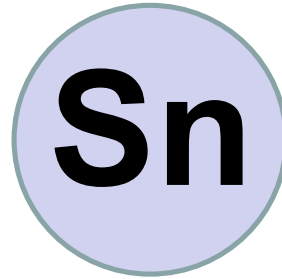


Die Elemente der Gruppe 14:



Literatur

Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010

Kapitel 9.9 – 9.10, Seiten 333 – 342.

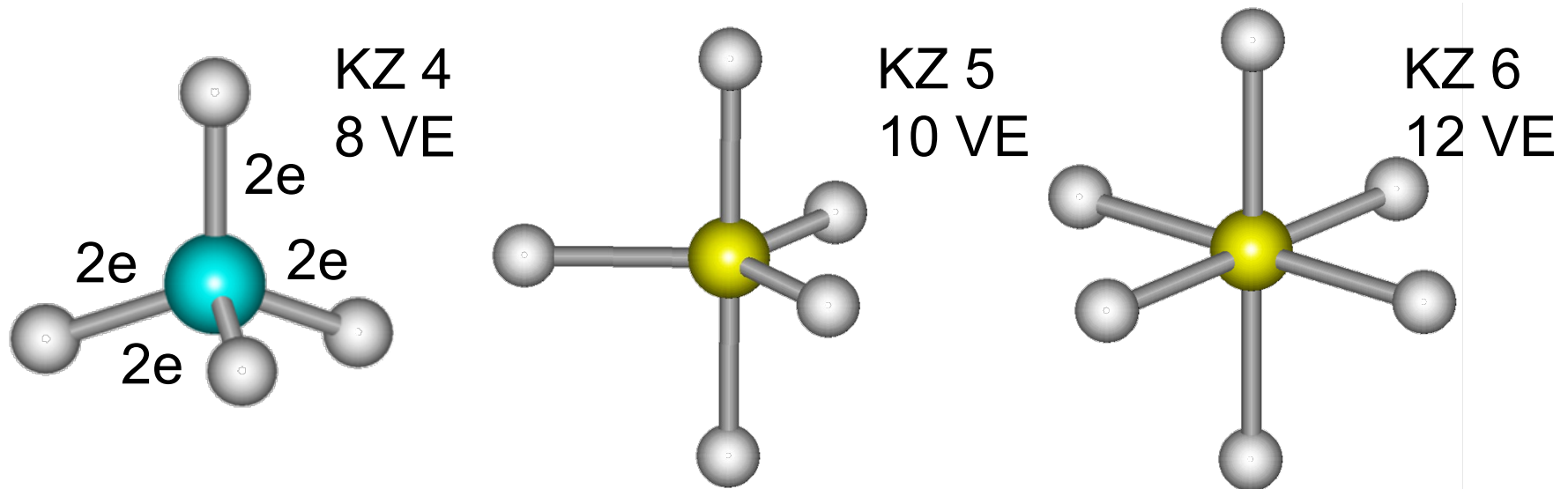
Kapitel 22.6 – 22.7, Seiten 754 – 770.

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.

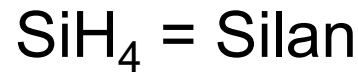
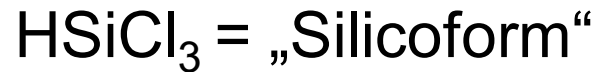
- Diese sind deutlich länger als primäre Bindungen.
- Innerhalb jeder Gruppe zunehmend kürzer und stärker.
- Führen zu starken Verzerrungen der regulären Koordinationssphäre (siehe Zinn).

Vorkommen und Darstellung von Si, Ge

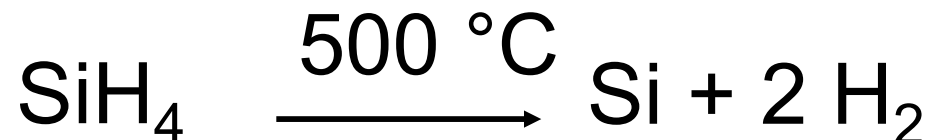
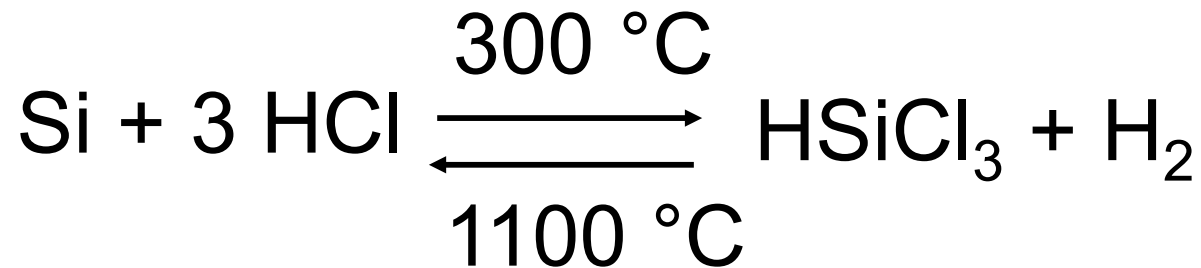
	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Si	<p>Oxide: Si-Gehalt der Erdkruste >26%</p> <p>Salze von Kieselsäuren $(\text{SiO}_2)_m \times n\text{H}_2\text{O}$ (Mg, Ca, Fe, Al Silikate)</p> <p>Kristallines SiO_2 (Seesand, Bergkristall),</p> <p>Schalen & Skelette niederer Lebewesen, Gerüstmaterial 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>Sulfide: $\text{Cu}_6\text{FeGe}_2\text{S}_8$ (<i>Germanit</i>) („$3\text{Cu}_2\text{S} \times \text{FeS} \times 2\text{GeS}_2$“)</p>	<p>Spezielles Verfahren aus GeO_2 im Rauchgas der Zn-Erzaufbereitung. (Grob: $\text{GeO}_2(\text{f}) + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{GeCl}_4(\text{l})$; Reinigung durch Destillation; Hydrolyse zu reinem GeO_2;</p> <p>Reduktion: $\text{GeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{H}_2\text{O}$)</p>

Reinstelemente über CVD-Verfahren: Beispiel Silizium

Hochreines Silizium wird über eine flüchtige, destillierbare Verbindung hergestellt:

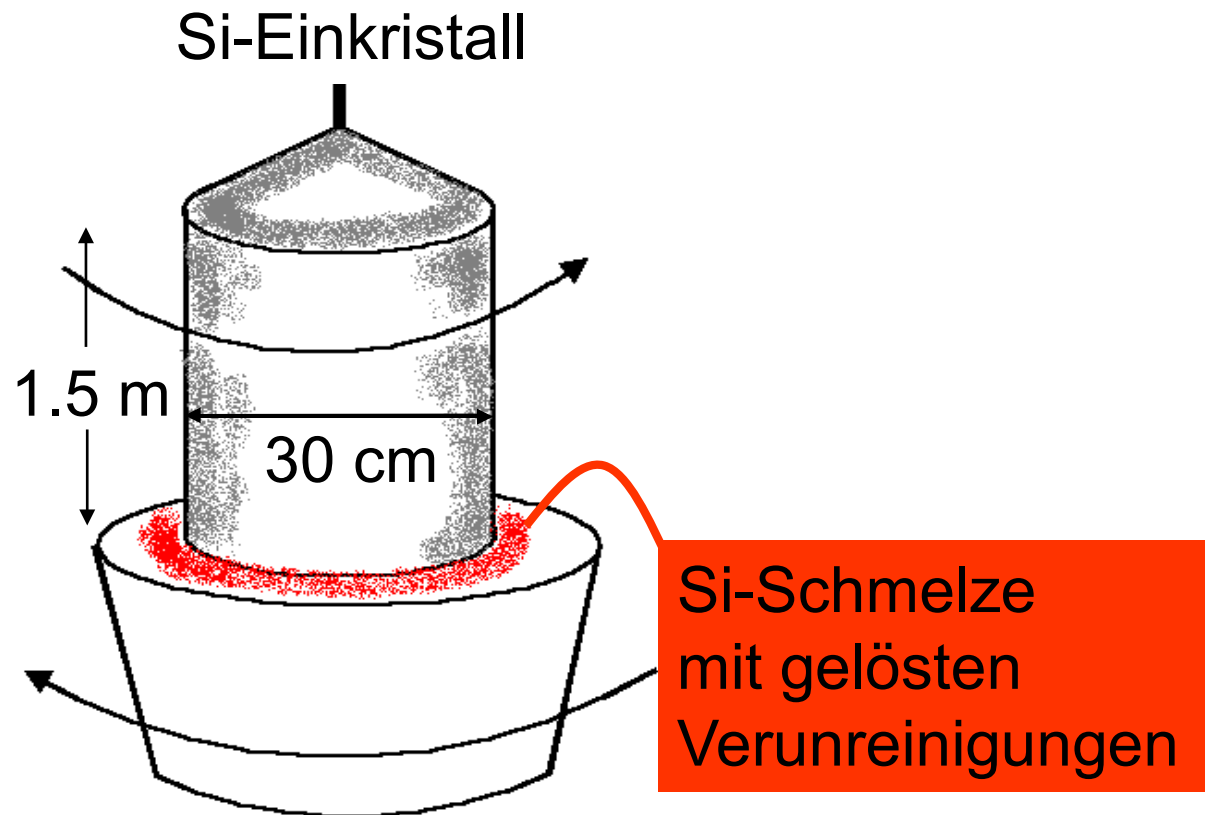


Können leicht von Verunreinigungen abgetrennt werden.
Anschliessende thermische Zersetzung in der Gasphase an hochreinem Silizium.



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>Oxide: SnO₂ (<i>Zinnstein</i>)</p> <p>Sulfide: Cu₂FeSnS₄ (Cu₂S × FeS × SnS₂)</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>Sulfide: PbS (Bleiglanz)</p> <p>Carbonate, Sulfate: Pb(CO₃), Pb(SO₄)</p> <p>Andere: Pb(MO₄) (M = Cr, Mo, W)</p>	<p>a) „Röstreduktionsverfahren“</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) „Röstreaktionsverfahren“</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_mS_n, = Umsetzung mit O₂

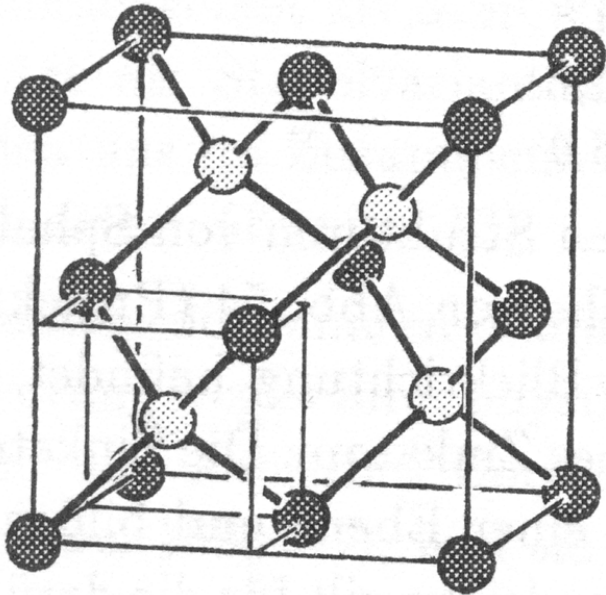
- Je nach Redoxpotential von M entstehen die Metalle, M, oder deren Oxide.
- Der anionische Schwefel wird zu SO₂(g) oxygeniert.

Die Strukturen von Silizium und Germanium



Strukturen von Si und Ge entsprechen C_{diamant} :

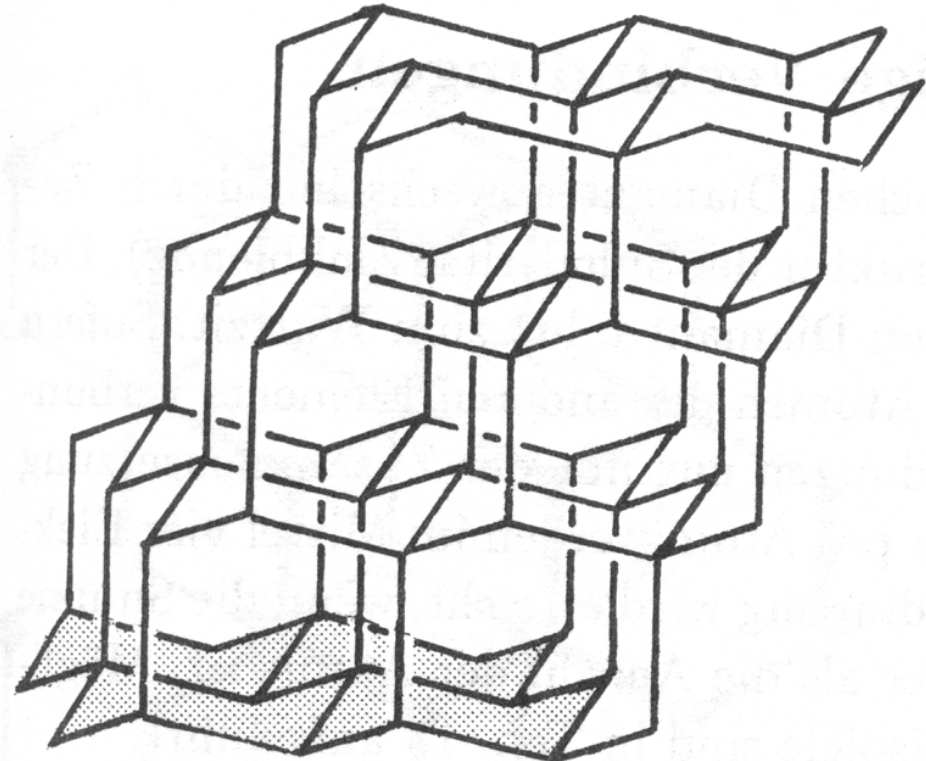
kubisch-dichteste Packung, Besetzung der Hälfte der Tetraederlücken.

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



Elementarzelle des kubischen Diamanten

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

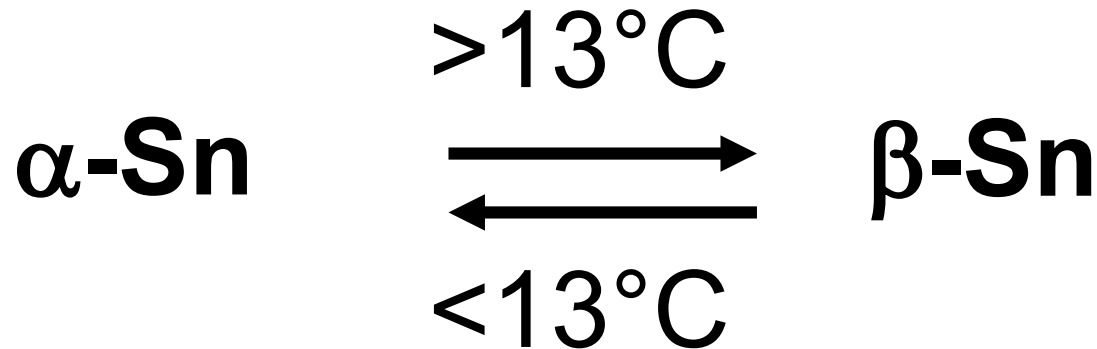


Struktur von kristallinem α -Silizium, α -Germanium und der kubischen Form von Diamant.

