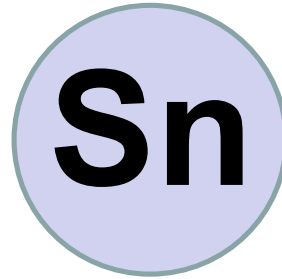


# Die Elemente der Gruppe 14:



## Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> Edition, 2010

Kapitel 9.9 – 9.10, Seiten 333 – 342.

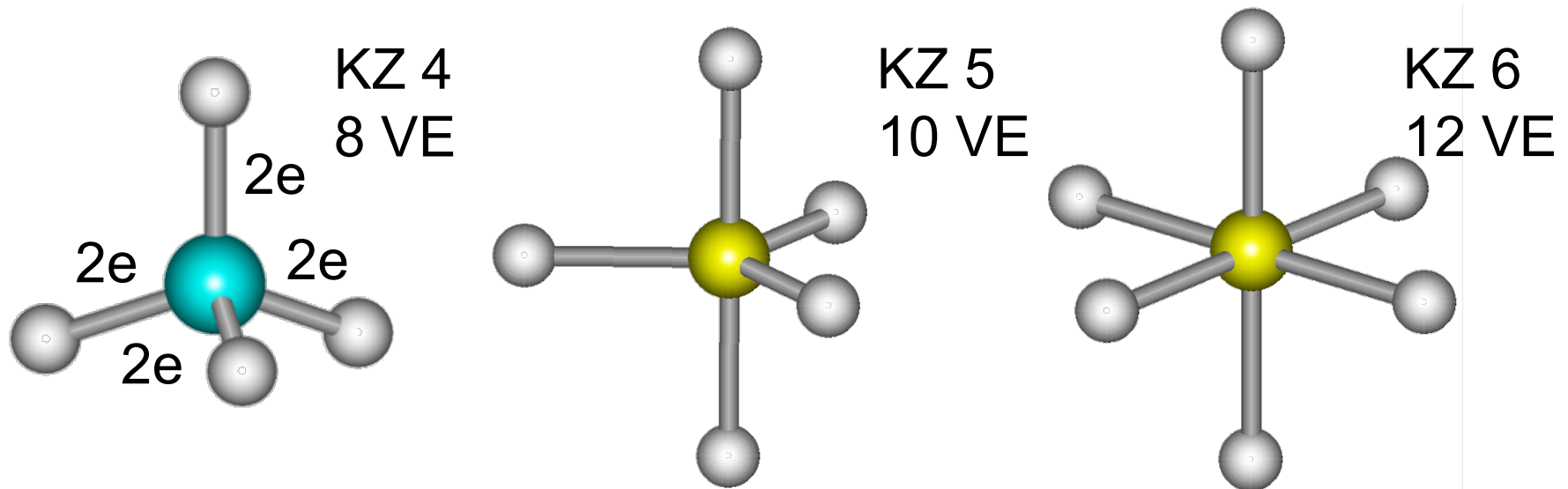
Kapitel 22.6 – 22.7, Seiten 754 – 770.

[hgruetzmacher@ethz.ch](mailto:hgruetzmacher@ethz.ch)

# Erweiterung der Valenzschale bei den höheren Elementen

- Elemente aus den höheren Perioden bilden zunehmend schwächere und weniger lokalisierte Bindungen.
- Verlust an Stabilisierungsenergie wird durch Erhöhung der Koordinationszahl ausgeglichen (möglich wegen der Zunahme der Atomradien).
- Die nach der 8-N Regeln zu erwartende Anzahl von Valenzelektronen (VE) wird überschritten.

→ Erweiterung der Valenzschale („Hypervalenz“).



# Erweiterung der Valenzschale bei den höheren Elementen

Bestreben nach hohen Koordinationszahlen (K.Z.) wird in den Strukturen der Elemente deutlich:

Keine Graphit Modifikation (K.Z. 3) bekannt

**Gruppe 14: C (Nichtmetall) → Si, Ge (Halbmetall) → Sn, Pb (Metall)**

Gruppe 15: N, P (Nichtmetall) → As, Sb (Halbmetall) → Bi (Metall)

Gruppe 16: O, S (Nichtmetall) → Se, Te (Halbmetall) → Po (Metall)

Zusätzlich zu den (8-N) lokalisierten „*primären Bindungen*“  
Werden „*sekundäre Bindungen*“ ausgebildet.

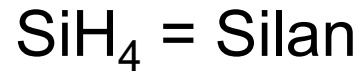
- Diese sind deutlich länger als primäre Bindungen.
- Innerhalb jeder Gruppe zunehmend kürzer und stärker.
- Führen zu starken Verzerrungen der regulären Koordinationssphäre (siehe Zinn).

## Vorkommen und Darstellung von Si, Ge

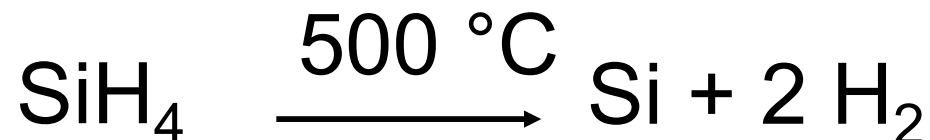
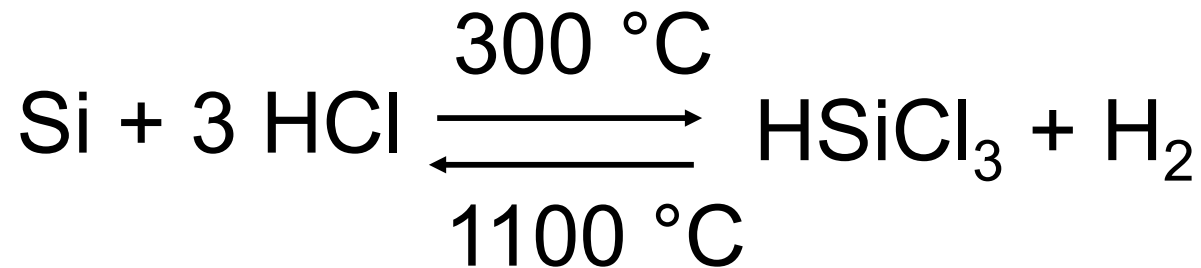
	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Si	<p><b>Oxide:</b> Si-Gehalt der Erdkruste &gt;26%</p> <p>Salze von Kieselsäuren <math>(\text{SiO}_2)_m \times n\text{H}_2\text{O}</math> (Mg, Ca, Fe, Al Silikate)</p> <p>Kristallines <math>\text{SiO}_2</math> (Seesand, Bergkristall, Schalen &amp; Skelette niederer Lebewesen, Gerüstmaterial in Pflanzen)</p>	<p>technisch:</p> $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$ <p>Labor:</p> $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{MgO}$ <div style="text-align: center; background-color: #e0e0e0; padding: 10px; margin-top: 20px;"> <p>Hochreines Silizium</p> </div>
Ge	<p>Seltenes Element,</p> <p><b>Sulfide:</b> <math>\text{Cu}_6\text{FeGe}_2\text{S}_8</math> (<i>Germanit</i>) („<math>3\text{Cu}_2\text{S} \times \text{FeS} \times 2\text{GeS}_2</math>“)</p>	<p>Spezielles Verfahren aus <math>\text{GeO}_2</math> im Rauchgas der Zn- Erzaufbereitung. (Grob: <math>\text{GeO}_2(\text{f})</math> + 4 <math>\text{HCl} \rightarrow \text{GeCl}_4(\text{l})</math>; Reinigung durch Destillation; Hydrolyse zu reinem <math>\text{GeO}_2</math>;</p> <p>Reduktion: <math>\text{GeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}</math>)</p>

## Reinstelemente über CVD-Verfahren: Beispiel Silizium

Hochreines Silizium wird über eine flüchtige, destillierbare Verbindung hergestellt:

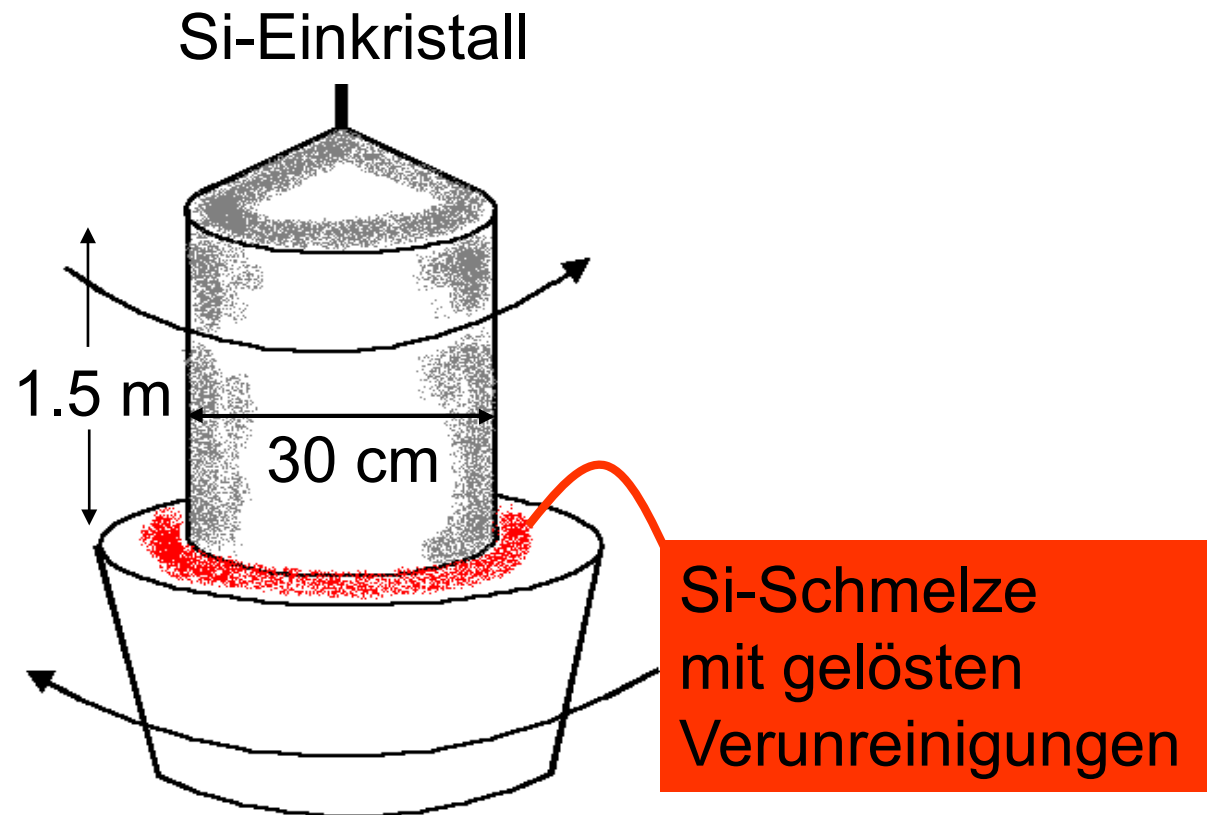


Können leicht von Verunreinigungen abgetrennt werden.  
Anschliessende thermische Zersetzung in der Gasphase an hochreinem Silizium.



***Chemical-Vapor-Deposition***

Zur weiteren Reinigung ( $<10^{-9}$  Atom% Verunreinigungen) werden die Si-Stäbe nach dem *Czochralski-Verfahren* gereinigt. Dazu wird aus einer Siliziumschmelze langsam ein Si-Einkristall gezogen während die in der Schmelze besser löslichen Verunreinigungen zurückbleiben. Der Kristall wird anschliessend in die Si-Wafer zersägt.



## Metalle: Vorkommen und Darstellung von Sn, Pb

	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Sn	<p><b>Oxide:</b> SnO<sub>2</sub> (<i>Zinnstein</i>)</p> <p><b>Sulfide:</b> Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> (Cu<sub>2</sub>S × FeS × SnS<sub>2</sub>)</p> <p style="text-align: center;">(<i>Zinnkies</i>)</p> <p>gediegen (selten)</p>	$\text{SnO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Sn} + 2 \text{CO}$
Pb	<p>Vorkommen nur als Pb(II)</p> <p><b>Sulfide:</b> PbS (Bleiglanz)</p> <p>Carbonate, Sulfate: Pb(CO<sub>3</sub>), Pb(SO<sub>4</sub>)</p> <p>Andere: Pb(MO<sub>4</sub>) (M = Cr, Mo, W)</p>	<p>a) „<b>Röstreduktionsverfahren</b>“</p> $\text{PbS} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$ $\text{PbO} + \text{CO} \rightarrow \text{Pb} + \text{CO}_2$ <p>b) „<b>Röstreaktionsverfahren</b>“</p> $3 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{PbS} + 2 \text{PbO} + 2 \text{SO}_2$ $\text{PbS} + 2 \text{PbO} \rightarrow 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$

„*Rösten*“ von Sulfiden, M<sub>m</sub>S<sub>n</sub>, = Umsetzung mit O<sub>2</sub>

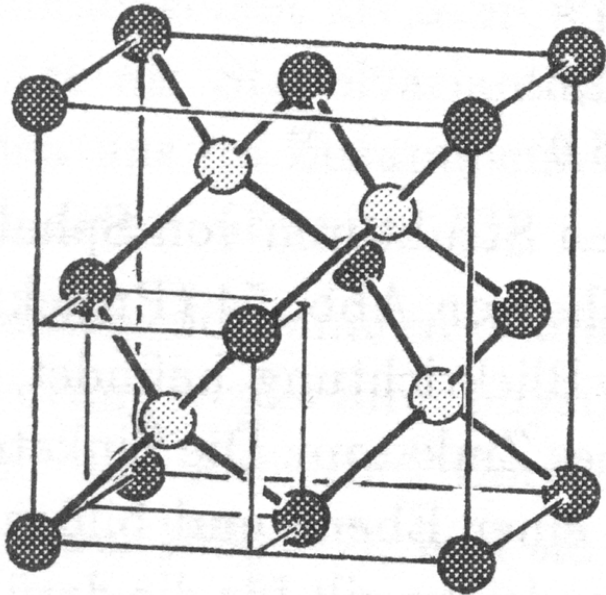
- Je nach Redoxpotential von M entstehen die Metalle, M, oder deren Oxide.
- Der anionische Schwefel wird zu SO<sub>2</sub>(g) oxygeniert.

## Die Strukturen von Silizium und Germanium



Strukturen von Si und Ge entsprechen  $C_{\text{diamant}}$ :

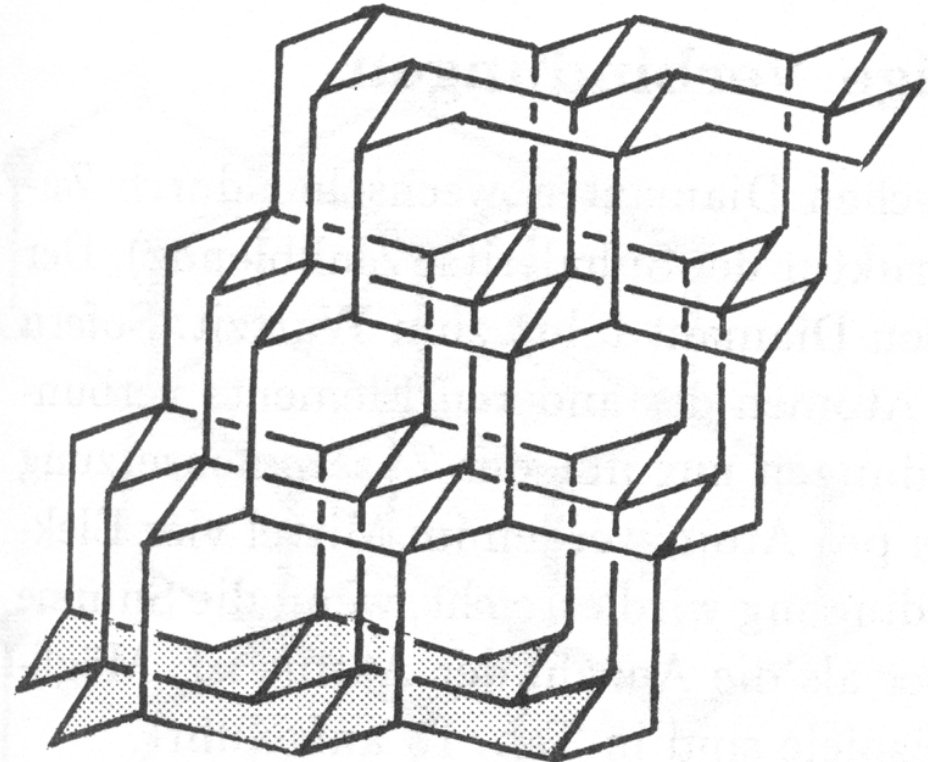
**kubisch-dichteste Packung, Besetzung der Hälfte der Tetraederlücken.**

⇒ **Dreidimensionales Netzwerk aus tetraedrisch koordinierten Atomen.**



Elementarzelle des kubischen Diamanten

-  = Atome auf Lagen der kubisch-dichtesten Kugelpackung
-  = Atome in Mitten der Oktanten (Hälfte der Tetraederlücken).



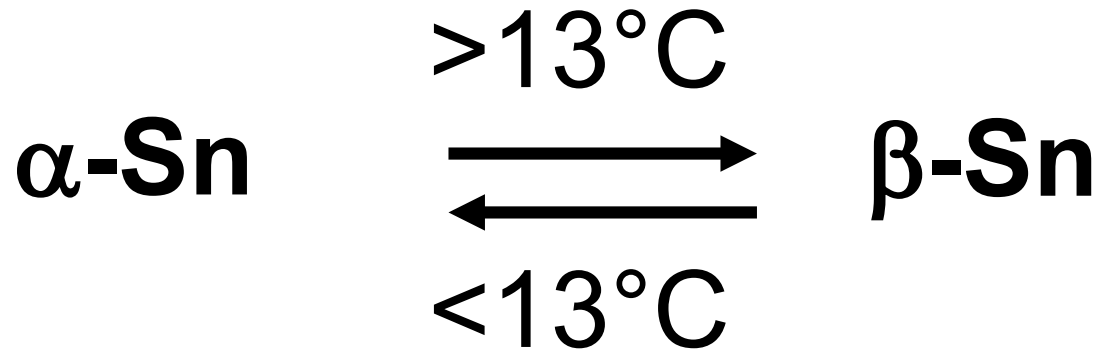
Struktur von kristallinem  $\alpha$ -Silizium,  $\alpha$ -Germanium und der kubischen Form von Diamant.



## Die Struktur von Zinn

Die Diamantstruktur der  $\alpha$ -Modifikation des Zinns ist bei Normaldruck unterhalb 13 °C stabil.

Bei  $T > 13$  °C wandelt es sich in die metallische  $\beta$ -Modifikation um.



grau  
nichtmetallisch

KZ = 4,  
 $d = 5.8 \text{ g cm}^{-3}$

weiss  
metallisch

KZ = 6,  
 $d = 7.3 \text{ g cm}^{-3}$

# Modifikationen:



Zinnpest: Allotrope Umwandlung von Zinn

## ***Polymorphe Modifikationen:***

*Allgemein* verschiedene feste Zustandsformen eines Stoffes in Abhängigkeit von Temperatur ( $T$ ) und Druck ( $P$ ). Der Stoff kann aus mehreren Atomsorten bestehen.

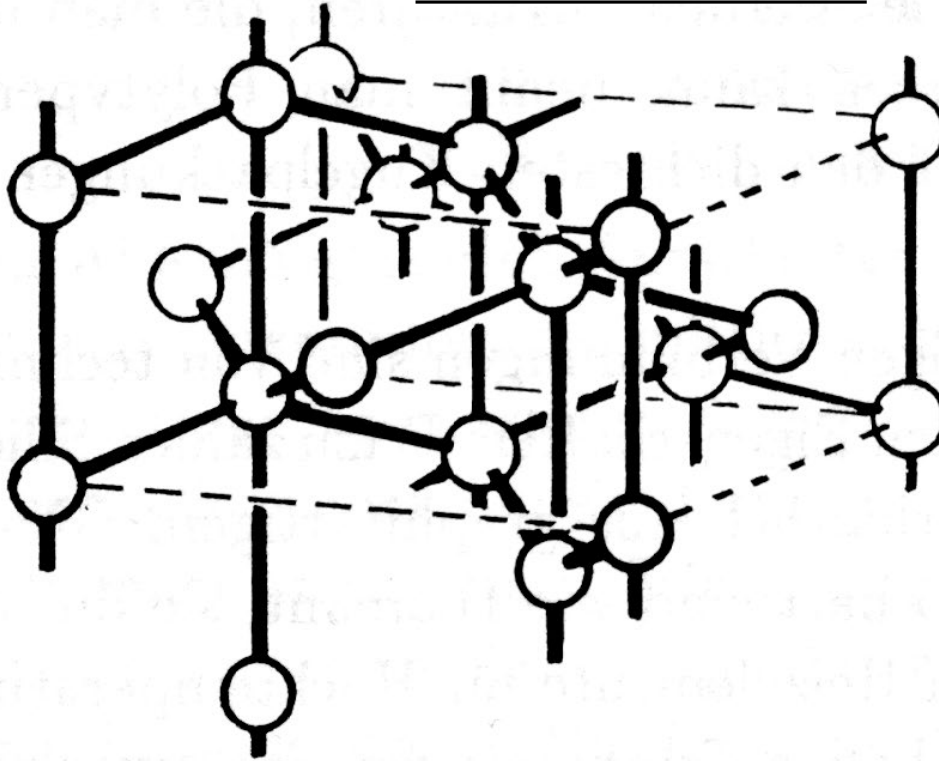
## ***Allotrope:***

*Reines Element* in verschiedenen Formen (*siehe*: Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel). Die Bezeichnung der Modifikationen erfolgt häufig mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,...etc., entsprechend der zeitlichen Entdeckung (entspricht nicht unbedingt der thermodynamischen Stabilität).

***Enantiotropie:*** Wechselseitige Umwandlung zweier Modifikationen:  $\alpha\text{-E} \rightleftharpoons \beta\text{-E}$ .

***Monotropie:*** Einseitige Umwandlung zweier Modifikationen:  $\alpha\text{-E} \rightarrow \beta\text{-E}$ .

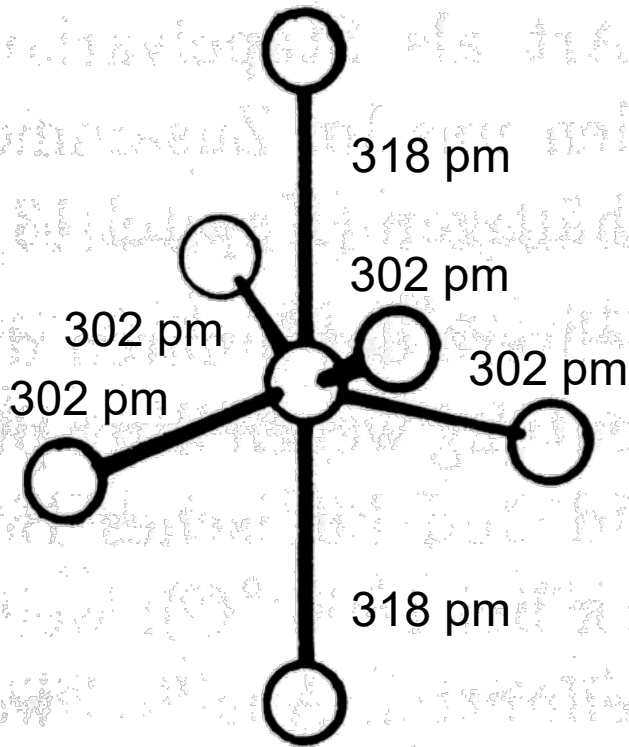
## Die Struktur von Zinn



Struktur von metallischem weissem  $\beta$ -Sn:  
Stauchung von  $\alpha$ -Sn entlang einer  
Kante der Elementarzelle.

- ⇒ Die Dichte nimmt zu (21%)
- ⇒ Die Koordinationszahl erhöht sich von 4 auf 6
- ⇒ Die interatomaren Abstände vergrössern sich  
(*Koordinationszahl-Abstands-Regel*)

## Die Struktur von Zinn



Sn-Sn-Abstände in  $\beta$ -Sn  
(zum Vergleich: In  $\alpha$ -Sn, K.Z. = 4,  
sind diese 281 pm lang)

Analoge Phänomene werden für Si, Ge  
unter Druck ( $> 1.2$  GPa) beobachtet.

## *Druck-Koordinations-Regel*

Bei Erhöhung des Drucks nehmen die KZ zu.

## *Druck-Abstands-Paradoxon*

Bei Erhöhung des Drucks nehmen die  
individuellen Atomabstände zu.

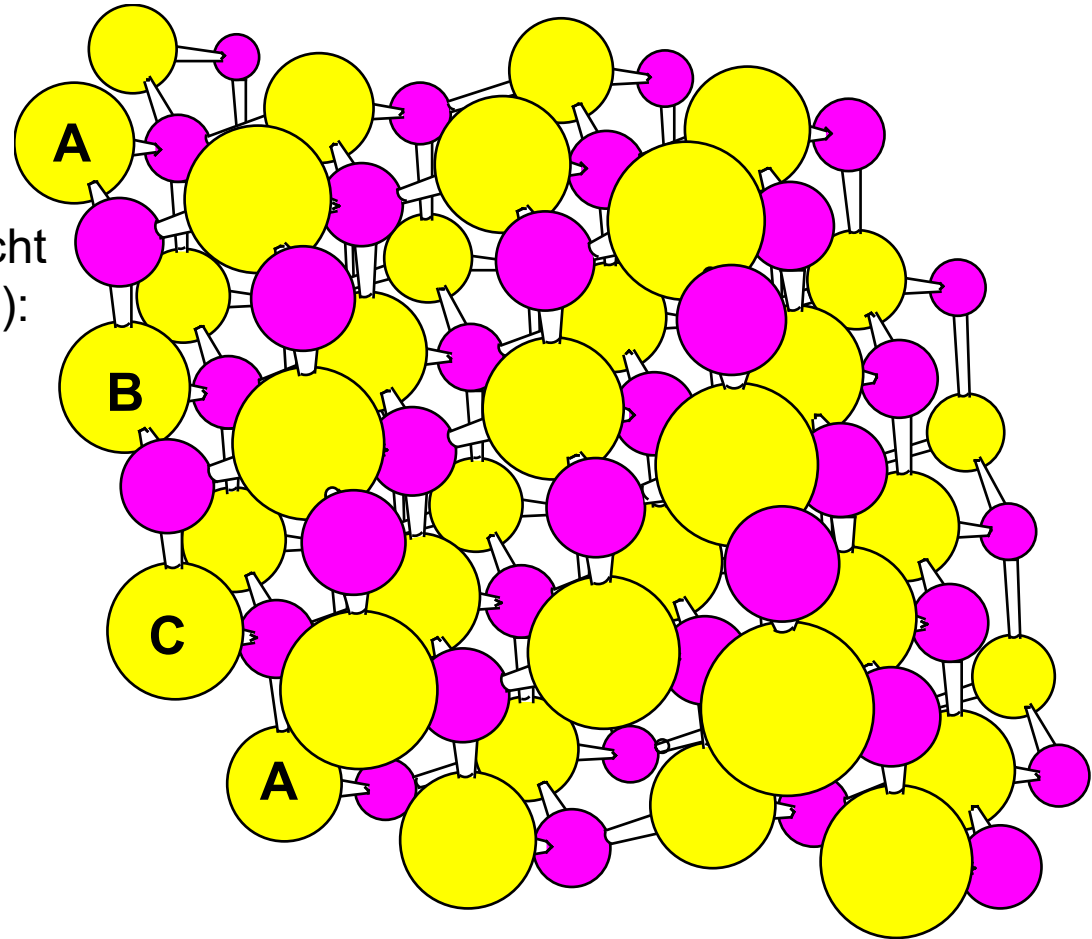
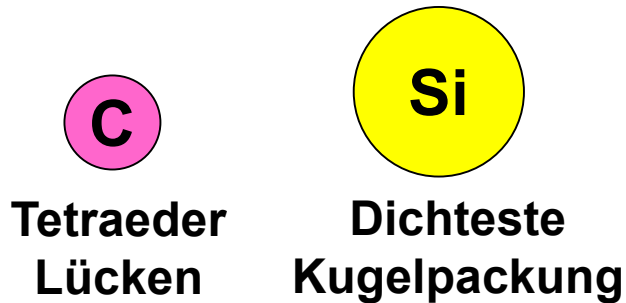
## Reaktivität der Elemente: kovalente Carbide

Kleiner Elektronegativitätsunterschied zwischen C und seinem Reaktionspartner  
→ *kovalente Carbide* (z.B. Borcarbide, *Siliziumcarbid*):



Struktur von kristallinem SiC entspricht dem Diamanten (kubisch, hexagonal):

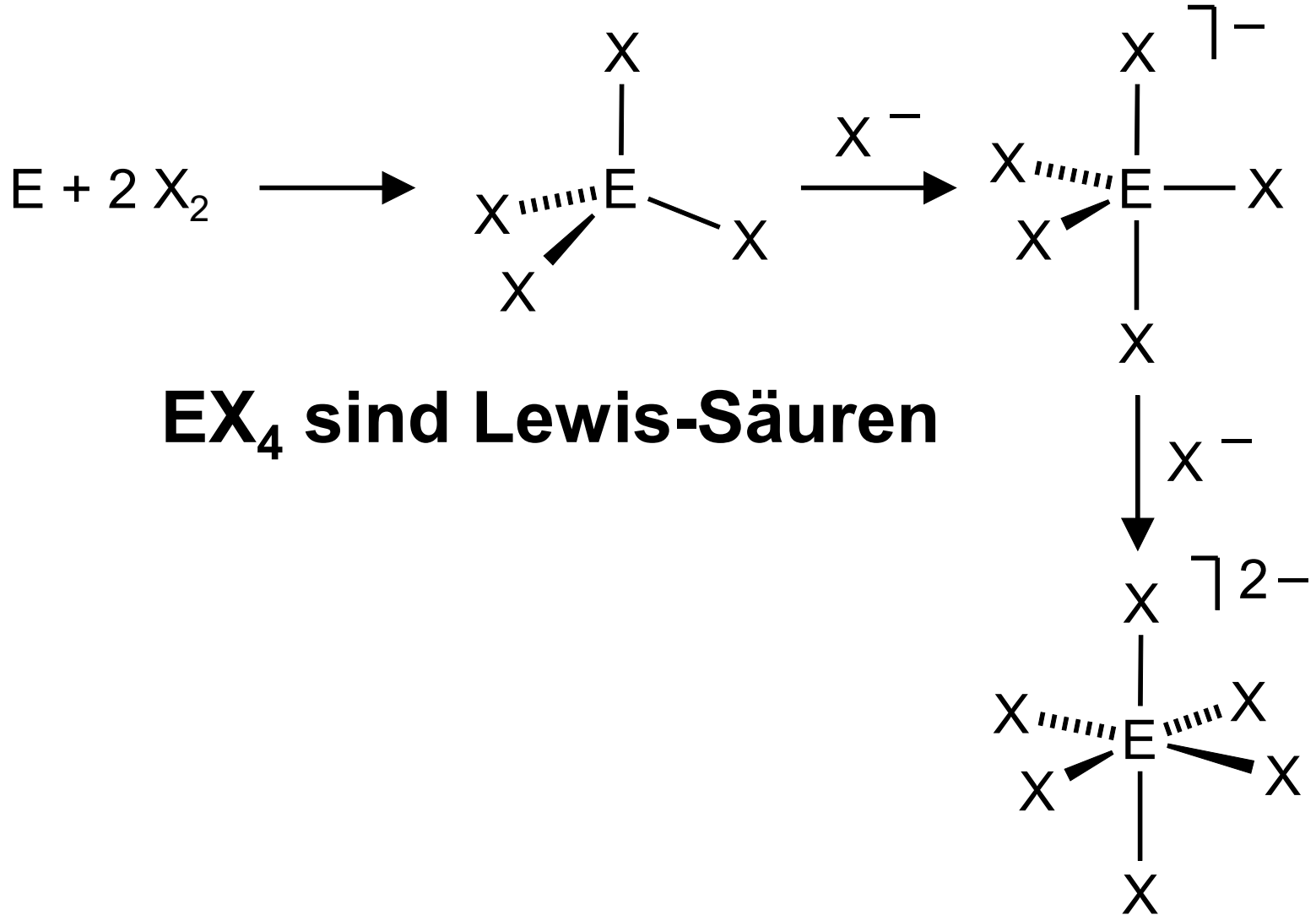
- kubisch-dichteste Kugelpackung von Si-Atomen;
- Hälfte der Tetraederlücken von C-Atomen besetzt.



# Elementhalogenide: Gruppe 14

Si, Ge, & Sn reagieren mit  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  zu Tetrahalogeniden.

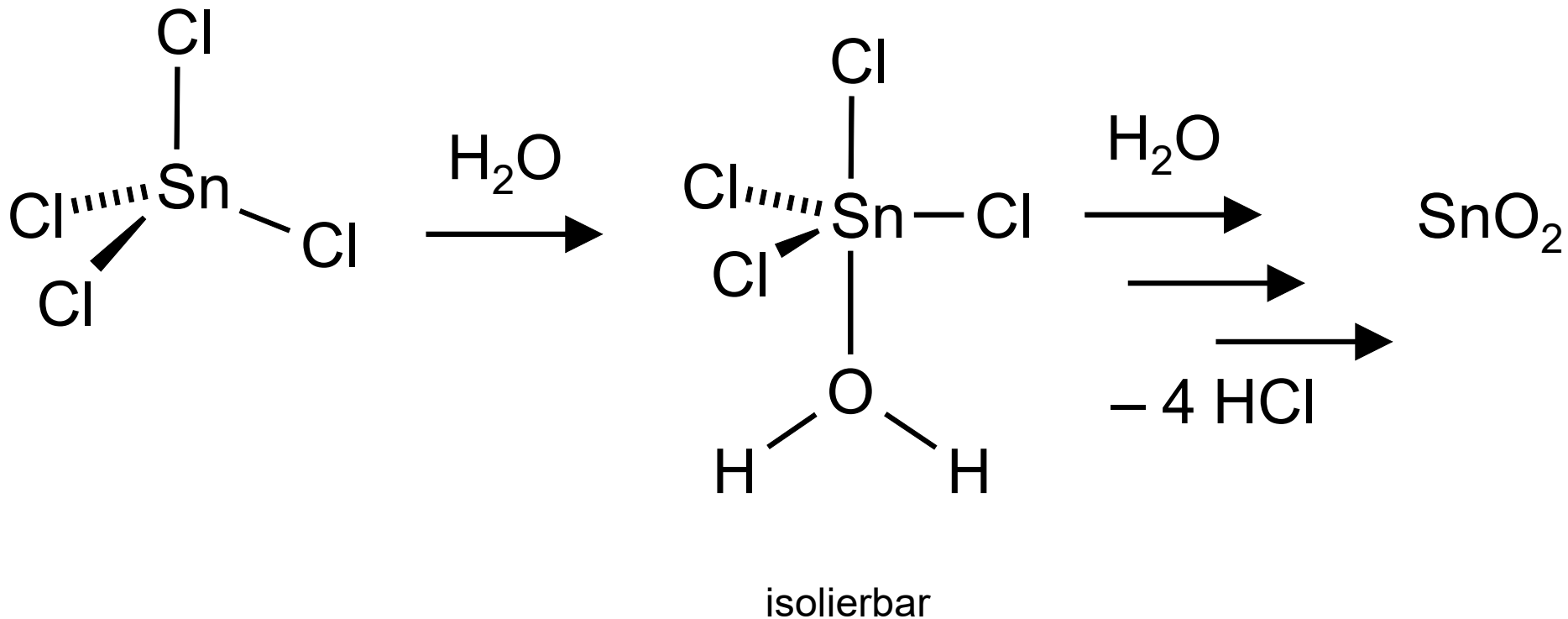
Pb reagiert zu  $\text{PbCl}_4$ ;  $\text{PbBr}_4$  existiert nicht:  $[\text{PbBr}_4] \rightarrow \text{PbBr}_2 + \text{Br}_2$



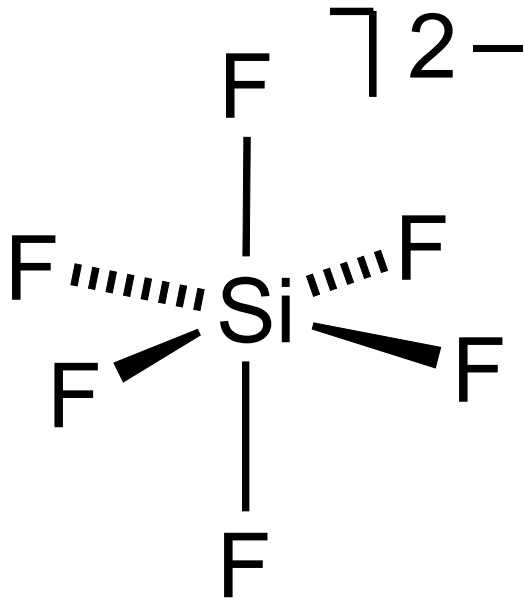
# Elementhalogenide: Gruppe 14

Die Hydrolyse verläuft über **stabile** pentakoordinierte **Zwischenstufen**.

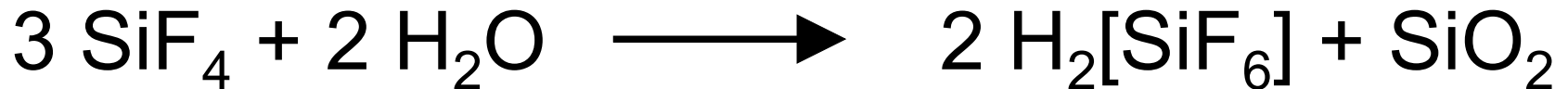
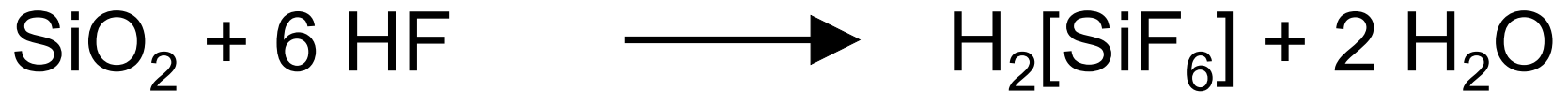
(gilt allgemein für nucleophile Substitutionen an  $EX_4$  mit  $E \neq C$ ).



# Elementhalogenide: Gruppe 14



Hexafluorosilikate:  
bemerkenswert hydrolysestabil  
(vgl. auch [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>)



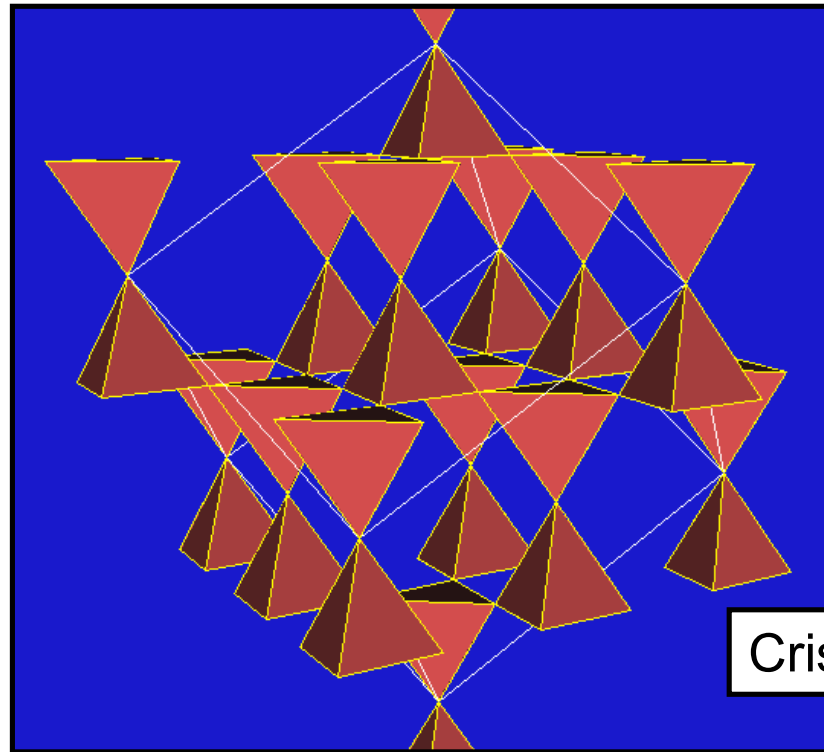
Verwendung in der Baustoffindustrie, Synthese von Kryolith  
im medizinischen Bereich (Wasserfluorodierung)



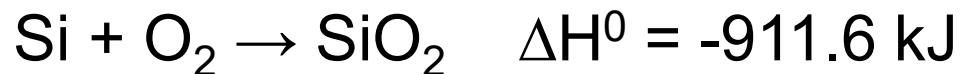
# Siliziumdioxid

Wegen der hohen Sauerstoffaffinität kommt Si in der Natur nie elementar vor, sondern nur als *Siliziumdioxid*  $\text{SiO}_2$  (acht Modifikationen: Quarz, Cristobalit, Tridymit...) und in Form der *Silicate* (Ca-, Mg-, Al- oder Fe-Salze der *Kieselsäure*  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

Raumverbund aus  
eckenverknüpften  
 $\text{SiO}_4$ -Tetraedern



Cristobalit



Silizium verbrennt erst bei Temperaturen oberhalb von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  an der Luft, da die rasche Bildung einer schützenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht das Element vor dem weiteren Angriff des Sauerstoffs schützt (Passivierung).

