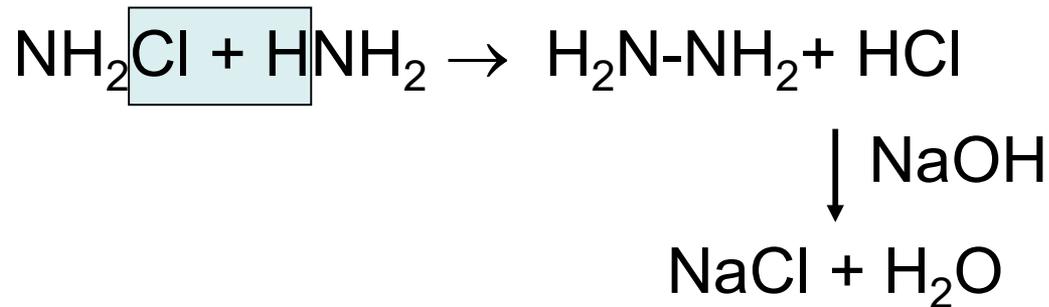
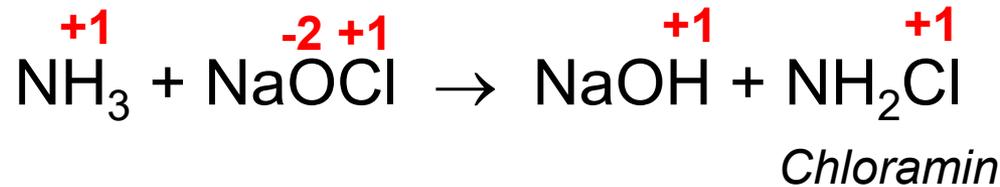
NH₃ bindet an Metallkationen, es entstehen *Koordinationsverbindungen (Komplexe)*:



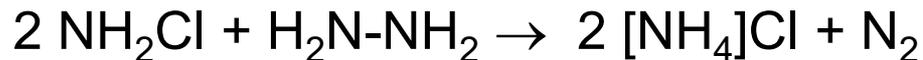
Relativ schwache M-N-Bindung; Produktkomplexe in einem schnellen Gleichgewicht.

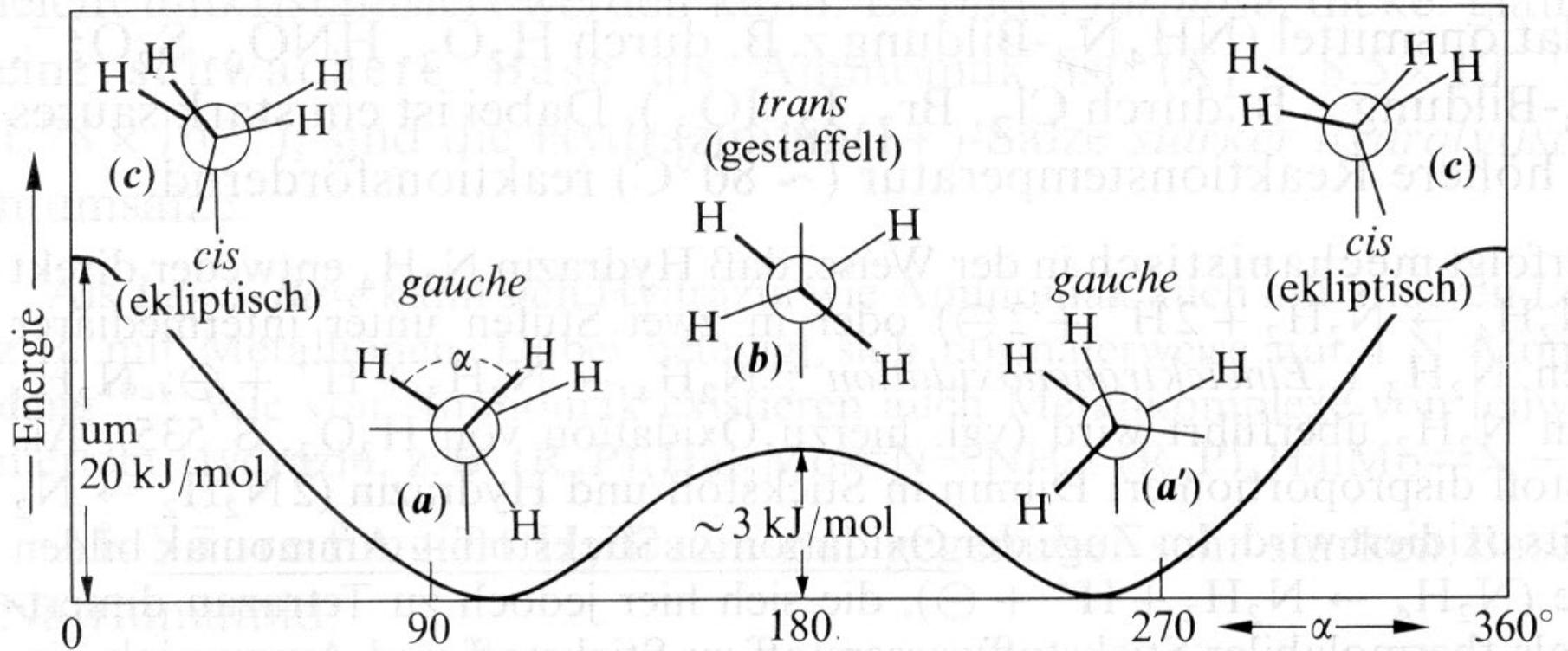
Hydrazin

Raschig-Synthese:



Schwermetalle katalysieren die unerwünschte Reaktion:





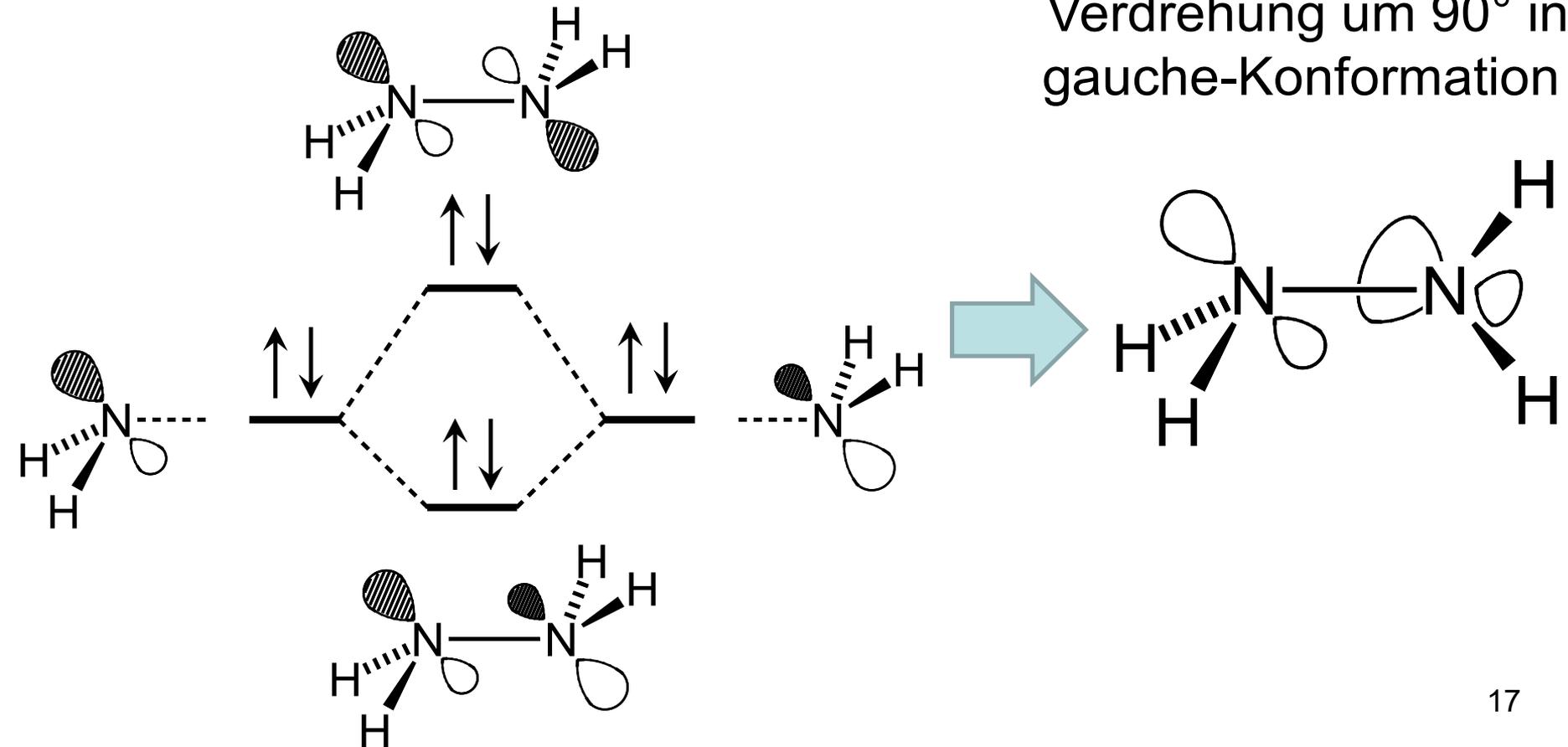
Hydrazin entsteht als **racemisches Gemisch** zweier *Enantiomere*, die sich rasch ineinander umwandeln.

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° in
gauche-Konformation !



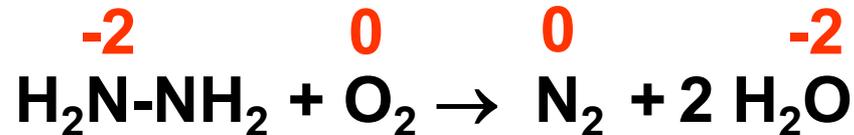
Eigenschaften und Reaktivität von N_2H_4

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

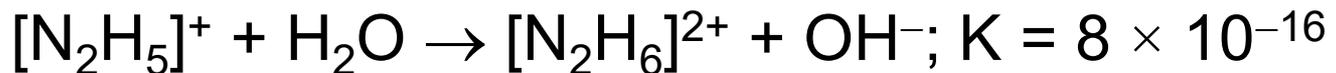
Reines Hydrazin zerfällt (nach Initialzündung) explosionsartig:



Wässrige Hydrazinlösungen sind stabil und wirken reduzierend:



N_2H_4 ist eine schwächere Base als NH_3 :

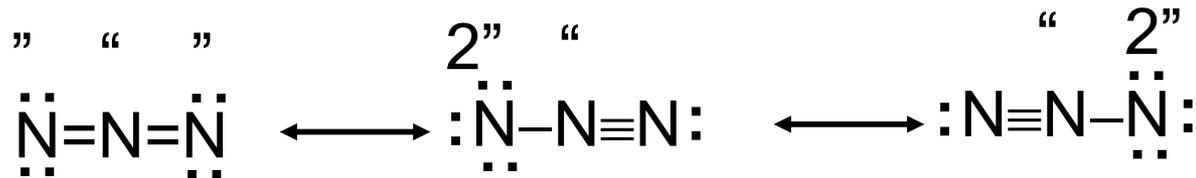


Stickstoffwasserstoffsäure und Azide

NaN_3 aus Natriumamid und N_2O (Lachgas):



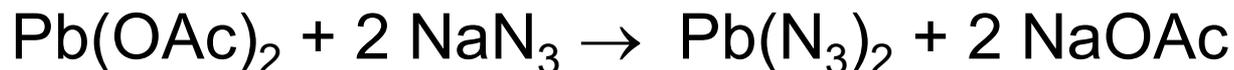
Das Azid-Ion ist linear:



Resonanzstrukturen

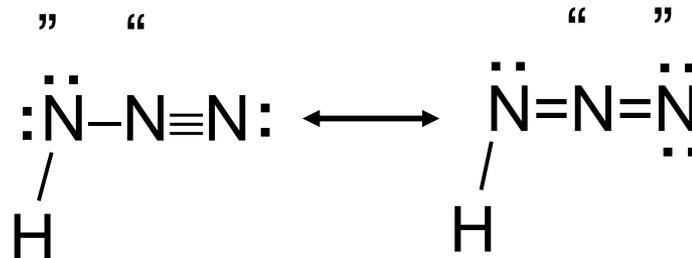
In ionischen Verbindungen ist das Azid-Ion linear und relativ stabil.