Die Struktur von Zinn

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

Bei $T > 13$ °C wandelt es sich in die metallische β -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.

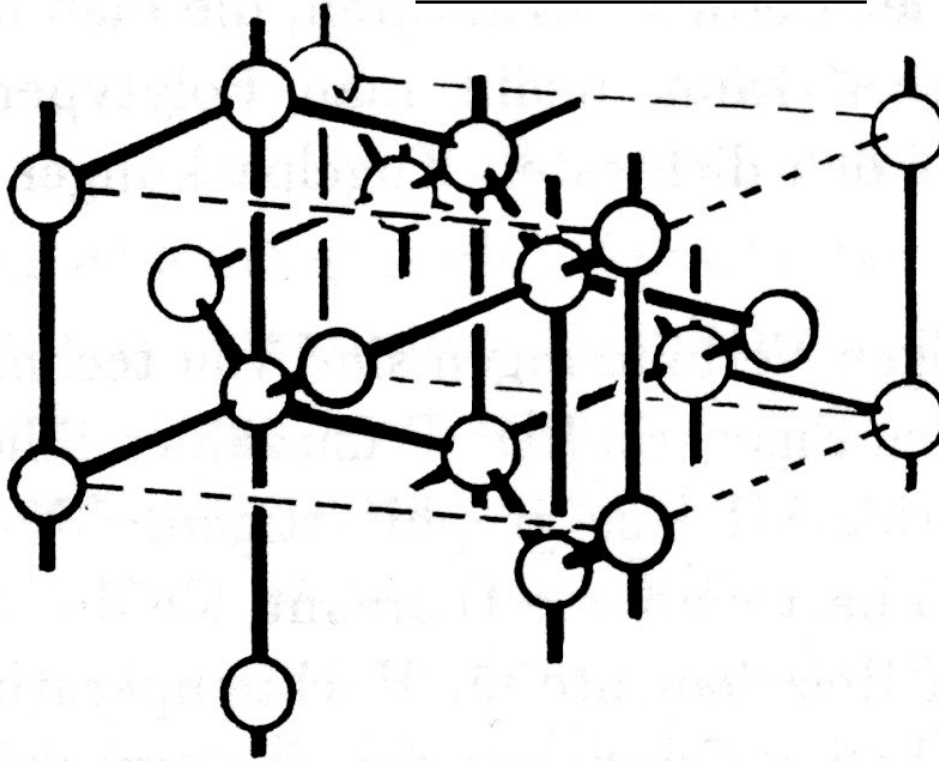
Allotrope:

Reines Element in verschiedenen Formen (*siehe*: Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel). Die Bezeichnung der Modifikationen erfolgt häufig mit α , β , γ ,...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: $\alpha\text{-E} \rightarrow \beta\text{-E}$.

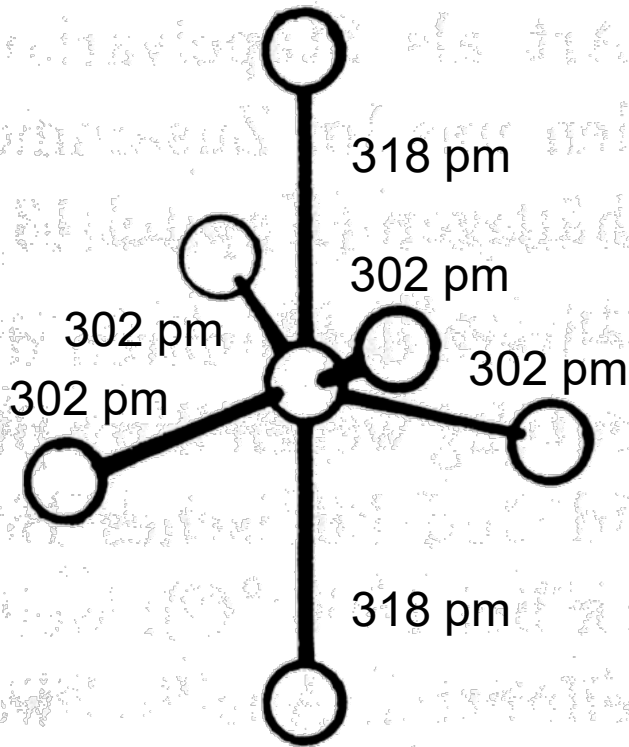
Die Struktur von Zinn



Struktur von metallischem weissem β -Sn:
Stauchung von α -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 β -Sn
(zum Vergleich: In α -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.

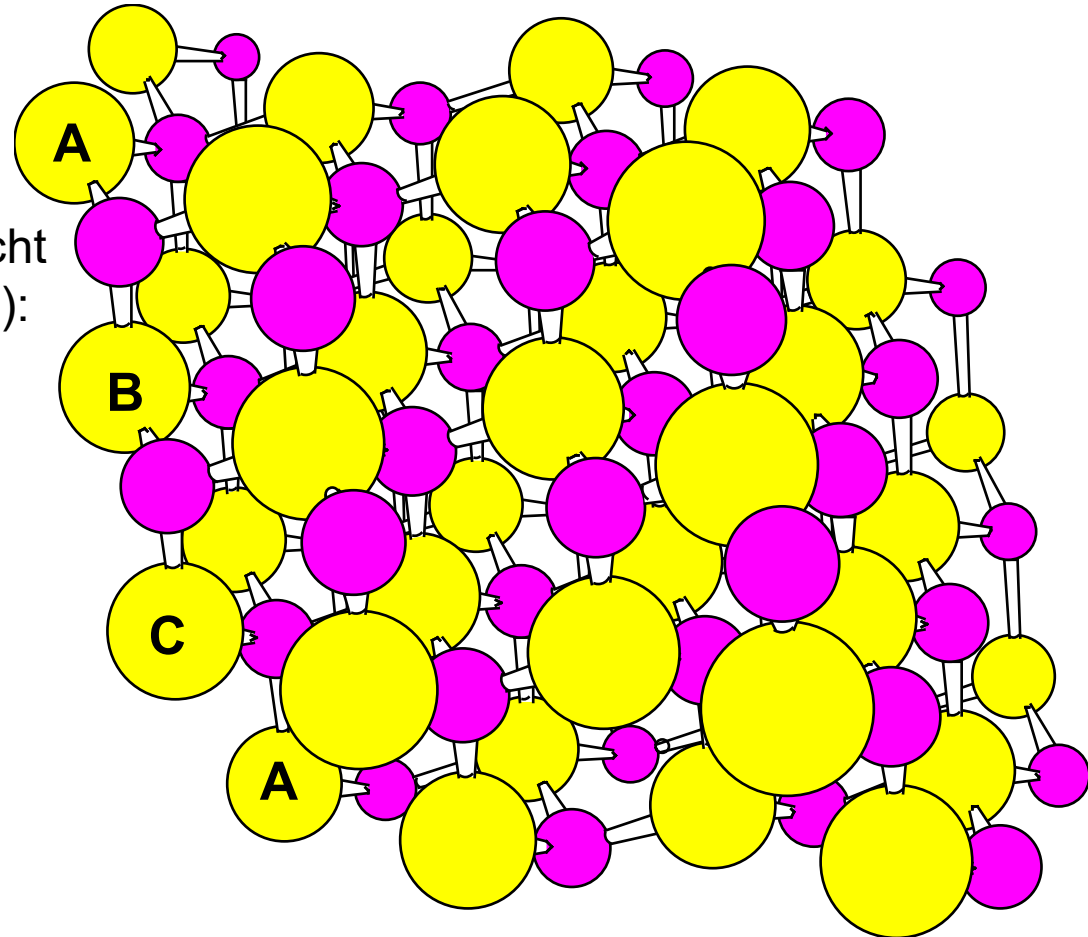
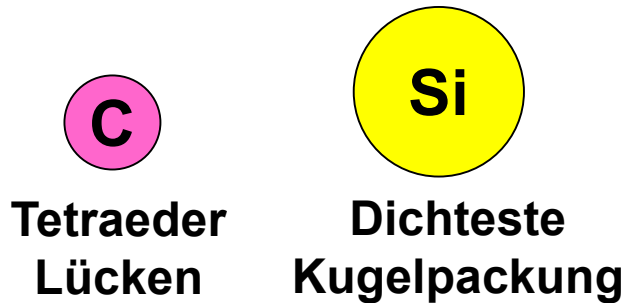
Reaktivität der Elemente: kovalente Carbide

