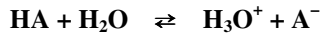


(13) ZWEI ELEMENTE DER IV. HAUPTGRUPPE (GRUPPE 14)

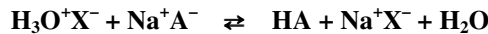
Was ist eigentlich ein Puffer?

Ein Puffer soll starke Säuren und Basen abschwächen können und damit einen bestimmten pH-Wert (in Grenzen) stabilisieren. Diese Funktion brauchen wir im Labor, in unserem Körper und auch in den Böden. Wir haben Pufferlösungen schon zur Eichung des pH-Meters verwendet. Ein typischer Puffer besteht aus zwei Komponenten, welche in Wasser gelöst sind: (1) Aus einer schwachen Säure und (2) aus einem Salz dieser Säure, z. B.: Essigsäure und Natriumacetat (die Salze der Essigsäure heißen Acetate), schreiben wir Essigsäure allgemein als HA und ihr Salz als Na⁺A⁻:



Gibt man nun eine Base zur Mischung, dann reagiert diese mit der vorhandenen (z. B. Essig-) Säure zu einem Salz – Neutralisation.

Gibt man hingegen eine (starke) Säure (geschrieben als H₃O⁺X⁻) zum Puffer, dann reagiert sie mit dem Anion der schwachen Säure (z. B. Acetat):



Was ist geschehen? H₃O⁺X⁻ ist die starke Säure (X⁻ ist ihr Anion, z.B. Cl⁻ bei Salzsäure), sie wird verbraucht und dafür entsteht gleichviel von der schwachen Säure HA. Wir tauschen also starke Säure (niedriger pH) gegen eine schwache (höherer pH) aus! **BIOLOGISCH** wichtig ist die Pufferung durch Kohlensäure und durch das Hydrogencarbonation (HCO₃⁻), z.B. in Deinem Blut, in Böden, im Quellwasser, ...

☞ Versuche dazu: dest. Wasser mit 1,2,3 Tropfen Salzsäure: pH-Änderung ...

☞ Puffer mit 1, 2, 3 Tropfen Salzsäure: pH-Änderung: ...

(13) Zwei Elemente der IV. Hauptgruppe (Gruppe 14).

Elemente der 2. und 3. Periode des PSE:

Gruppe: 14.	15.	16.

Die Atome der 2. Periode sind kleinere Kügelchen als die der 3., daher können sie leichter zwei Bindungen (=eine Doppelbindung) zu einem anderen Atom machen. ☞ Schreib in die Grafik links die Formeln der Elementmoleküle!

Ähnliche Verhältnisse finden wir auch bei den Verbindungen dieser Elemente,

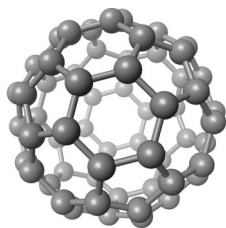
die Tabelle zeigt: analoge Formeln

	CO ₂	SiO ₂
Molekülmasse [u]	44,0	60,1
t _m [°C]	-57 (unter Druck)	1700
t _b [°C]	-78 (Sublimation)	2230
Löslichkeit [g/100g]	0,145	0,012

– aber zwei völlig verschiedene Stoffe: Kohlendioxid und Quarz – und nur wegen der Unfähigkeit von Silicium, Doppelbindungen zu

machen.

Die ersten beiden Elemente der 14. Gruppe



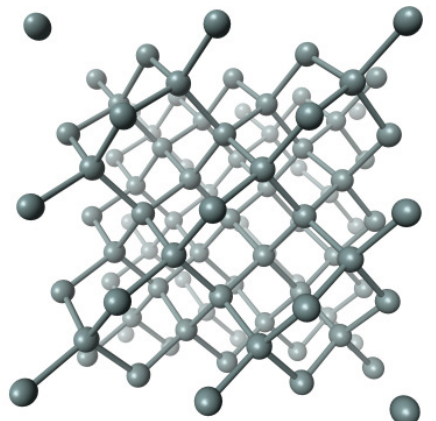
Kohlenstoff kommt bekanntlich in der Natur in mehreren Arten vor: in Modifikationen. Am häufigsten ist Graphit, seltener Diamant – beide kann man als Riesenmoleküle auffassen. Beide Strukturen sollten wir schon kennen – sie wurden bei den Gittern behandelt. Seit einiger Zeit wissen wir, daß es auch eine stabile Modifikation von Kohlenstoff gibt, die aus relativ kleinen Molekülen besteht: es ist C₆₀, das Buckminsterfulleren. Betrachte das Modell (links): Nicht nur Dich erinnert es an einen Fußball.