💣* In Schwermetallaziden ist N_3^- gewinkelt, weil hoher kovalenter Bindungsanteil. Explosion! 💣*

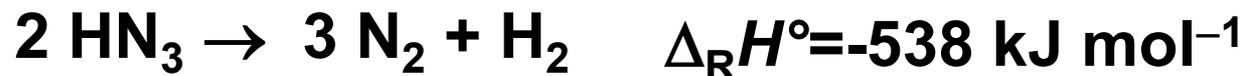


Stickstoffwasserstoffsäure und Azide

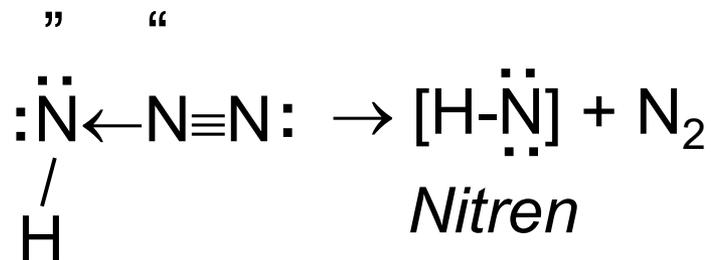
Ansäuern von MN_3 ergibt Stickstoffwasserstoffsäure
(Sdp. 36°C , pKs : 4.9)



Der Zerfall von HN_3 ist stark exotherm, 2 Mole Gas:



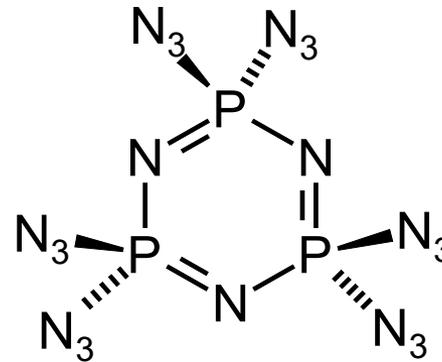
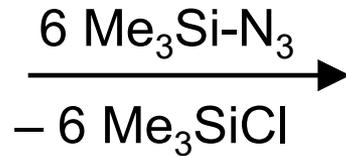
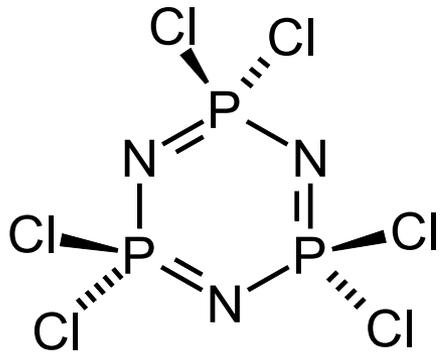
Organische Azide als *Nitren*-Stickstoff-Addukte:



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)



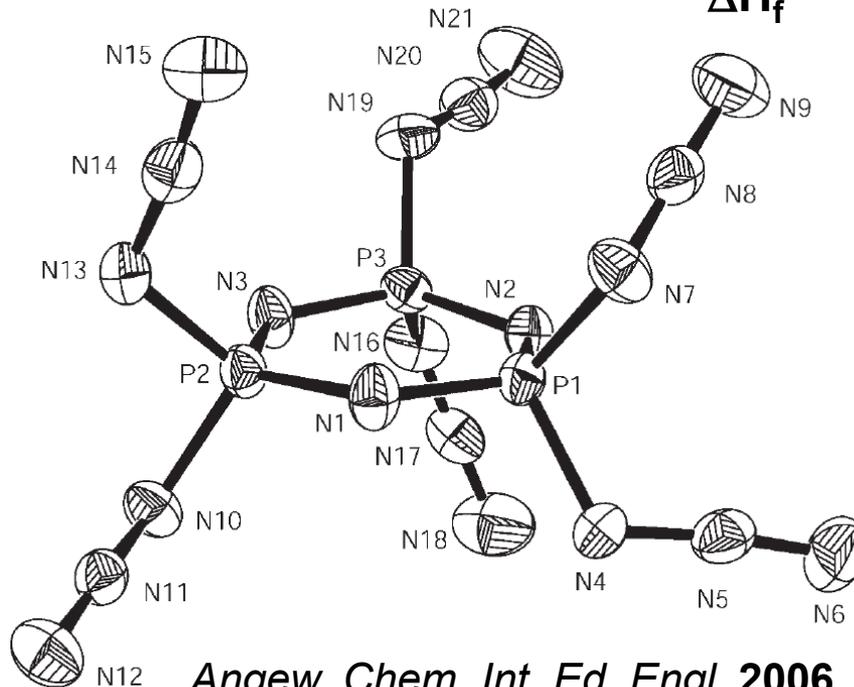
75% N

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



Prof. Dr. T. Klapötke

Energetic Materials Research
LMU München

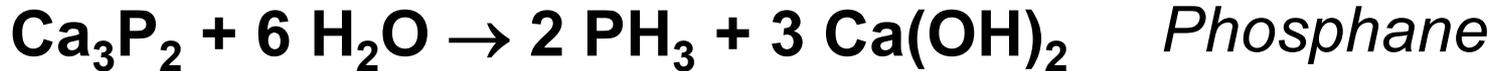
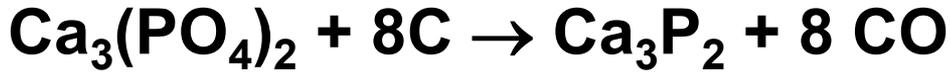


Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2006**, 45, 6037

Phosphane

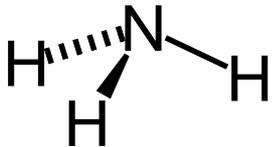
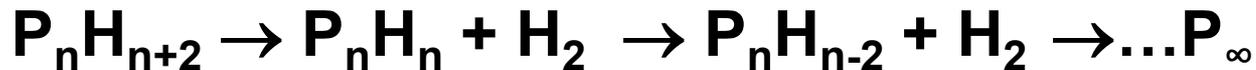


Phosphide

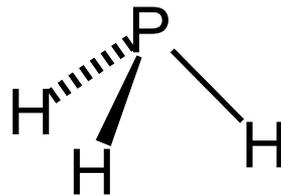


Phosphane

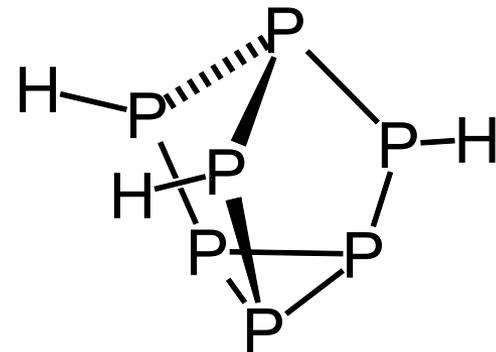
Phosphane sind thermisch labile Verbindungen:



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



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

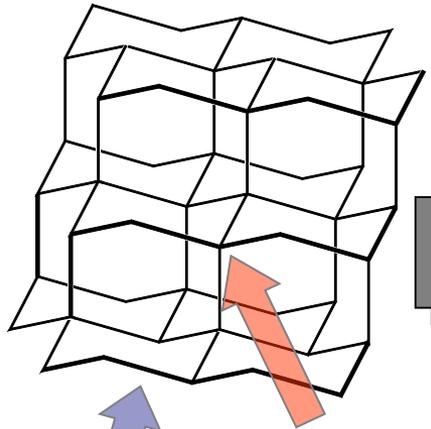


P_7H_3 , Käfigverbindung

Sauerstoffwasserstoff-Verbindungen: H_2O

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

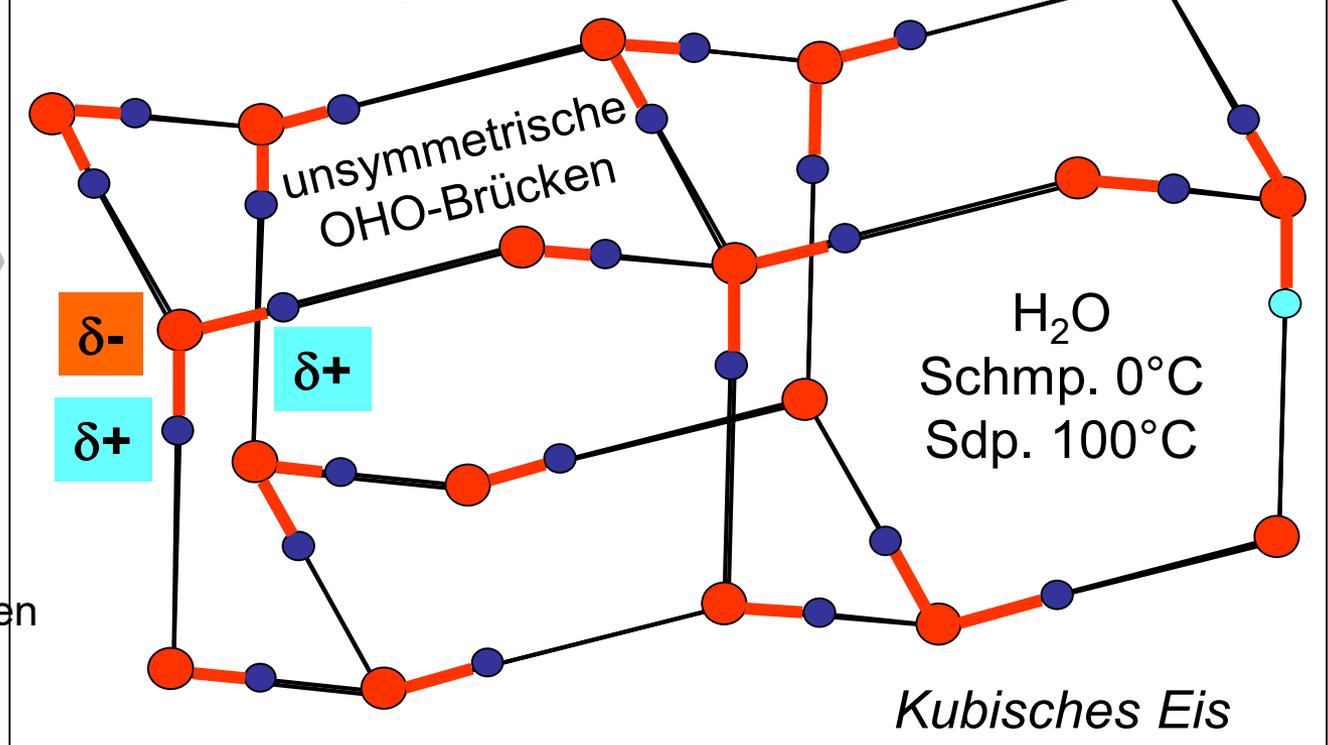
kubischer Diamant



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 g/cm^3) ist dichter als Eis (0.92 g/cm^3):

⇒ Schmelzen von Eis unter Druck

⇒ Erosion durch gefrierendes Wassers

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

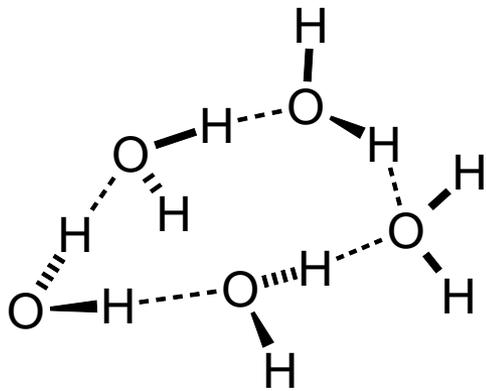
Clathrate

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

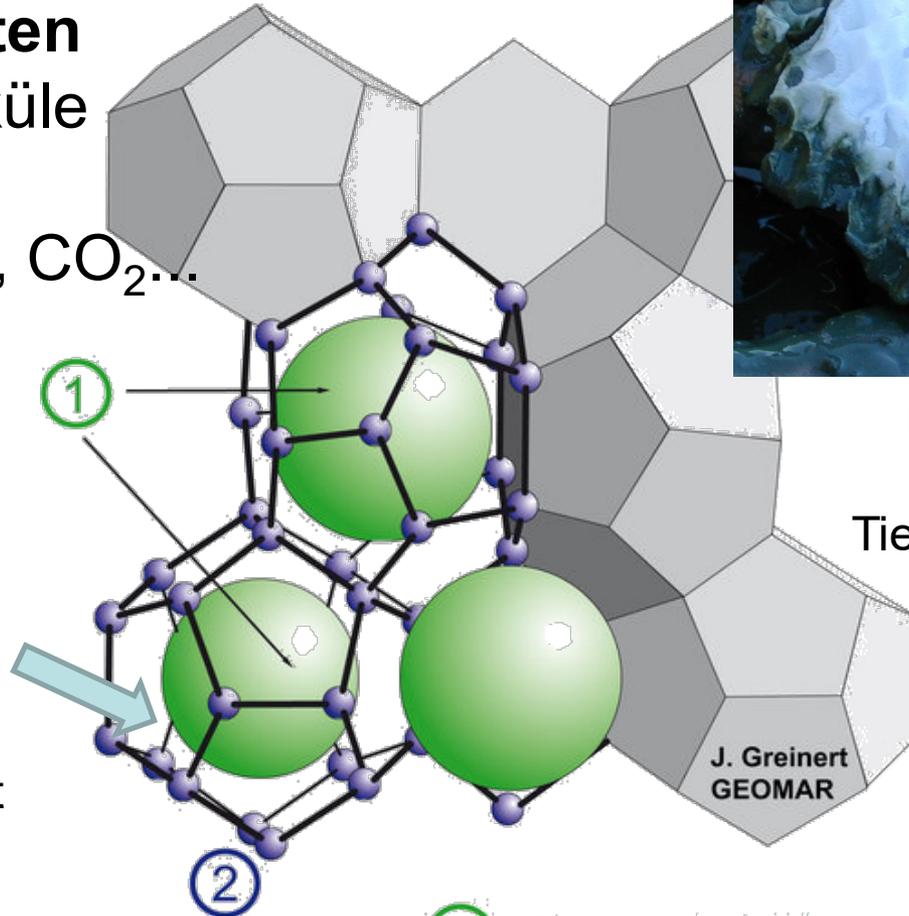
Wassermoleküle sind Tektone (Bausteine) in **Hydrat-Clathraten**

Häufige Gasmoleküle als «Gäste»:

Edelgase, Methan, CO₂...



Fünfgliedrige Baueinheit aus (H₂O)₅.



① Gasmoleküle

② Wassermoleküle

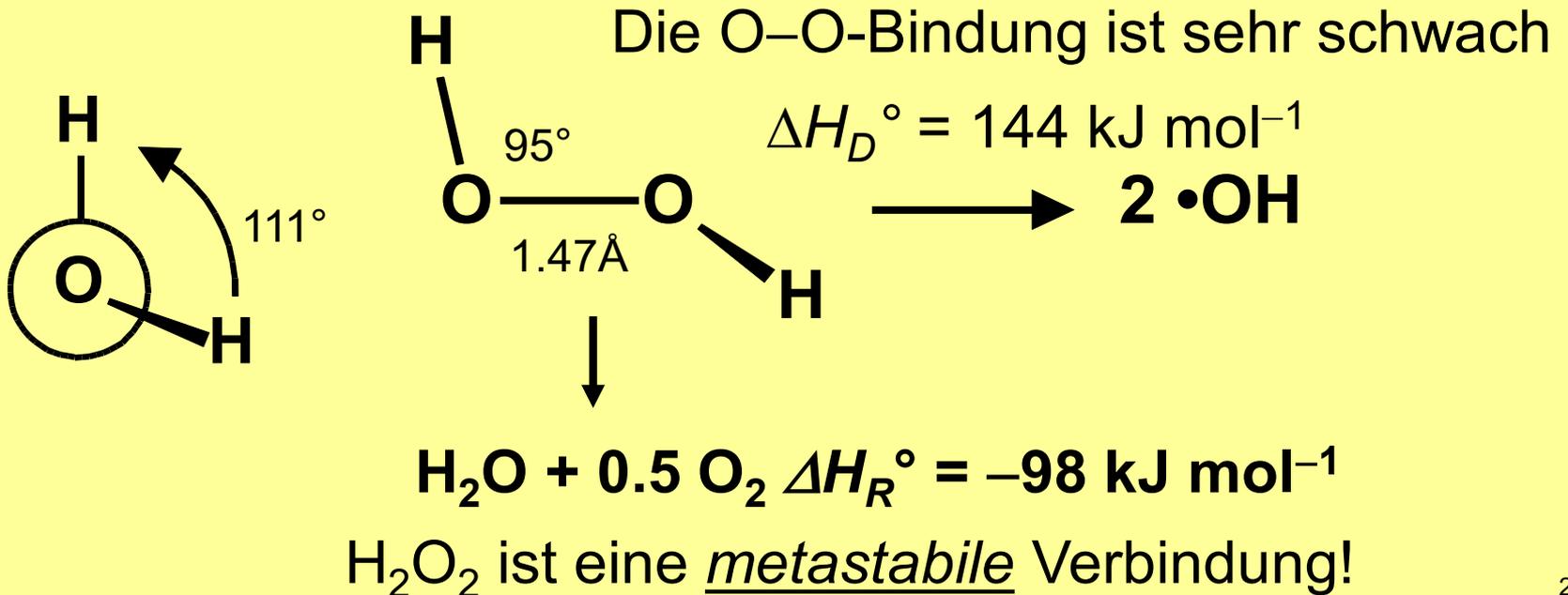
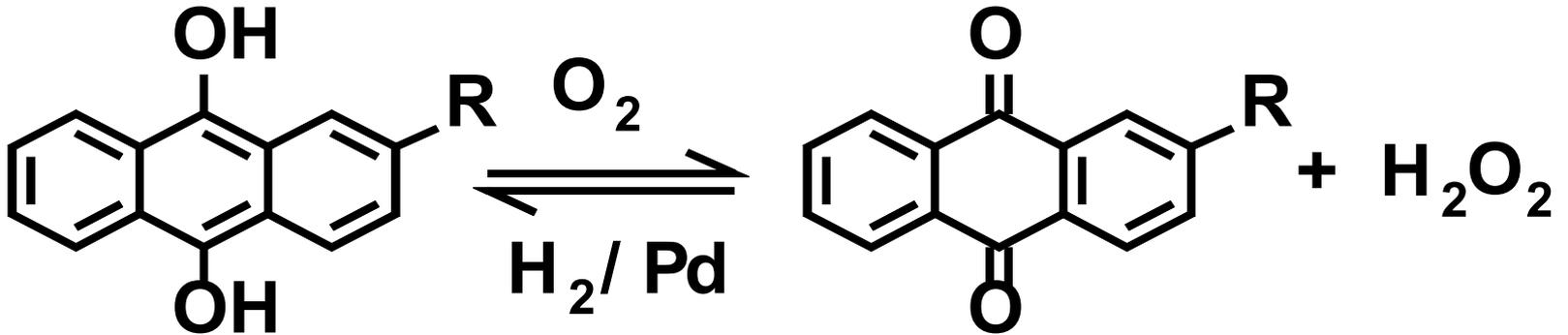