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



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

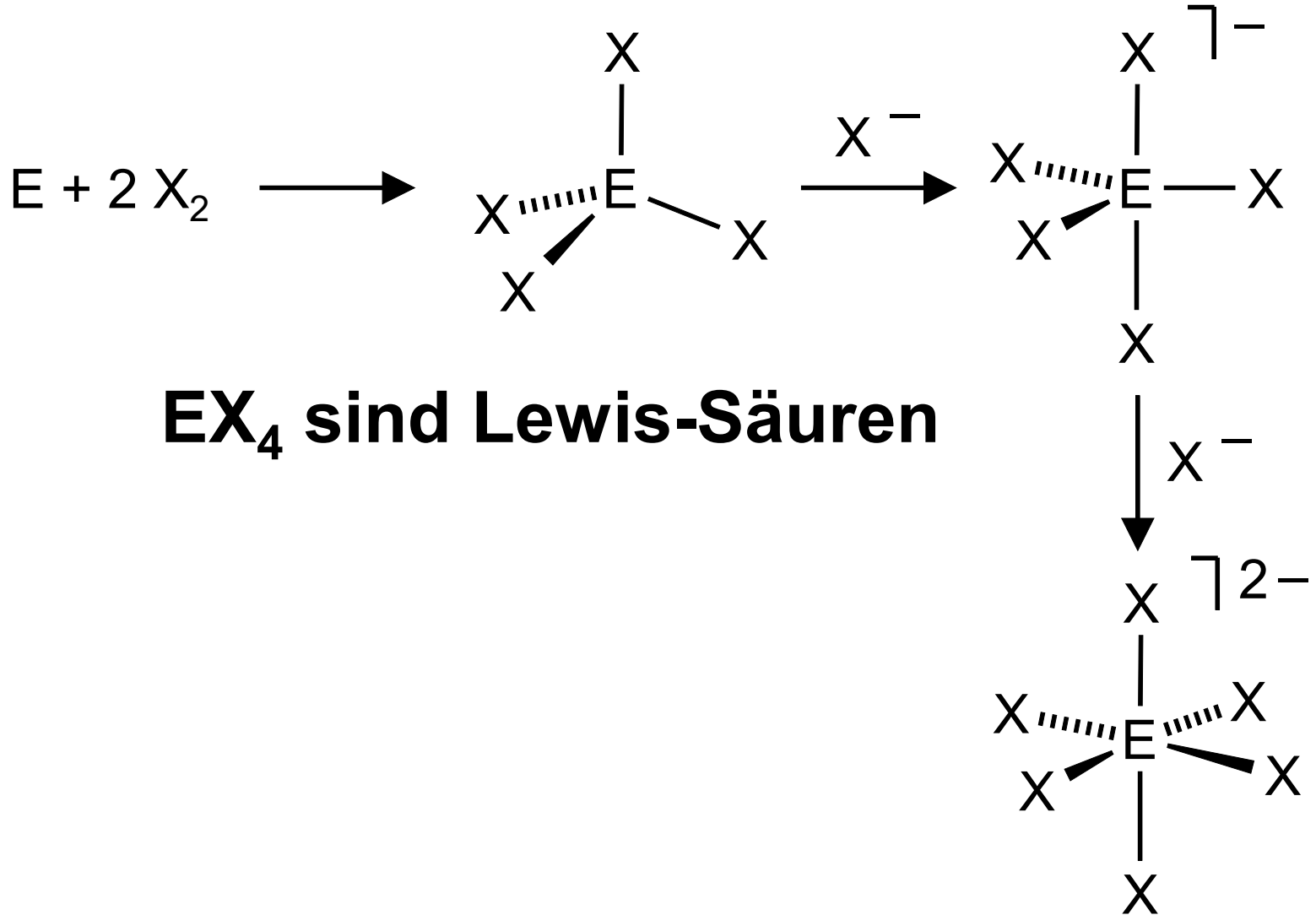
- kubisch-dichteste Kugelpackung von Si-Atomen;
- Hälfte der Tetraederlücken von C-Atomen besetzt.



Elementhalogenide: Gruppe 14

Si, Ge, & Sn reagieren mit Cl_2 , Br_2 , I_2 zu Tetrahalogeniden.

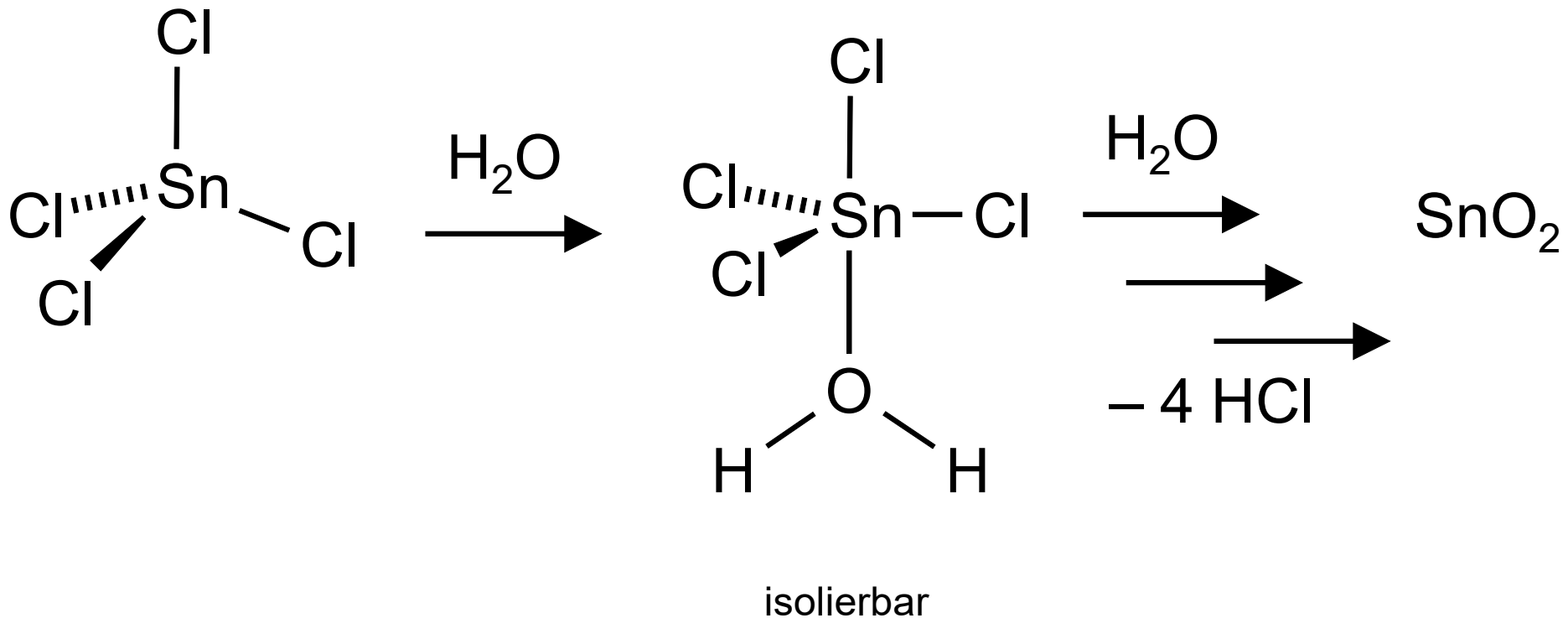
Pb reagiert zu PbCl_4 ; PbBr_4 existiert nicht: $[\text{PbBr}_4] \rightarrow \text{PbBr}_2 + \text{Br}_2$



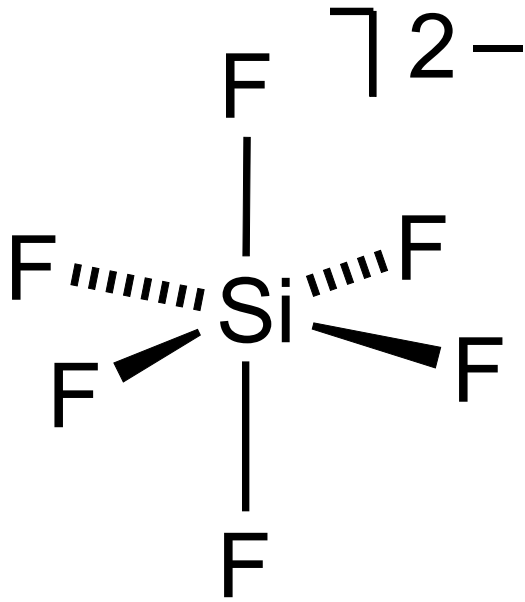
Elementhalogenide: Gruppe 14

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

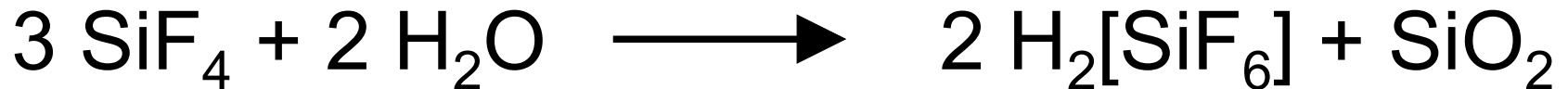
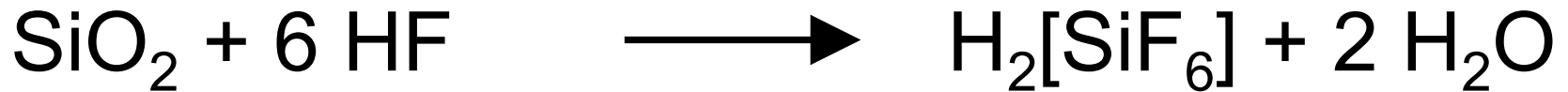
(gilt allgemein für nucleophile Substitutionen an EX_4 mit $E \neq C$).



Elementhalogenide: Gruppe 14



Hexafluorosilikate:
bemerkenswert hydrolysestabil
(vgl. auch [PF₆]⁻)

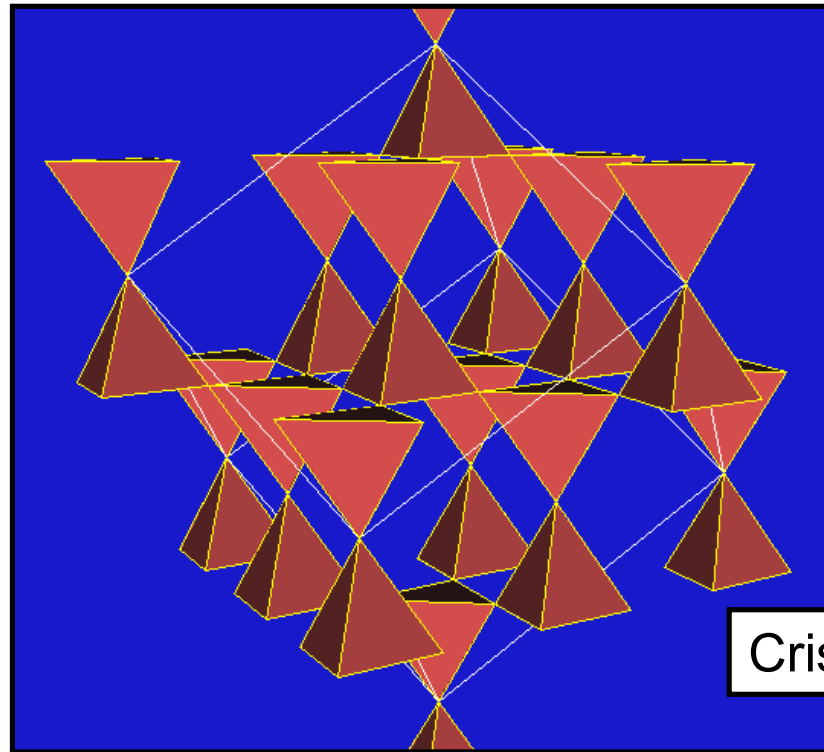


Verwendung in der Baustoffindustrie, Synthese von Kryolith
im medizinischen Bereich (Wasserfluorodierung)

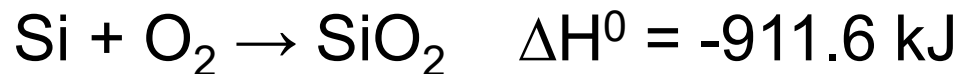
Siliziumdioxid

Wegen der hohen Sauerstoffaffinität kommt Si in der Natur nie elementar vor, sondern nur als *Siliziumdioxid* SiO_2 (acht Modifikationen: Quarz, Cristobalit, Tridymit...) und in Form der *Silicate* (Ca-, Mg-, Al- oder Fe-Salze der *Kieselsäure* H_2SiO_3).

Raumverbund aus
eckenverknüpften
 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 SiO_2 -Schicht das Element vor dem weiteren Angriff des Sauerstoffs schützt (Passivierung).

Siliziumdioxid

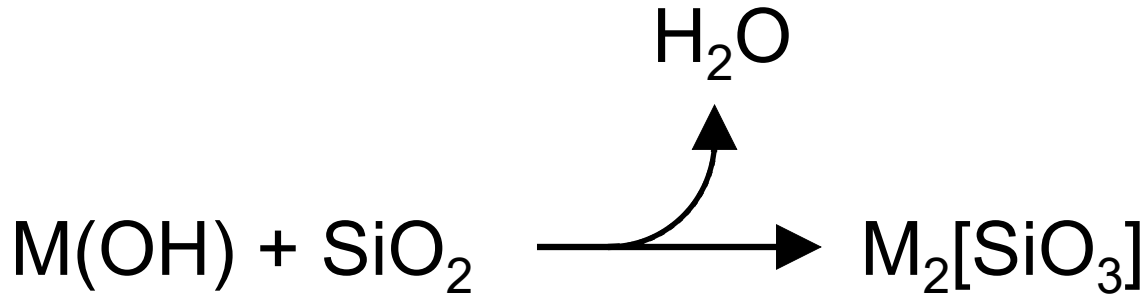
Kristallines SiO_2 wird von Säuren kaum angegriffen.

Frisch hergestelltes amorphes SiO_2 löst sich in Laugen auf.

Orthokieselsäure H_4SiO_4 entsteht in geringer Menge,
wenn amorphes SiO_2 in Wasser gelöst wird:



Beim Schmelzen mit Alkalihydroxiden entstehen Alkalisilicate.



Wassergläser

M = Li: Lithiumwasserglas

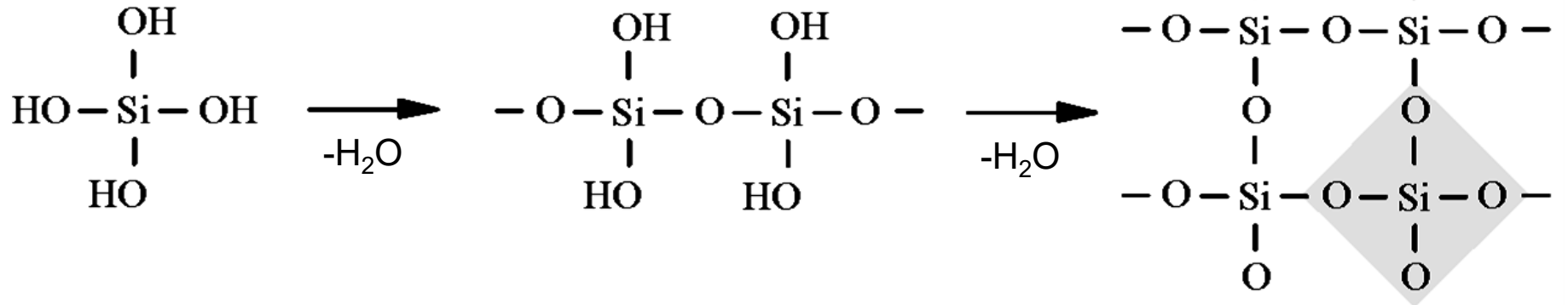
M = Na: Natronwasserglas

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

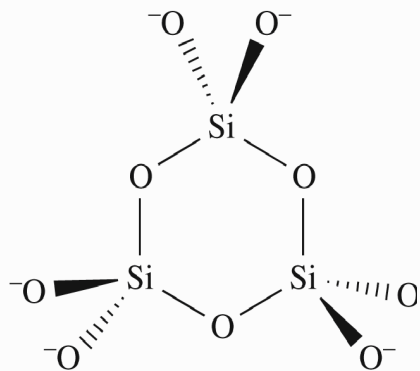
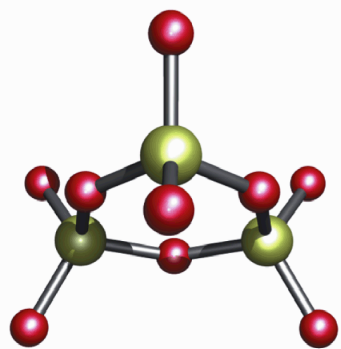


Polykieselsäuren $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$

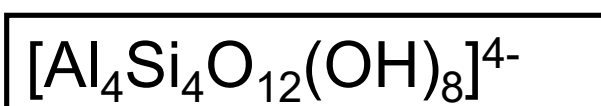
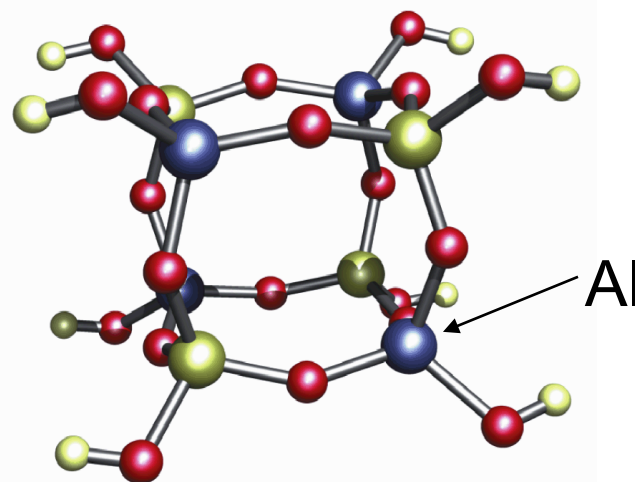
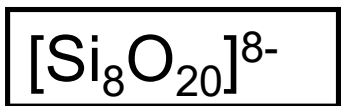
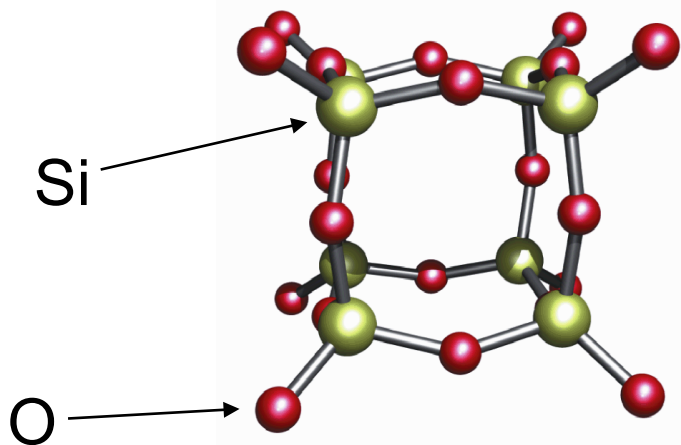
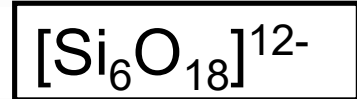
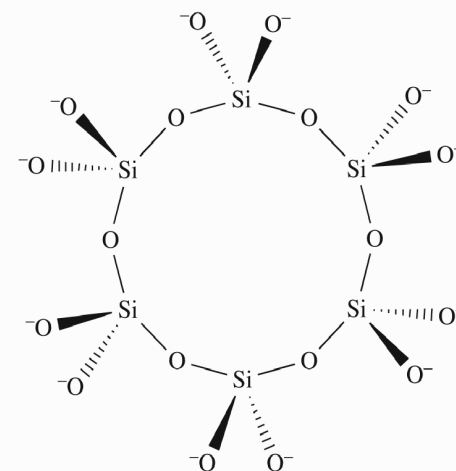
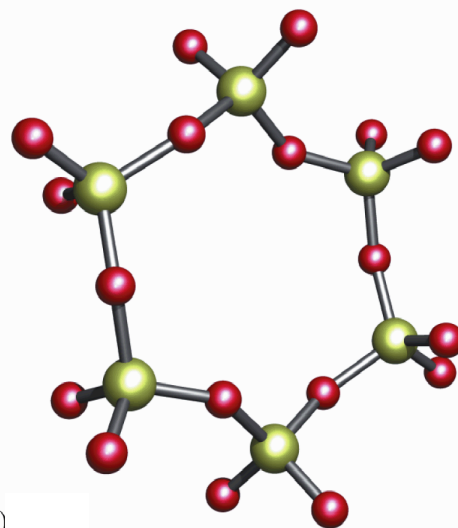
Anwendungen: Baustofftechnik, Klebstoffe, Bindemittel

Gemäldeschutz: Josef Schlotthauer 1789 - 1869

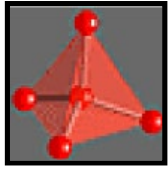
Silicate



b)

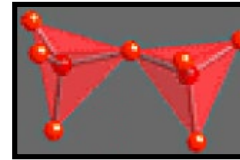


Silicate



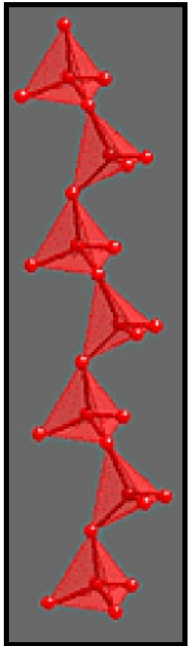
[SiO₄]⁴⁻ Tetraeder

(Mg,Fe)₂SiO₄ *Olivin*
Ca₃Al₂[SiO₄]₃ *Granat*



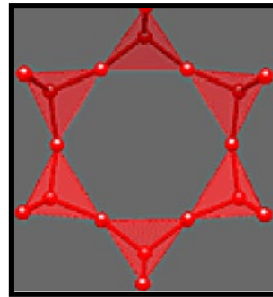
[Si₂O₇]⁶⁻ Gruppe

Sc₂Si₂O₇ *Thortveitit*
Pb₃Si₂O₇ *Barysilit*



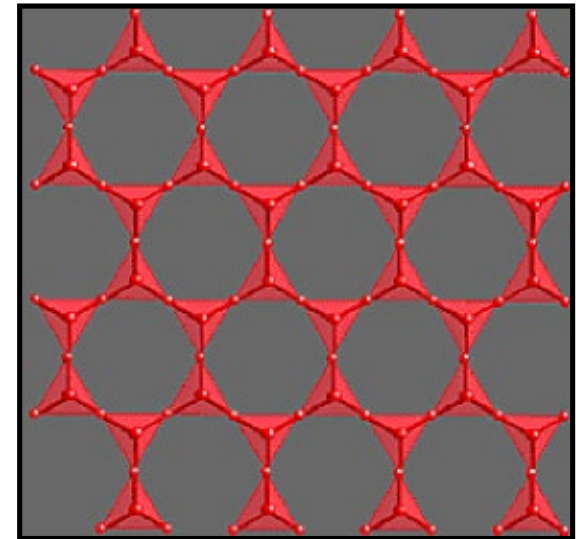
{[SiO₃]²⁻}_n Ketten

LiAl[SiO₃]₂ *Spodumen*
(Ca,Mg)[SiO₃]₂ *Diopsid*



{[SiO₃]²⁻}₆ Ringe

Be₃Al₂[SiO₃]₆ *Beryll*
Cu₆[SiO₃]₆ *Diopas*



{[Si₂O₅]²⁻}_n Schichten

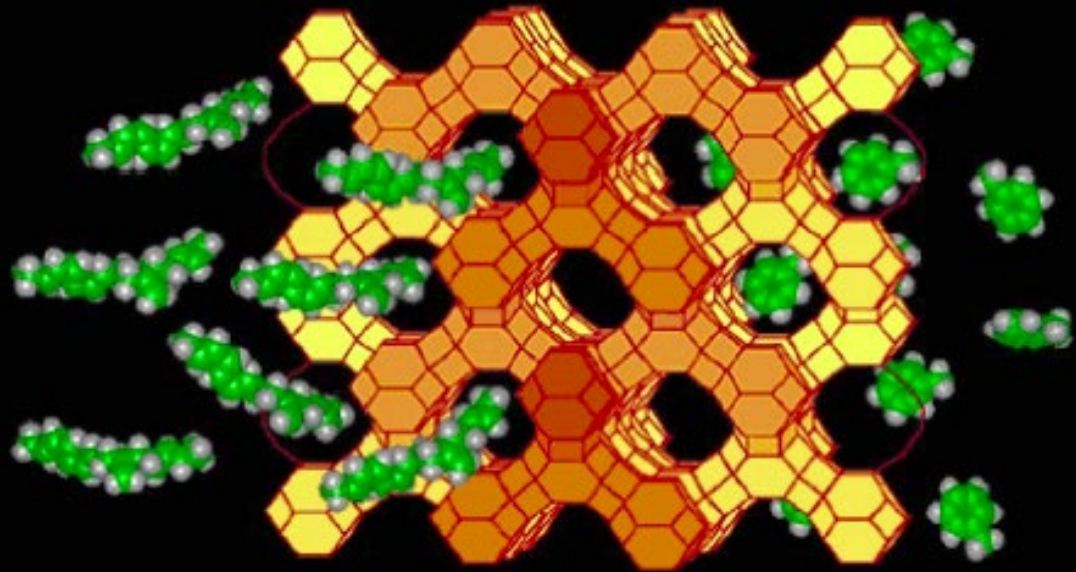
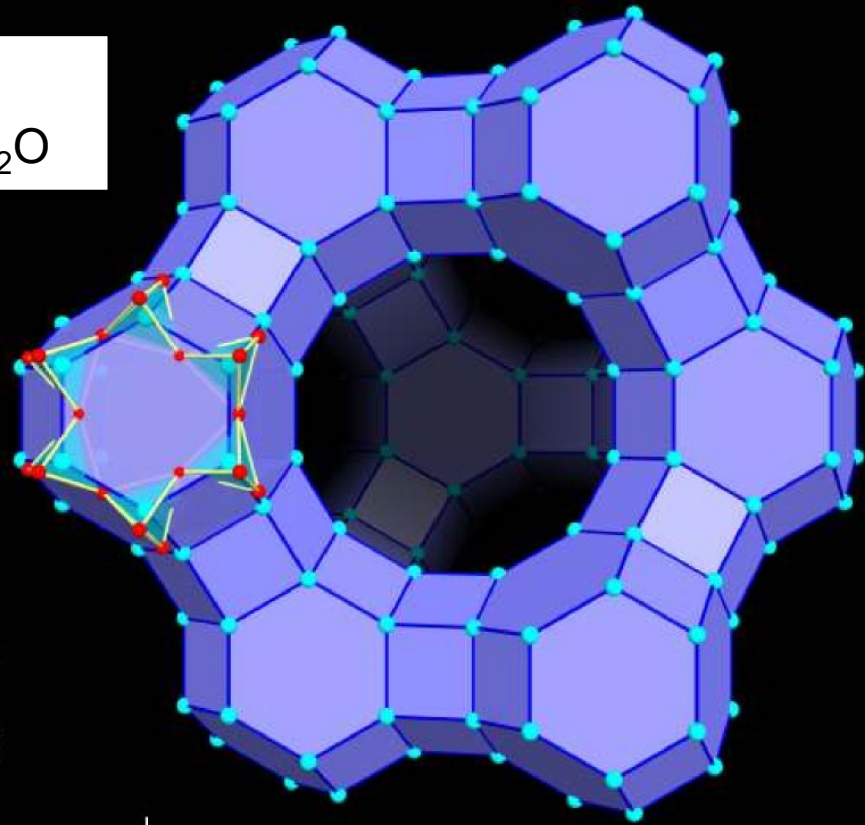
Mg₃[Si₂O₅]₂(OH)₂ *Talk*
Al₄[Si₂O₅]₂(OH)₈ *Koalinit*

Gerüstsilikate / Zeolite



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

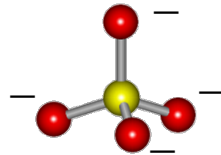
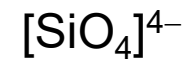
Verknüpfung von
korbartigen
Elementarzellen des
Ultramarins: **grosse
Hohlräume**



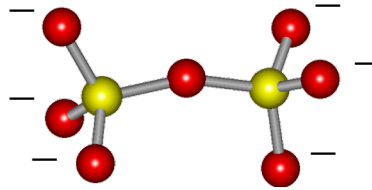
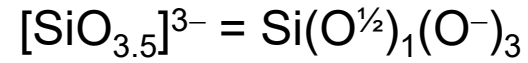
- Anwendungen:**
- Ionenaustauscher
 - Adsorptionsmittel
 - Katalysatoren
 - Träger für Katalysatoren
 - Füllstoffe

Silikate

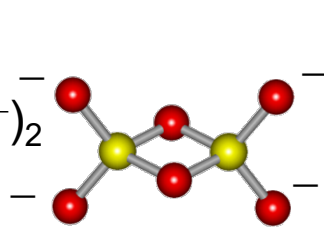
Zusammenhänge zwischen Si : O Verhältnis, Ladung und Struktur:



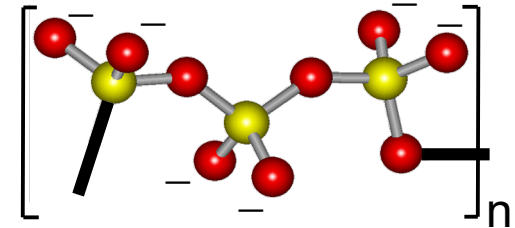
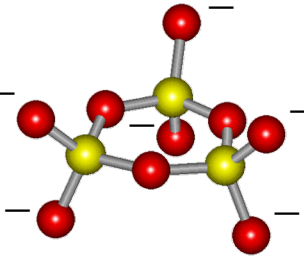
Inselsilikate: 4 terminale O pro Si



Disilikate: 1 verbrückendes, 3 terminale O pro Si

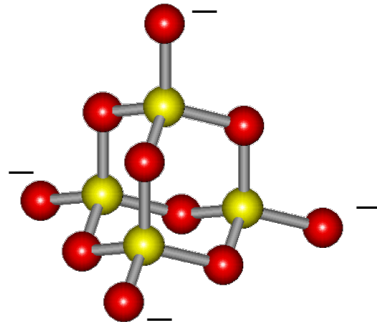
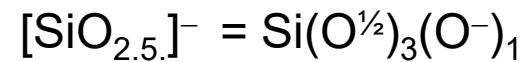


Ringsilikate

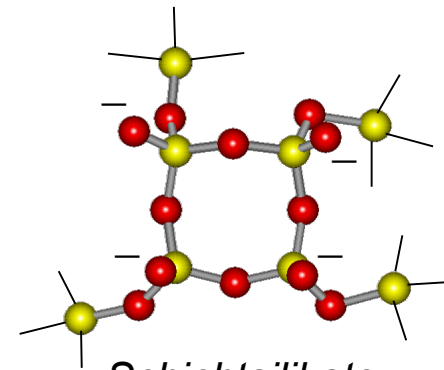


Kettensilikate

2 verbrückende, 2 terminale O pro Si

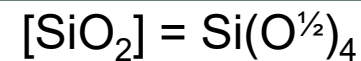


Käfigsilikate



Schichtsilikate

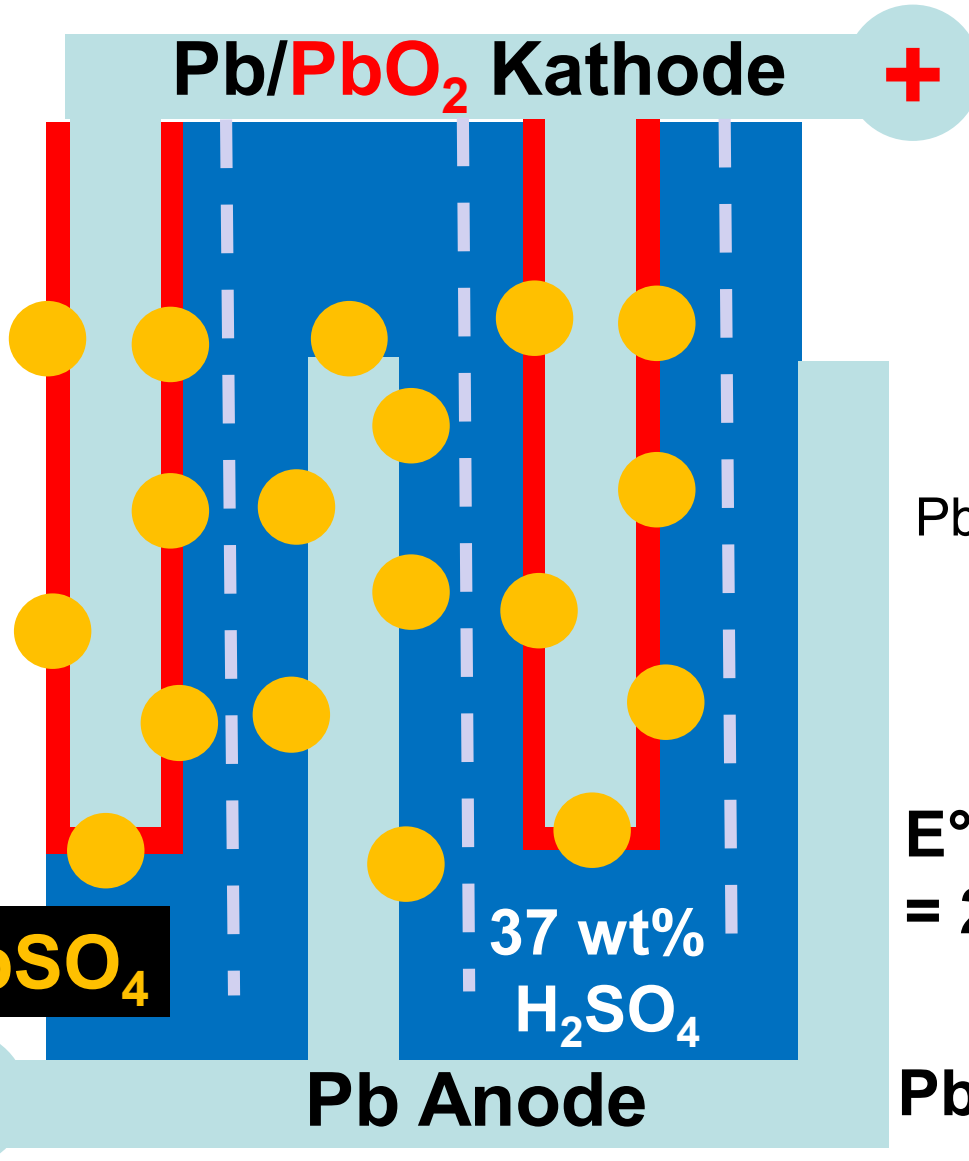
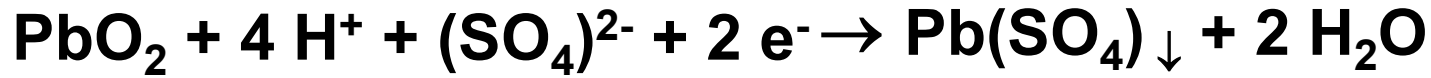
3 verbrückende, 1 terminales O pro Si



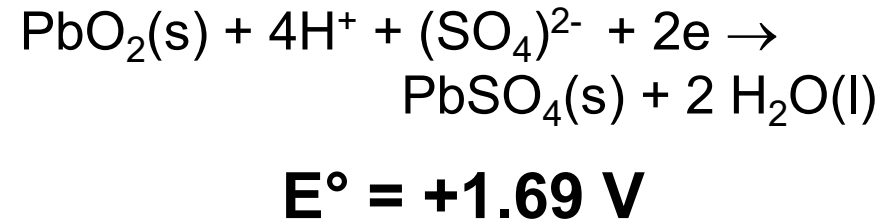
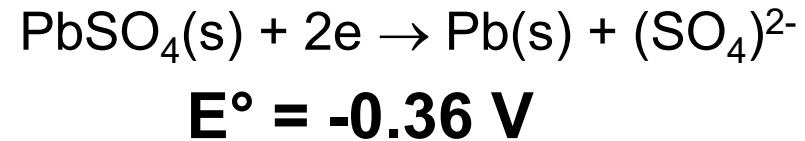
neutrales Siliziumdioxid (Zeosile): 4 verbrückende O pro Si

Schematischer Aufbau Blei-Akkumulator (Entladevorgang)

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



Tabellierte Redoxpotentiale



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