Das Element Silicium (engl. *silicon*, vgl. *silicon valley*) ist der Rohstoff für Elektronik, Fotovoltaik (Umwandlung von Licht in elektrische Spannung wie in Deinem Taschenrechner) und Computer. Es kristallisiert in der Diamant-Struktur (Abb. rechts) und ist bekanntlich ein Halbleiter. C und Si bilden eine Vielzahl von Verbindungen, darunter besonders viele große, komplizierte. Die C-Verbindungen machen die **ORGANISCHE CHEMIE** und die **BIOCHEMIE** aus, die Siliciumverbindungen bauen unseren Planeten auf: **SILIKATE**.



Gleichgewichte mit Wasser und CO₂:

Der angenehme Geschmack von Sodawasser oder Mineralwasser (Abb. links) kommt sicher von den darin (in Maßen) enthaltenen Hydronium-Ionen, das Prickeln entsteht, wenn an der warmen Mundschleimhaut die

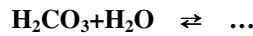


(13) ZWEI ELEMENTE DER IV. HAUPTGRUPPE (GRUPPE 14)

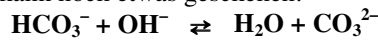
Löslichkeit des CO₂ dramatisch abnimmt: es wird in Form winziger Bläschen ausgeschieden. Die Abbildung zeigt – auf dem Etikett – welche Teilchen man erwarten kann, wenn man Wasser und Kohlendioxid vermischt.

Wir sollten zwei Moleküle nicht verwechseln: Kohlendioxid (CO₂) und Kohlensäure (H₂CO₃). Kohlensäure ist ein seltener Stoff – man kann ihn nur schwer rein herstellen und in Lösung gibt es das Molekül auch kaum – eine „Kohlensäurelösung“ enthält daher vor allem die anderen vier Teilchen des Etiketts.

Stellen wir die Reaktionsgleichung für die Reaktion der Kohlensäure mit Wasser auf:

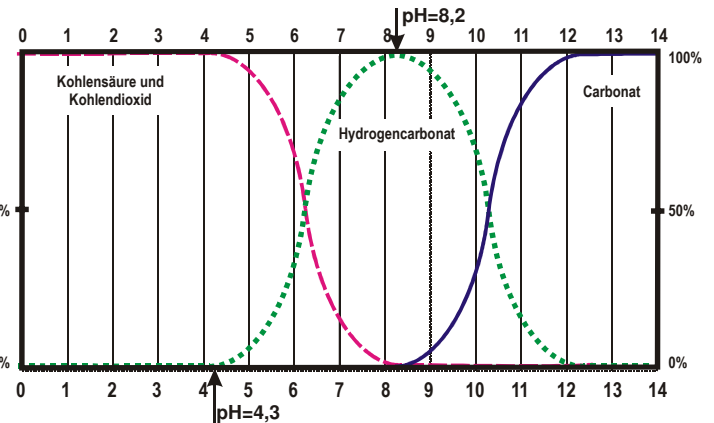


Außer dem (unvermeidlichen) Hydroniumion entsteht also noch das **HYDROGENCARBONATION** HCO₃⁻. Wie kann man nun die Lage des Gleichgewichts (Prinzip vom Zwang!) beeinflussen? Verschiebung nach links (also zum H₂CO₃-Molekül) geschieht durch Zugabe von H₃O⁺, also pH-Erniedrigung. Verschiebung nach rechts (zum HCO₃⁻) geschieht durch pH-Erhöhung. Bei steigendem pH kann noch etwas geschehen:



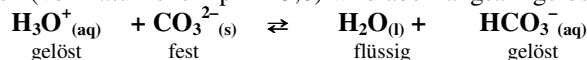
OH⁻ werden verbraucht, indem sie protoniert werden: sie werden zu Wasser. Die Gleichung gilt aber auch umgekehrt: wenn man ein lösliches Carbonat (wie Waschsoda, Na₂CO₃) mit Wasser reagieren lässt, so bilden sich OH⁻-Ionen! Die Grafik rechts zeigt, welcher Stoff in welcher Konzentration bei welchem pH vorkommt.