Methan-Clathrat
CH₄×5.75 H₂O
Tiefsee vor der Küste
von Oregon

J. Greinert
GEOMAR

Technische Herstellung von H_2O_2 :

Antrachinon-Verfahren



Photokatalytische Wasserspaltung

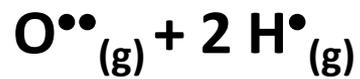
Energien

100 nm = 1196 kJ mol⁻¹

500 nm = 240 kJ mol⁻¹

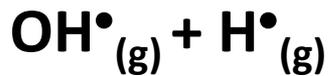
1000 nm = 120 kJ mol⁻¹

E (kJ mol⁻¹)

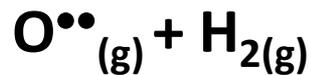


426

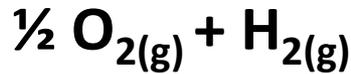
(242 nm)



436



248



-247

(480 nm)

497

(242 nm)



0 V vs. NHE



1.23 V vs. NHE

Herausforderungen

Trotz der Tatsache, dass genügend Sonnenenergie zur H_2O 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 ladungsgetrenten Zustandes durch schnelle Migration von e und h^+ im Katalysatormaterial

Unterdrückung der Ladungs-Rekombination

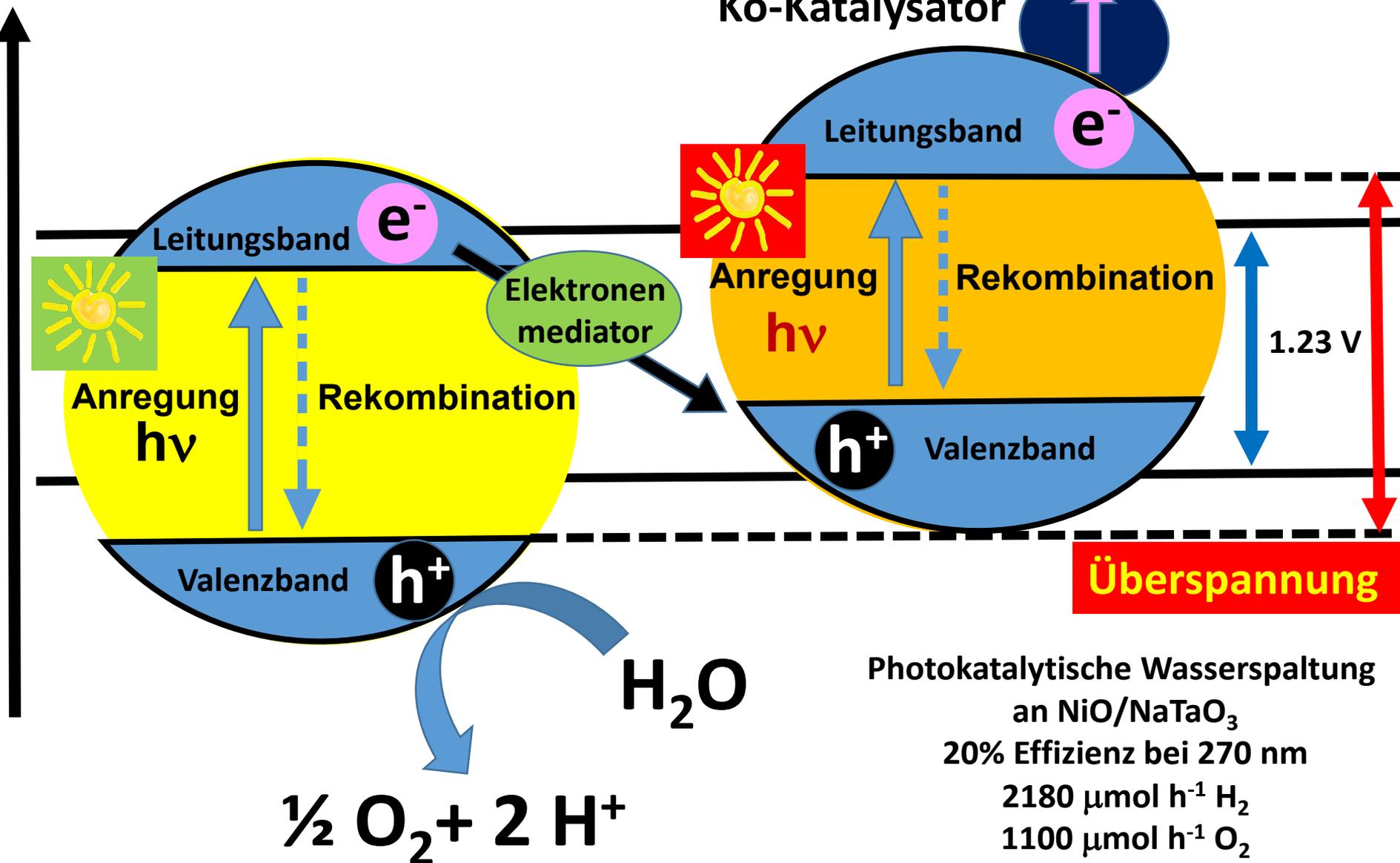
Unterdrückung der Rückreaktion von H_2 und O_2