# Siliziumdioxid

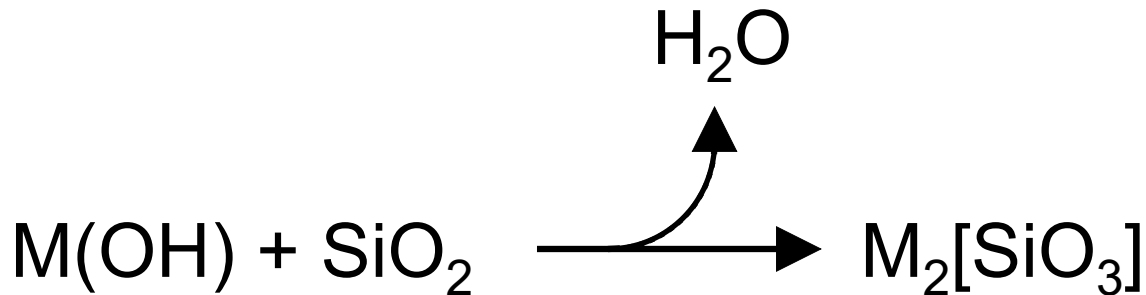
Kristallines  $\text{SiO}_2$  wird von Säuren kaum angegriffen.

Frisch hergestelltes amorphes  $\text{SiO}_2$  löst sich in Laugen auf.

**Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$**  entsteht in geringer Menge,  
wenn amorphes  $\text{SiO}_2$  in Wasser gelöst wird:



Beim Schmelzen mit Alkalihydroxiden entstehen Alkalisilicate.



Wassergläser

M = Li: Lithiumwasserglas

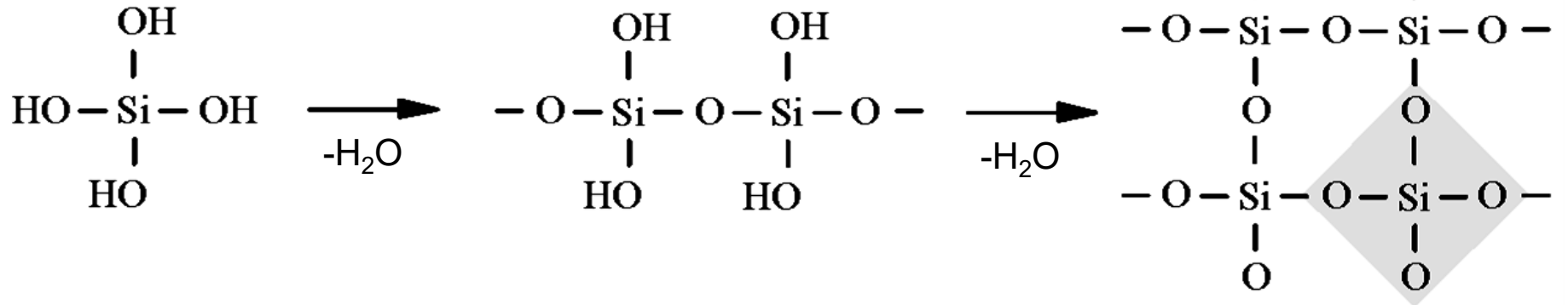
M = Na: Natronwasserglas

M = K: Kaliwasserglas

1818 Johann Nepomuk von Fuchs

# Siliziumdioxid

Beim Verdunsten wässriger Lösungen von Silikaten tritt irreversible Polykondensation ein (Verkieselung)



Orthokieselsäure

Polykieselsäure

amorphes Siliciumdioxid

Die Neigung zur intermolekularen Wasserabspaltung (Rückreaktion) führt wieder zu amorphem Siliziumdioxid. Die Dehydratisierung verläuft über

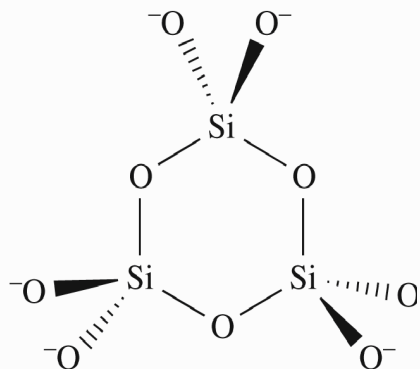
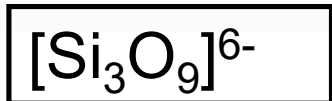
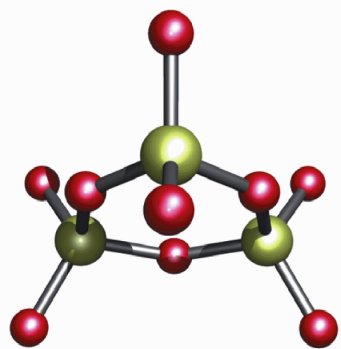


## Polykieselsäuren $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$

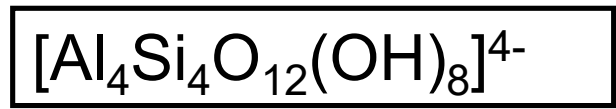
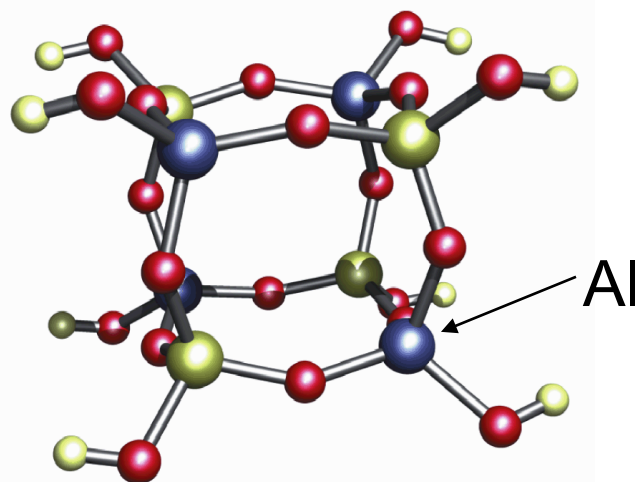
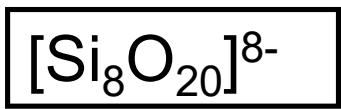
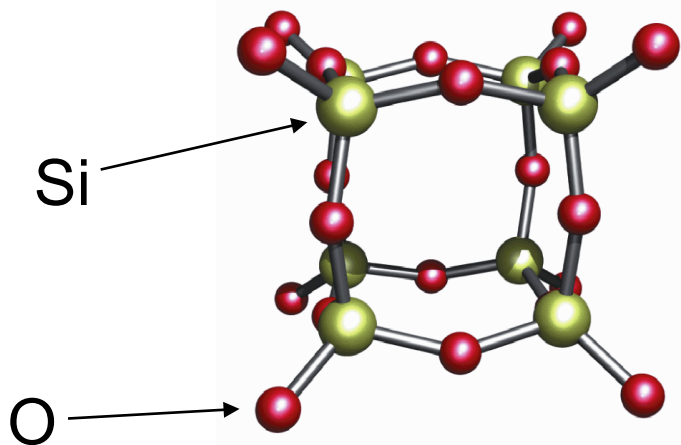
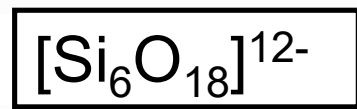
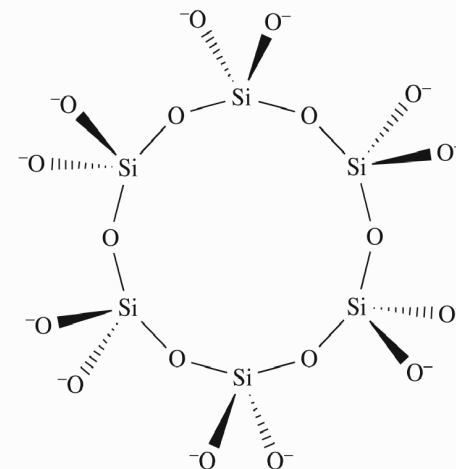
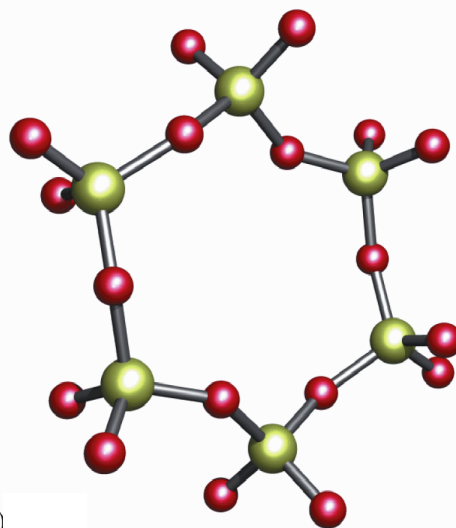
Anwendungen: Baustofftechnik, Klebstoffe, Bindemittel

Gemäldeschutz: Josef Schlotthauer 1789 - 1869

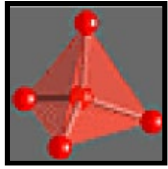
# Silicate



b)

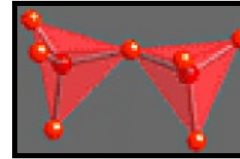


# Silicate



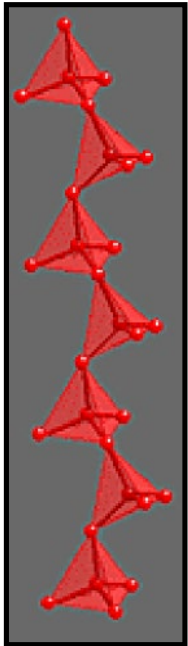
**[SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> Tetraeder**

(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> *Olivin*  
Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> *Granat*



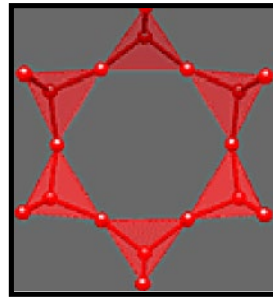
**[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>6-</sup> Gruppe**

Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> *Thortveitit*  
Pb<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> *Barysilit*



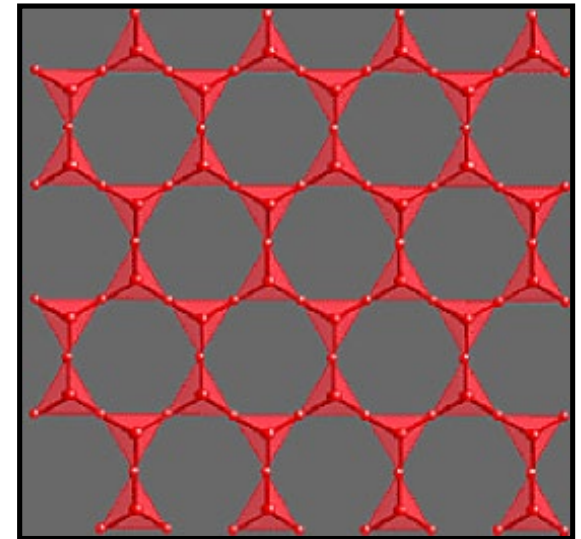
**{[SiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>}<sub>n</sub> Ketten**

LiAl[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> *Spodumen*  
(Ca,Mg)[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> *Diopsid*



**{[SiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>}<sub>6</sub> Ringe**

Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>[SiO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> *Beryll*  
Cu<sub>6</sub>[SiO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> *Diopas*



**{[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>}<sub>n</sub> Schichten**

Mg<sub>3</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> *Talk*  
Al<sub>4</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub> *Koalinit*

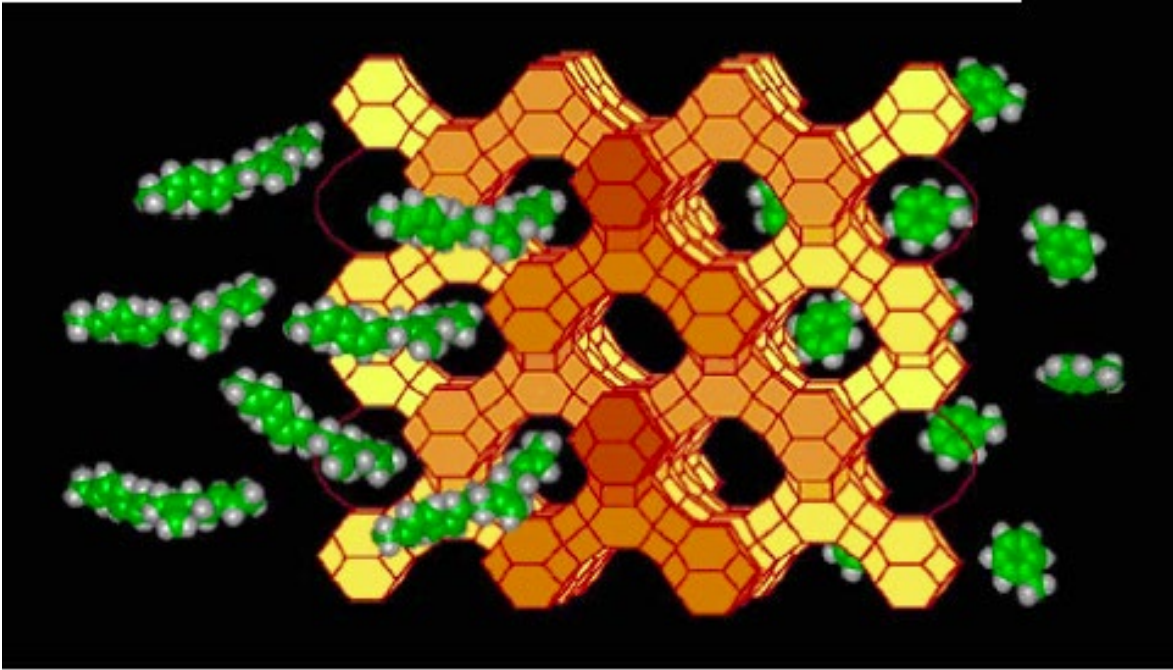
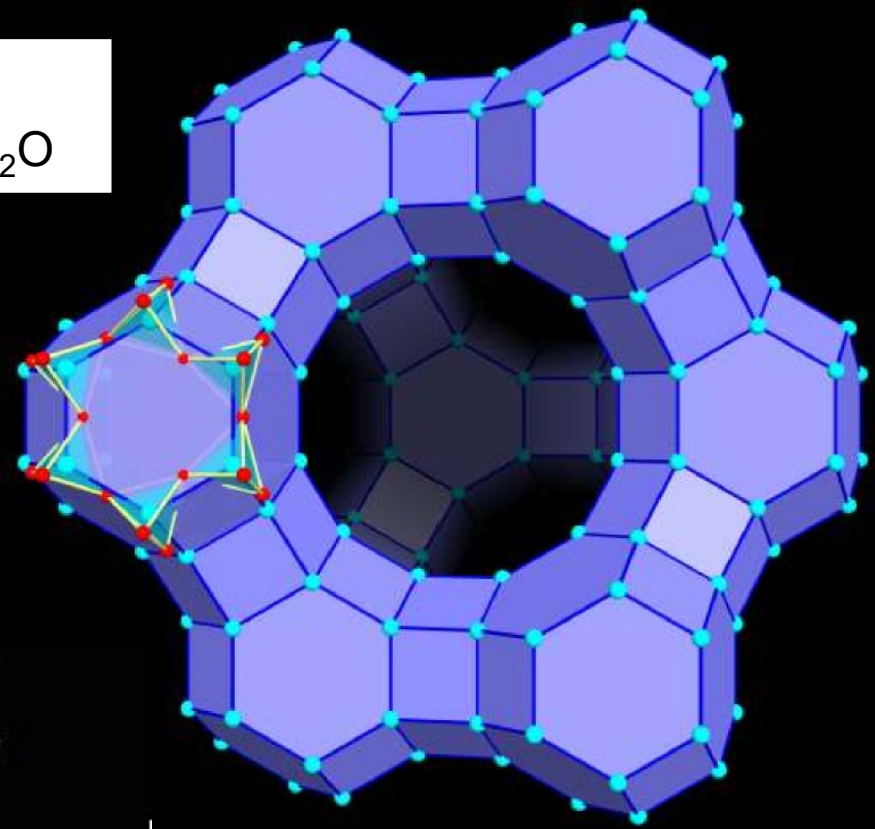


# Gerüstsilikate / Zeolite



**z.B. Faujasit**  
 $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{22} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$

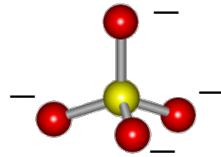
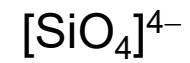
Verknüpfung von  
korbartigen  
Elementarzellen des  
Ultramarins: **grosse  
Hohlräume**



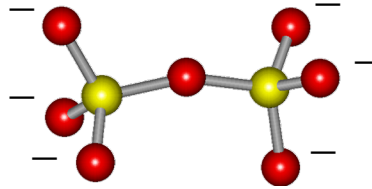
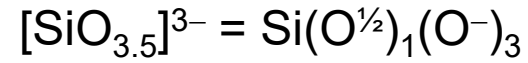
- Anwendungen:**
- Ionenaustauscher
  - Adsorptionsmittel
  - Katalysatoren
  - Träger für Katalysatoren
  - Füllstoffe

# Silikate

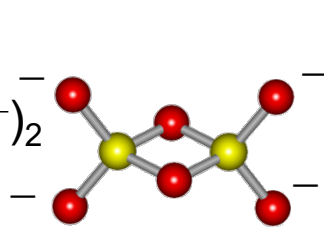
Zusammenhänge zwischen Si : O Verhältnis, Ladung und Struktur:



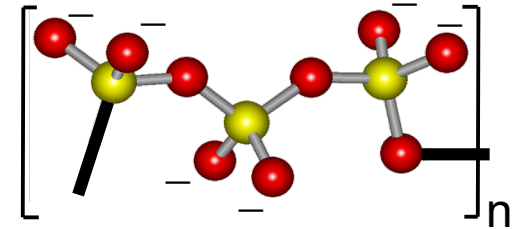
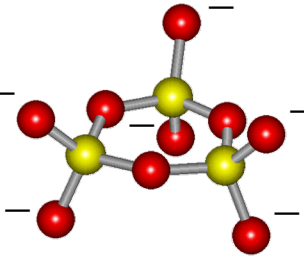
*Inselsilikate: 4 terminale O pro Si*



*Disilikate: 1 verbrückendes, 3 terminale O pro Si*

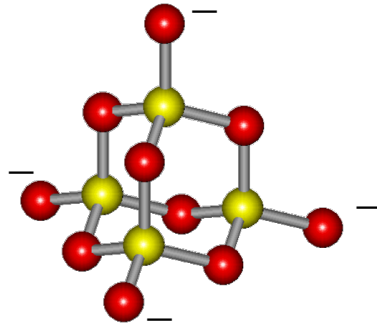
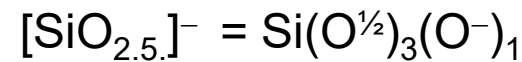


*Ringsilikate*

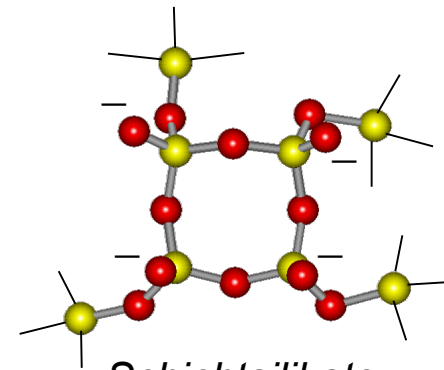


*Kettensilikate*

*2 verbrückende, 2 terminale O pro Si*

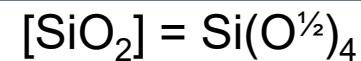


*Käfigsilikate*



*Schichtsilikate*

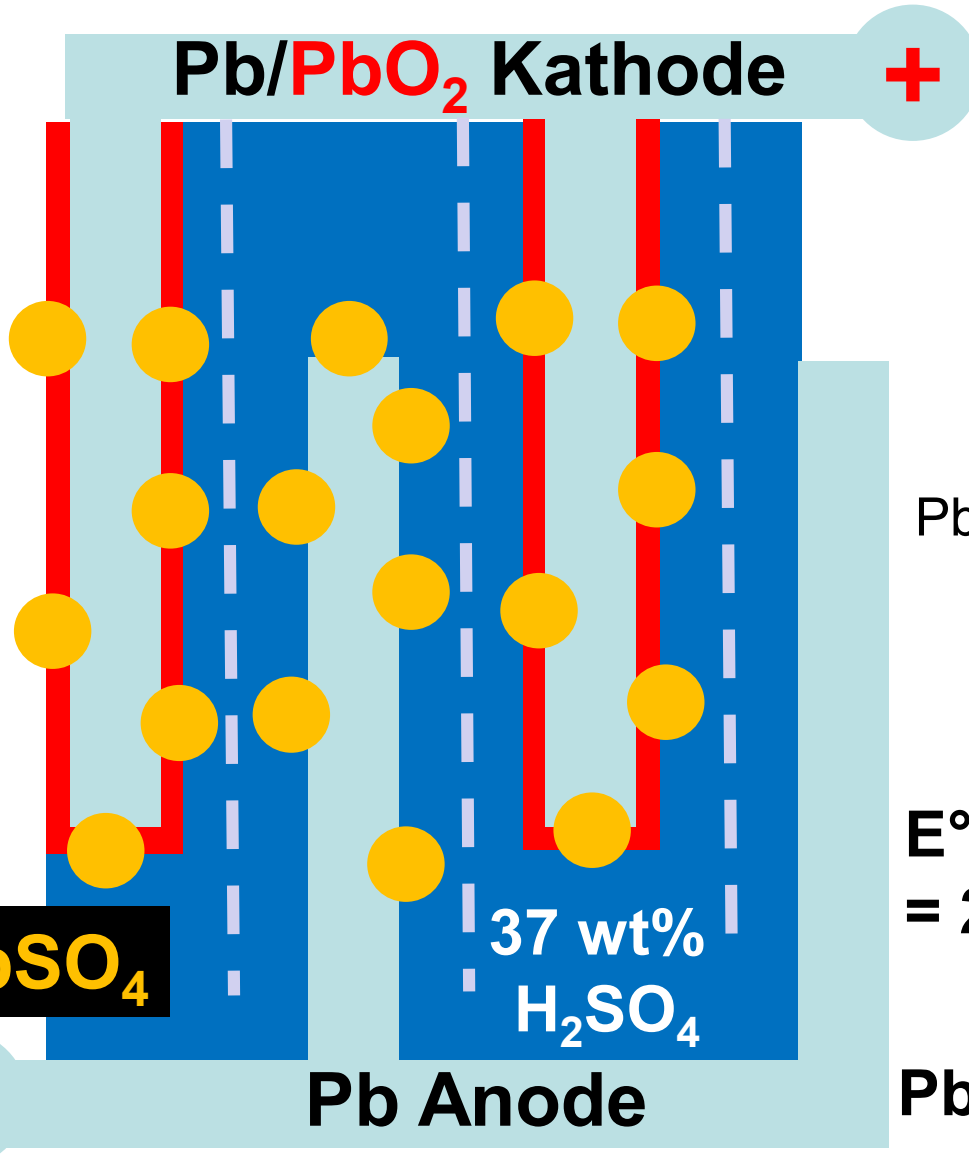
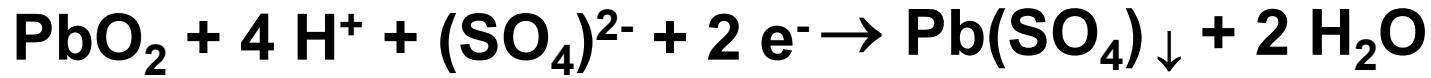
*3 verbrückende, 1 terminales O pro Si*



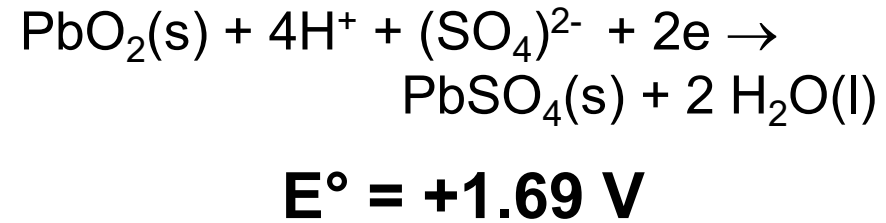
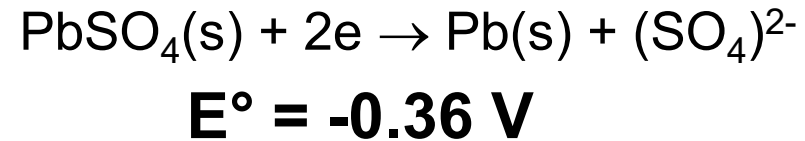
neutrales Siliziumdioxid (Zeosile): 4 verbrückende O pro Si

# Schematischer Aufbau Blei-Akkumulator (Entladevorgang)

Hohe Überspannung  $2 \text{ H}^+/\text{H}_2$  an Pb



## Tabellierte Redoxpotentiale



$$E^\circ_{\text{Z}} = E^\circ_{\text{K}} - E^\circ_{\text{A}} = 1.69 - (-0.36)$$
$$= 2,01 \text{ V}$$