Man sieht, daß um den Neutralpunkt das Hydrogencarbonation dominiert. Dass dieses puffert, sollte auch klar sein (vgl. Reaktionsgleichung – kann Protonen aufnehmen/abgeben). Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃ (Ionenformel: Na⁺ HCO₃⁻) galt einst als *das* Mittel bei (sauren) Magenbeschwerden (unter Namen wie Speisesoda, Bullrich-Salz). Heute ist es noch Bestandteil von Backpulver und Sprudeltafletten: eine Sprudeltafletten besteht aus NaHCO₃ + eine feste Säure + Wirkstoff. Zusatz von Wasser lässt die Hydrogencarbonat-Ionen mit Hydroniumionen reagieren: CO₂ entsteht.



Hartes Wasser

Gibt's nicht – nur beim Turmspringen! Wir meinen damit das, was Nichtfachleute „Kalk im Wasser“ nennen. So einfach ist es aber nicht: Kalk ist ja Calciumcarbonat, CaCO₃. Dessen Löslichkeit beträgt aber nur 0,0013g/100g Wasser. Kalkgestein in Kontakt mit Regen (von natürlichem pH = 5,6) wird aber langsam gelöst:



In der Lösung gibt es kein Calciumcarbonat mehr, sondern das besser lösliche Calciumhydrogencarbonat: Ca(HCO₃)₂. Auch das Diagramm (weiter oben) zeigt es: Absenken des pH vermindert die Konzentration des Carbonats zugunsten der des Hydrogencarbonats. Probleme machen nun die (hydratisierten) Calciumionen, wenn sie in höherer Konzentration auftreten. In höhere Konzentrationen finden wir sie aber nur dann, wenn das Wasser sehr lange Zeit zur Lösung hat. Durch Kalkberge läuft Regenwasser aber in Stunden durch, so daß das Wasser von Schneeberg, Rax und Hochschwab überraschenderweise relativ „weich“ ist. Ganz anders das Grundwasser aus den Donaueschottern!

- ☞ Ein Versuch dazu: Seifenwasser mit (a) dest. Wasser ... (b) (Wiener) Leitungswasser ...
- und (c) hartem Wasser(viele Ca²⁺-Ionen): ...

Der Niederschlag (die weißen Flocken) besteht aus „Kalkseife“, den unlöslichen Calciumsalzen der Seifen-Anionen (vgl. den „Rand“ in der Badewanne). Stückseife besteht aus den besser (~1%) löslichen Natriumsalzen der Seifenanionen (eigentlich sind das Fettsäureanionen vgl. Biochemie). Bei hartem Wasser braucht man mehr Seife, weil zunächst alle Calciumionen „verbraucht“ werden müssen.

Erhitzen von hartem Wasser macht es „weicher“, weil das Calciumhydrogencarbonat zerfällt:



- ☞ Der feste Kalk heißt auch Kesselstein und findet sich z. B. wo?
- ☞ Versuch: eine basische Lösung von Calciumionen (Ca(OH)₂) wird langsam mit CO₂ gesättigt und damit zunächst neutralisiert, schließlich sauer: Beschreibe den Ablauf selbst:
- ☞ Die erhaltene Lösung kann man dann wieder erhitzen ... usw.

Ein umweltfreundliches Entkalkungsmittel

(bei diesem Begriff „umweltfreundlich“ muß man immer dazusagen, warum etwas so freundlich zur Umwelt sein soll): handelsübliche „Schnellentkalker“ sind ätzend, Essig verursacht schleimhautreizende Dämpfe, wenig flüchtig ist hingegen CITRONENSÄURE: sie ist ein fester Stoff. Man nimmt etwa 1 Esslöffel der festen Säure auf einen Liter (warmes o-

(13) ZWEI ELEMENTE DER IV. HAUPTGRUPPE (GRUPPE 14)