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

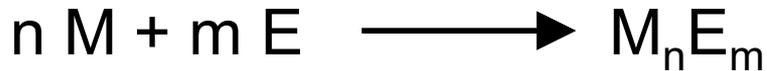
Hohe chemische Stabilität des Katalyse-Systems

«Z-Schema» zur Überwindung der Schwierigkeiten der photokatalytischen H₂O Spaltung

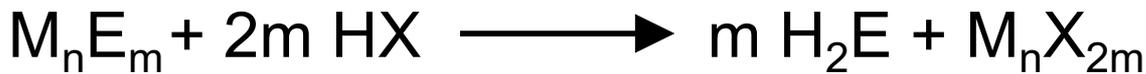
Potential



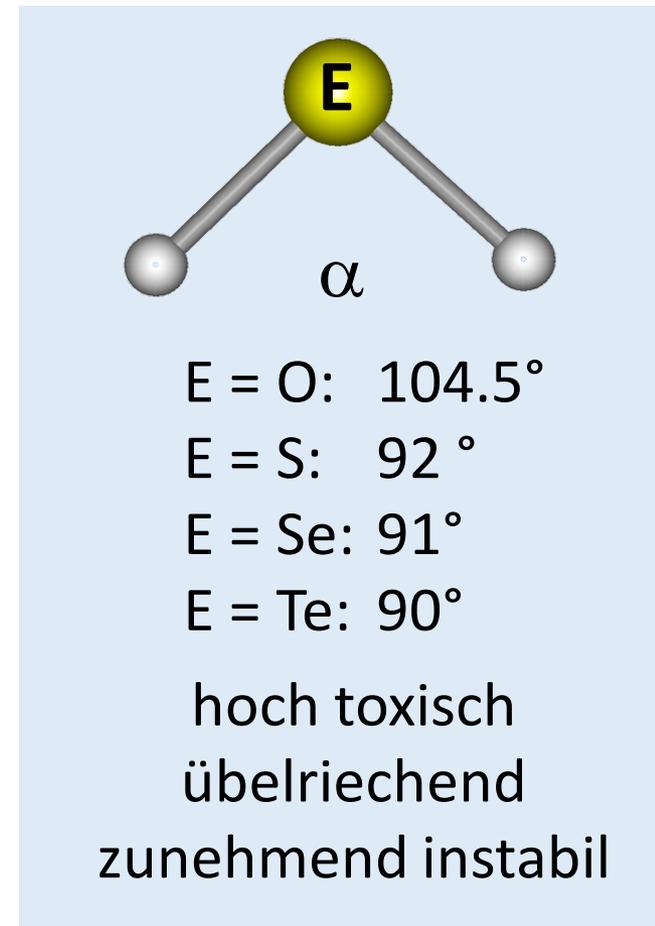
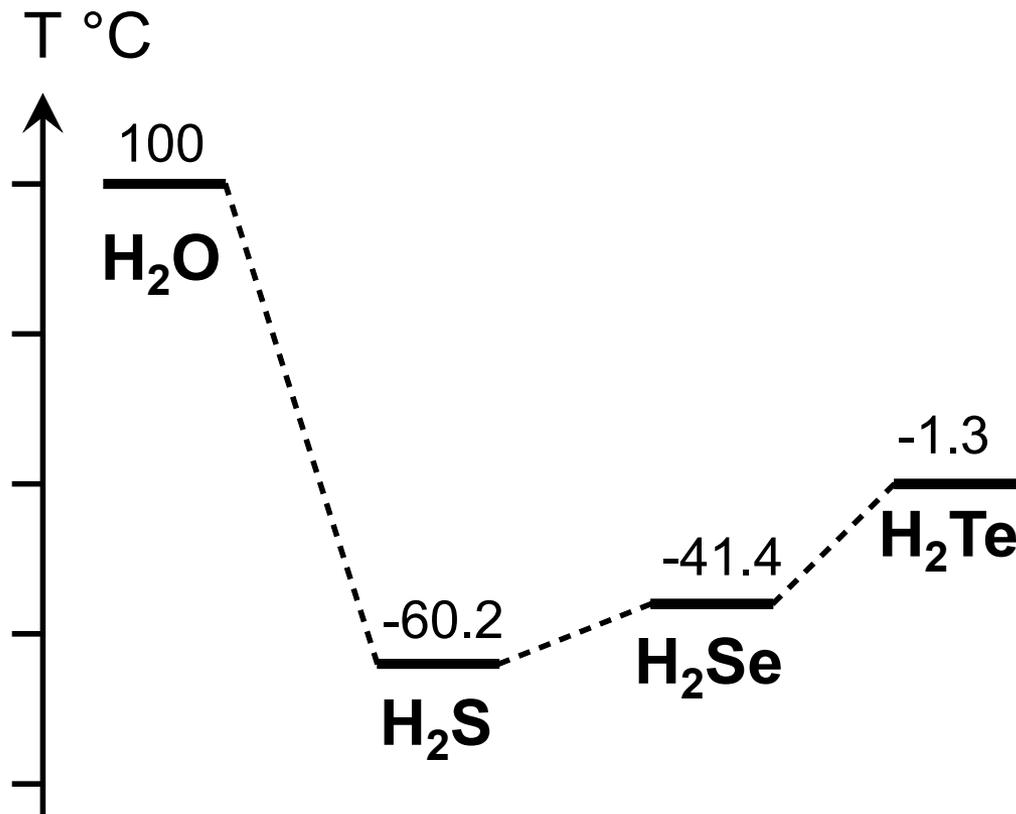
Chalkogen Wasserstoffverbindungen, H₂E (E = S, Se, Te)



Direktsynthese Metalchalkogenid



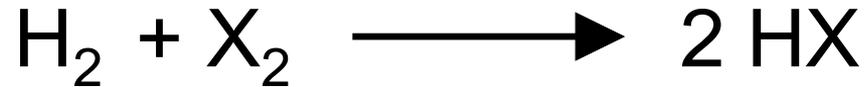
Protolyse



Normal: Siedepunkt steigt mit grösserem Molekulargewicht.

Anomalie: Hoher Siedepunkt H₂O → starke Wasserstoffbrückenbindungen.

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)

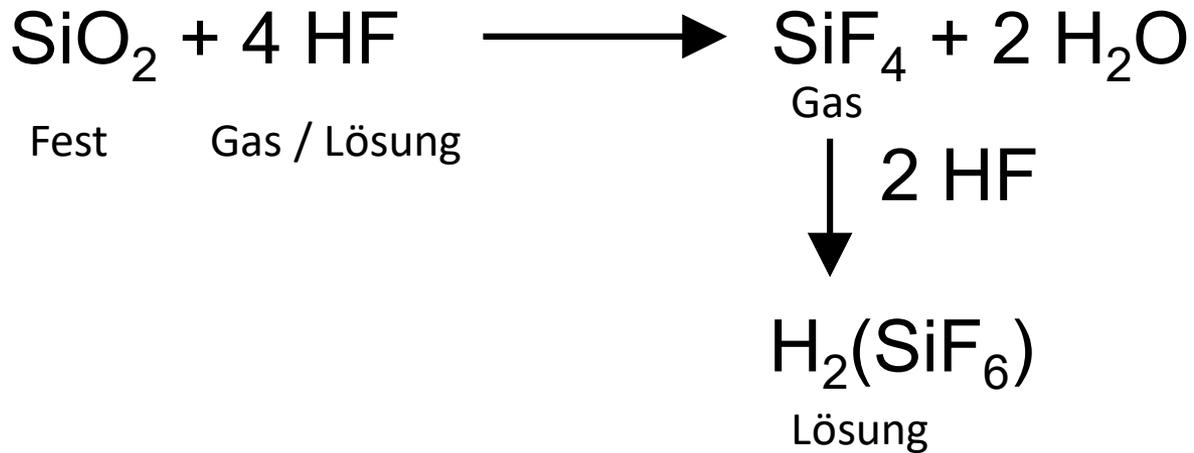
Starke F $\bar{E}\bar{E}\bar{E}$ H $\bar{E}\bar{E}\bar{E}$ F-Brücken

HCl: Sdp. -85.0 °C

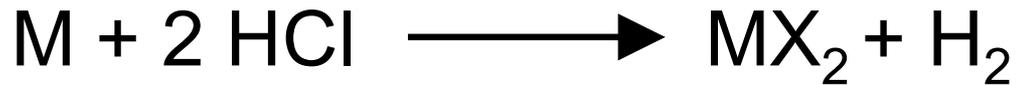
HBr: Sdp. -66.4 °C

HI: Sdp. -35.4 °C

Eigenschaften von Halogen-Wasserstoff-Verbindungen



Glasätzen

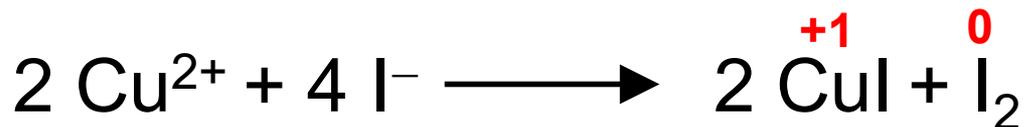


Gasförmig oder in wässriger Lösung (Korrosion)

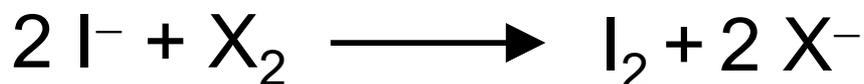
M elektropositiver als H
 $\Delta E^\circ (\text{M}^{n+} + n e)$ negativ



Laborsynthese von Cl_2 in konzentrierter HCl



Redoxchemie der
schweren Halogenide

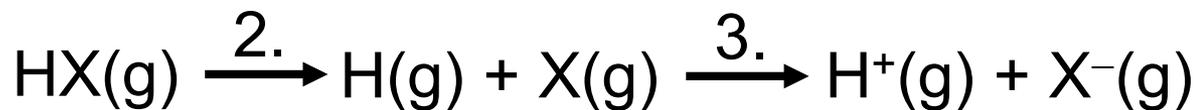


Wasserstoff-Halogen-Verbindungen: HX (X = F – I)

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)	ΔG_R°	18	-40	-54	-57
3. Ionisierungsenergie (endotherm)	$[\text{kJmol}^{-1}]$				
Elektronenaffinität (exotherm)	ΔE_{diss}	535.1	404.5	339.1	272.2
4. Solvatationsenthalpie (exotherm)	$[\text{kJmol}^{-1}]$				
	μ_D	1.91	1.03	0.79	0.38