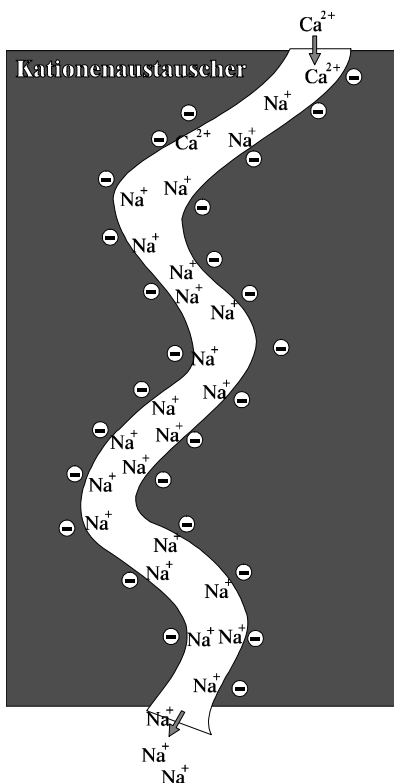
der heißes) Wasser – z.B. zum Entkalken der Kaffeemaschine. Citronensäure ist (verdünnt) harmlos, weil sie im Stoffwechsel jedes Lebewesens als Anion vorkommt (und natürlich in allen Zitrusfrüchten). Sie bewährt sich besonders gut gegen Ca^{2+} -Ionen, weil sie diese komplexiert in Lösung hält.

Vorbeugende Kalkbekämpfung:

- ☞ In Reinigern für Waschmaschine und Geschirrspüler sind **KOMPLEXBILDNER** enthalten (Phosphate, Citrate und Ionenaustauscher wie SASIL®). Schau Dir ein Modell an. Besonders ab 60°C Wassertemperatur beginnt eine starke Kalkabscheidung (und die Heizstäbe sind heißer als 60°).
- ☞ Auch im Geschirrspüler gibt es eine Ionenaustauscheranlage. Dieser Ionenaustauscher enthärtet aber nur das letzte Spülwasser, damit keine weißen Flecken auf den Gläsern sind, wenn der Nachbar zu Besuch kommt.

Funktionsweise eines Ionenaustauschers:

Ionenaustauscher sind Riesenmoleküle, entweder organisch (Kunstharz) oder anorganisch (Silikate wie SASIL®, der Name kommt von *sodium-aluminium-silicate*, *sodium* ist Natrium). An diesem Gerüst sind Ionenladungen fix montiert – die entgegen gesetzten Ladungen werden von Atomionen geliefert, die natürlich hydratisiert und damit mobil sind.



Wir unterscheiden klarerweise Anionen- von Kationenaustauschern, welchen brauchen wir im Geschirrspüler?

Wenn der Austauscher voll ist mit Ca^{2+} -Ionen, dann muß er regeneriert werden: eine konzentrierte Kochsalzlösung spült die Calciumionen hinaus und ersetzt sie durch Na^+ -Ionen. Bei uns in Wien braucht der Geschirrspüler den Aufwand nicht, weil unser Wiener Wasser weich ist.

Wasserhärte messen:

Wasserhärte misst man bei uns in „deutschen Härtegraden“ [°dH]. 1°dH = 10,0mg CaO /Liter Wasser (bzw. 0,18 mmol/l).

Eigentlich sind es ja etwa zu einem Drittel auch Magnesiumsalze, die das Wasser hart machen. Der Schnelltest erfasst aber beide: Die Messung erfolgt durch **TITRATION** mit einer Lösung, welche die Calcium- und Magnesiumionen komplexiert. Sind keine mehr da, dann ändert ein Indikator seine Farbe von rot nach grün. Unter Titration versteht man die tropfenweise Zugabe einer Lösung, deren Konzentration man genau kennt. Bei Schnelltests entspricht z.B. ein Tropfen der verwendeten Lösung genau 1°dH.

📝 Notiere gemessene Wasserhärten.

Unterschied Quell-, Grund- und Oberflächenwasser; Trinkwasser, Nutzwasser, Abwasser. Herkunft Trinkwasser aus Quellen (z.B. Hochquellwasser in Wien), Grundwasserströmen oder Schotterkörpern von Flüssen (Grundwasserwerk Nußdorf, Lobau).

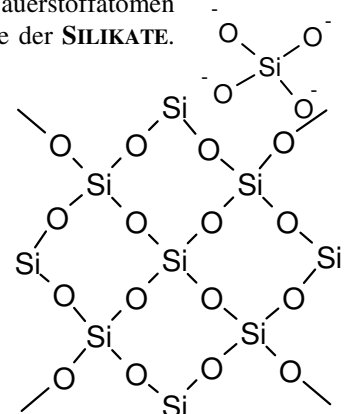
Silicium und seine Verbindungen:

Das Element sieht aus wie ein Metall, greift sich aber anders an: wärmer und leichter. Seine Dichte beträgt nur 2,33 g/cm³. Die Struktur gleicht der des Diamanten – jedes Siliciumatom ist tetraedrisch von vier ebensolchen umgeben (siehe Abbildung am Kapitelanfang).

In Verbindungen umgibt sich das Siliciumatom oft mit vier Sauerstoffatomen statt der Si-Atome: Die Grafik links stellt nur ein Modell dar – die echte Struktur ist natürlich dreidimensional (Schau Dir ein räumliches Modell an). Wir kennen dieses Siliciumdioxid schon unter dem Mineralnamen **QUARZ**. Hier haben wir *nur* Atombindungen.

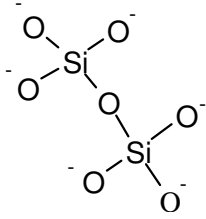
Das andere Extrem wäre ein Siliciumatom, welches durch Atombindung an vier Sauerstoffatomen hängt, welche alle je eine Minusladung tragen – ein komplexes Anion aus der Familie der **SILIKATE**. Siehe die Abbildung rechts.

Silikate gibt es sehr viele, weil zwischen den zwei genannten Extremfällen alle Übergänge möglich sind. Die Abbildung auf der nächsten Seite zeigt ein „dimeres“ Anion, es gibt auch „trimere“, „tetramere“ usw. – der Begriff *meros* heißt Teil, di-, tri- und tetra- sind hoffentlich klar ... Immer ist das Siliciumatom tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Es ergeben sich lange Ketten, Bänder, Schichten und große dreidimensionale Strukturen. Faserige Strukturen hat beispielsweise **ASBEST**. Beispiele für Schichtsilikate sind **GLIMMER** und **TONE**. Räumliche Strukturen haben die **FELDSPÄTE**. Dass Silikate die Erde aufbauen, zeigt auch die Zusammensetzung der Erdkruste: auf den Plätzen eins bis drei finden wir Sauerstoff, Silicium und Aluminium. (Aluminium liefert den Hauptteil der zur Komplettierung nötigen Kationen).



(13) ZWEI ELEMENTE DER IV. HAUPTGRUPPE (GRUPPE 14)

Technisch wichtig sind keramische Werkstoffe: **KERAMIK** = vorher plastisch, durch „Brennen“ (Erhitzen) hart. Beispiele : Tonwaren, Steingut, Porzellan. Ebenfalls Silikatmischungen sind alle Arten Glas. Glaskeramik: winzige Kristalle (=Keramik, also kristallin) in einer Glasmasse (=ungeordnet) verteilt. Erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts kamen die

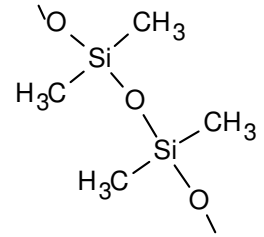


Silikone:

auf. Noch einmal: Silikon heißt englisch *silicone*, Silicium dagegen *silicon*. Das „Rückgrat“ des Silikon-Moleküls ist dasselbe wie das der Silikate: Si–O–Si–O–Si–O–...usw. Es verleiht dem Molekül die Hitzebeständigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit. Seitlich hängen an den Siliciumatomen organische Molekülteile („Gruppen“, hier: Methylgruppen): Sie machen das Molekül „wasserscheu“.

Kleine, fadenförmige Moleküle ergeben ein hitzebeständiges ÖL zum Schmieren und Kühlen. Es ist furchtbar glitschig und wasserabweisend – man findet es sogar in Schutzcremes z.B.

für die empfindlichen Körperteile von Babys. Dreidimensional vernetzt gibt es einen gummiartigen Kunststoff. Kabelisolierungen in Heizgeräten macht man heute aus **SILIKONKAUTSCHUK**. Er ist ziemlich elastisch und pickt nirgends an: Backpapier und das Papier auf dem die Pickerl nicht gut kleben (damit man sie ablösen kann) ist damit beschichtet. Der Kunststoff ist hautfreundlich und ungiftig (soweit man weiß) und es gibt ihn auch in einer Form, die erst an Luft aushärtet: Dichtmaterial für Fenster- und Sanitär fugen. **SILIKONKUNSTHARZE** braucht schließlich die Elektrotechnik: deswegen wurden die Silikone ursprünglich erfunden!



(14) Einführung in die Organische Chemie und Isomerie.

Historisch betrachtet: Im Anfang gab es nur *eine* Naturwissenschaft (im alten England: „Philosophy“). So gilt Robert Boyle zwar bei Briten als „Vater der Chemie“, er hat aber auch ein „physikalisches“ Gasgesetz gefunden, und Michael Faraday, der Erfinder des elektrischen Feldes, hat als erster Benzol hergestellt. Mit der Anhäufung von Wissen durch (immer mehr) Wissenschaftler musste man dieses auch verteilen – VERÖFFENTLICHUNGEN: Bücher & Zeitschriften).

»Für den Wissenschaftler bilden Zeitschriften die wichtigste Informationsquelle (über 80% aller Publikationen erscheinen in Zeitschriften), in denen die Untersuchungsergebnisse, Erfahrungen und Theorien erstmals der Fachwelt vorgestellt werden... Als älteste wissenschaftliche Zeitschrift (auch für den Bereich der Chemie) darf man wohl die »**Philosophical Transactions of the Royal Society of London**« bezeichnen, die seit 1665 erscheint. Die erste Chemie-Zeitschrift war ein 1778 von Lorenz von Crell in Lemgo/Lippe gegründetes »**Chemisches Journal**«, dem 1789 die französischen »Annales de Chimie« folgten. Viele chemische Zeitschriften haben schon eine stattliche Zahl von Bänden erreicht; so erschienen im Jahr 1967 zusammen mit Band 100 der »**Chemischen Berichte**« auch Band 700 von »**Leibniz Annalen der Chemie**«.

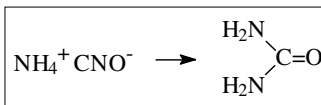
(Zitat aus Römpp Chemie Lexikon, 1995)

Die immer weiter entwickelten Methoden führten zu immer größerer Spezialisierung zunächst der Naturwissenschaftler, dann auch der Chemiker: Im Laufe des 19. Jahrhunderts wurde es immer schwerer, alles Wissen der Chemie zu beherrschen – gegen Ende bestand diese Wissenschaft aus immer mehr Teilgebieten. Alle die von fleißigen ChemikerInnen gefundenen Stoffe (heute über 16 000 000) mit ihren Eigenschaften und Reaktionen wurden in zwei Gruppen eingeteilt: Die Kohlenstoffverbindungen (mit den Ausnahmen Oxide, Kohlensäure und ihre Salze) bildeten die ORGANISCHE CHEMIE, alles andere die ANORGANISCHE CHEMIE. Das erscheint nicht gerecht, doch die Organische Chemie umfasst heute zwanzigmal mehr Verbindungen als die Anorganische.

Was bedeutet der Name „Organische Chemie“? Da man beispielsweise Alkohol („*spiritus vini*“) aus Wein(trauben), und Ameisensäure (früher!) aus Ameisen gewann, lag die Beziehung dieser Stoffe zu den entsprechenden Lebewesen nahe. Philosophischer Überbau aber war eine falsche Theorie: DIE THEORIE VON DER LEBENSKRAFT besagt, dass organische Moleküle nur von Lebewesen mit Hilfe der von Gott gegebenen Lebenskraft („*vis vitalis*“) erzeugt werden können, nicht aber von Chemikern.

Warum ist die Organische Chemie anders als die Anorganische Chemie?

Simpel gesagt: Die Stoffe der ORGANISCHEN CHEMIE zählen meist zu den Gruppen der FLÜCHTIGEN oder der HITZEZERSETZBAREN Stoffe, während wir es in der ANORGANISCHEN CHEMIE meist mit Ionenverbindungen zu tun haben. In der Organischen Chemie muss man daher vorsichtiger arbeiten: die meisten organische Moleküle sind temperaturempfindlich (=zersetzen sich schon bei mäßigen Temperaturen) und leicht oxidierbar (also auch brennbar). FRIEDRICH WÖHLER konnte nun 1824 Oxalsäure herstellen und kam 1828 bei der Wiederholung seiner Experimente darauf, dass er auch Harnstoff erzeugt hatte. Beide Stoffe hielt man damals für organisch. Die Harnstoffbildung nach Wöhler:



Die linke Verbindung (Ammoniumcyanat) (ein Salz, aus Ionen), die rechte für

hielt man damals wie heute für anorganisch organisch (Molekül). Er wandte sich an den „Chemiepapst“ der damaligen Zeit, Berzelius, der ihn darin bestärkte, seine Entdeckung zu veröffentlichen: