

Kohlenstoff

Vorkommen:

Elementar (Graphit, Diamant)
CO₂ in Atmosphäre, Carbonate (Kalk, Kreide)
Biomasse, Kohle, Erdöl, Erdgas
in Erdkruste ca. 180 ppm (17. Stelle)

Element-Modifikationen:

Graphit: α-Graphit (hexagonal, Schichtenabfolge ABAB):
stabilste Modifikation bei RT und Normaldruck

β-Graphit (rhomboedrisch, ABCABC)

C–C-Abstand: 1.415Å innerhalb der Schichten,
3.354Å zwischen den Schichten

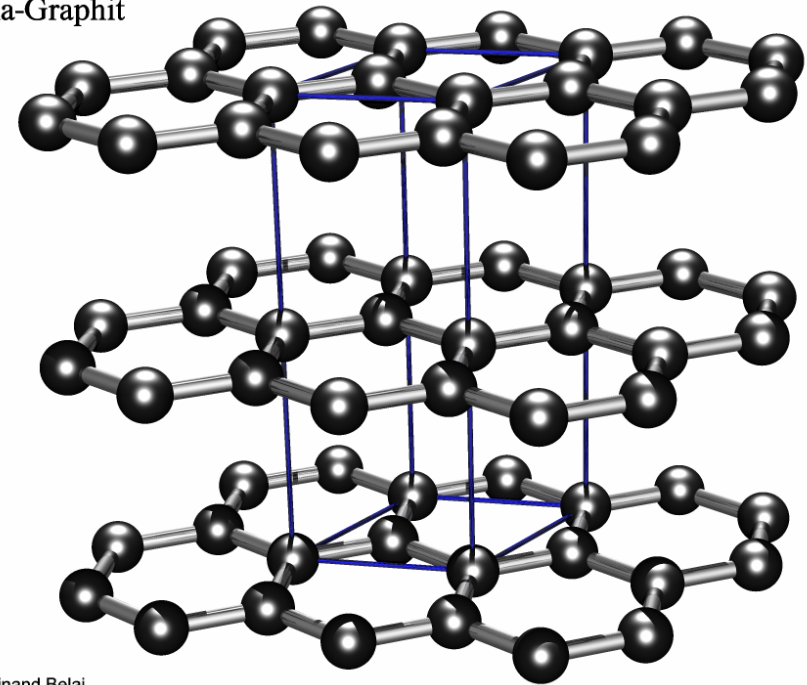
Diamant: kubisch (Schichtenabfolge ABC), C–C: 1.5445Å
hexagonaler Diamant (Lonsdaleit, ABAB)

Buckminsterfullerene: C₆₀, C₇₀, ...

© Ferdinand Belaj

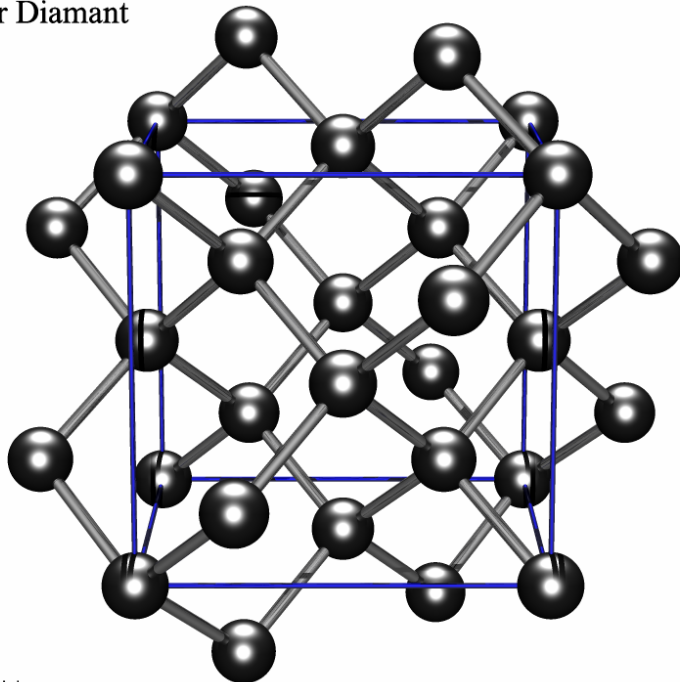
1

alpha-Graphit



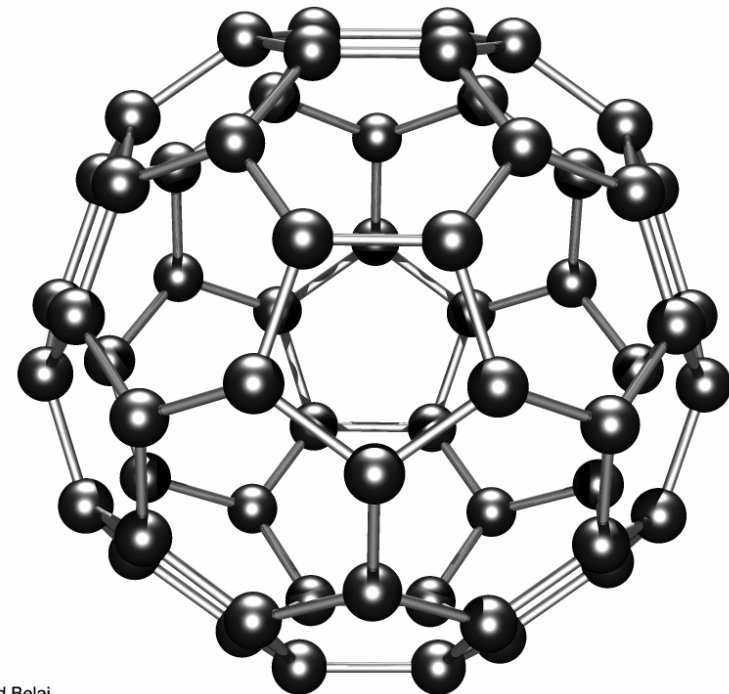
© Ferdinand Belaj

kubischer Diamant



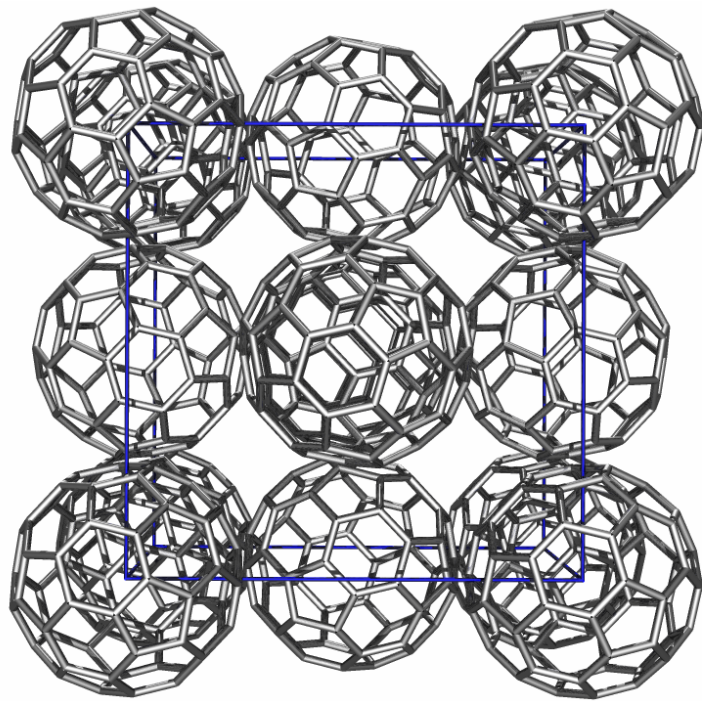
© Ferdinand Belaj

C60



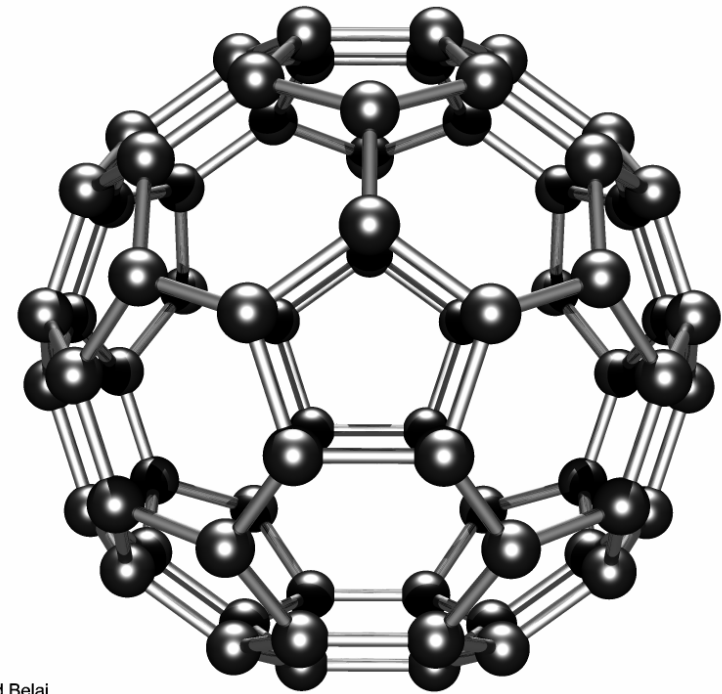
© Ferdinand Belaj

C60



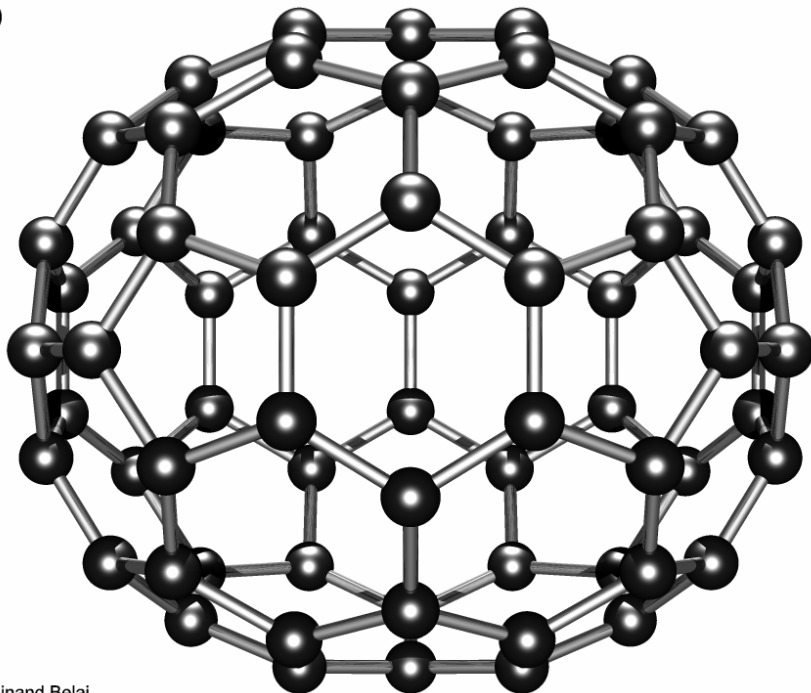
© Ferdinand Belaj

C70



© Ferdinand Belaj

C70



© Ferdinand Belaj

Graphit

Eigenschaften: graue, undurchsichtige, 'fettige' Masse
schwacher Metallglanz, sehr weich ($K_{\text{Subl}} = 3370^\circ\text{C}$)
3 lokalisierte σ -Bindungen, 4. Valenz- e^- in delokal. π -Orbitalen
 $\Rightarrow$ gute elektrische Leitfähigkeit, guter Wärmeleiter

Verwendung:

sehr hitzebeständig:	Tiegel zum Schmelzen von Metallen
chem. inert, elektr. Leiter:	Elektroden
sehr weich:	Schmiermittel, Bleistifte
bremst Neutronen ab:	Moderator in Kernreaktoren

Kohlenstoff-Fasern:

kontroll. Pyrolyse (2700°C) von Polyacrylnitril unter Zugspannung:
 C_6 -Schichten parallel zur Faserrichtung: fester als Stahldrähte

Pyrographit:

C-Abscheidung bei 2000°C auf glatten Oberflächen (z.B. glasiertem Porzellan) und graphitieren bei 3000°C : Schichten $\parallel$ zur Oberfläche:
extreme Anisotropie der Leitfähigkeit: Hitzeschild (Raumfahrzeuge)

© Ferdinand Belaj

Diamant

Eigenschaften: farblose, glänzende, äußerst harte, spröde Kristalle
 4 lokalisierte Einfachbindungen (sp^3 -Hybridisierung) in allen drei Raumrichtungen: höchste Wärmeleitfähigkeit ($5 \times$ höher als von Cu) aber elektrischer Nichtleiter

bei RT Metastabil: Diamant $\{1500^\circ\text{C}\} \Rightarrow$ Graphit

Graphit $\{3000^\circ\text{C}, 130000 \text{ bar} \vee 1600^\circ\text{C}, 70000 \text{ bar, Kat.}\} \Rightarrow$ Diamant
 (ca. 20 t künstliche Diamanten pro Jahr)

Verwendung:

Schleifscheiben zur Bearbeitung sehr harter Materialien
 Bohrspitzen, Achsenlager, Ösen zum Ziehen harter Drähte
 Schmuckedelstein (1 Karat = 0.2g; Cullinan: 3106 Karat)

Graphitverbindungen

CF_x : Graphitfluorid ($0.25 < x < 1.12$)



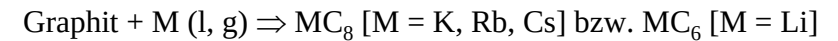
(kann HF-katalysiert explosionsartig schon bei tieferer Temperatur ablaufen $\Rightarrow \text{F}_2$ - Darstellung mit Graphitelektroden bei 90°C)

$x \approx 1$: farblos, hydrophob, elektr. Nichtleiter, inert (Säuren, Basen)
 gewellte Schichten des Graphits, F alternierend ober-, unterhalb

$x \approx 0.25 = \text{C}_4\text{F}$: schwarz, elektrische Leiter
 planare Graphitschichten, nur jedes 4. C-Atom trägt ein F-Atom

Graphit-Einlagerungsverbindungen:

MC_8 : goldgelbe, spröde Verbindungen



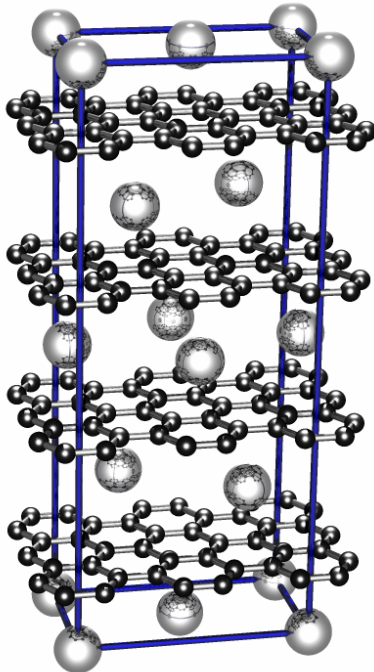
höhere Stufen:

MC_{24} : stahlblau, MC_{36} : dunkelblau, MC_{48} , MC_{60} : schwarz

Zersetzung beim Erhitzen, Hydrolyse mit H_2O (explosionsartig!)

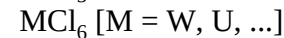
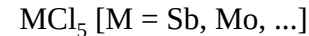
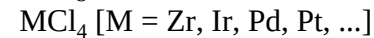
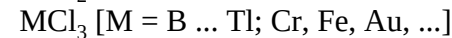
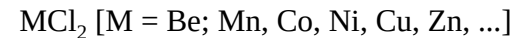


C8K

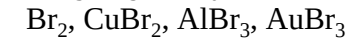


Graphit-Einlagerungsverbindungen

a) mit vielen Halogeniden (vor allem Chloriden):



aber auch: BrF_3 , IF_5 , XeF_6 , TiF_4 , MF_5 [M = As, Sb], UF_6



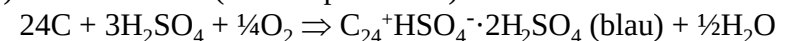
Darstellung durch Erhitzen der Reaktanten

1. Stufe im allgemeinen blau

b) mit Oxiden, Sulfiden:



c) mit Oxosäuren ($\Rightarrow$ "Graphitsalze"):



analog: HNO_3 , HClO_4 , HSO_3F , HSO_3Cl , H_3PO_4 , ...

Carbide

1) salzartige Carbide:

a) Methanide Be_2C , Al_4C_3 enthalten nur formal C^{4-} - Anionen

Darstellung: aus Elementen; $2\text{BeO} + 3\text{C} \{2000^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{Be}_2\text{C} + 2\text{CO}$

Hydrolyse: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3\text{CH}_4$ (Methan) + $4\text{Al}(\text{OH})_3$

b) Acetylide $\text{M}^{\text{I}}_2\text{C}_2$, $\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$, LnC_2 , $\text{Ln}_4(\text{C}_2)_3$: $\text{C}\equiv\text{C}^{2-}$ - Anionen

$\text{C}\equiv\text{C}$ - Abstand sehr variabel: CaC_2 : 1.192 Å ... UC_2 1.350 Å

Darstellung:

$\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{M}^{\text{I}} \{\text{gelöst in } \text{NH}_3(\text{l})\} \Rightarrow \text{M}^{\text{I}}_2\text{C}_2 + \text{H}_2$

$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}^{\text{II}} \{500^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{M}^{\text{II}}\text{C}_2 + \text{H}_2$

$\text{CaO} + 3\text{C} \{2200^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ [früher C_2H_2 -Hauptquelle]

Reaktionen:

heftige Reaktion mit H_2O : $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$

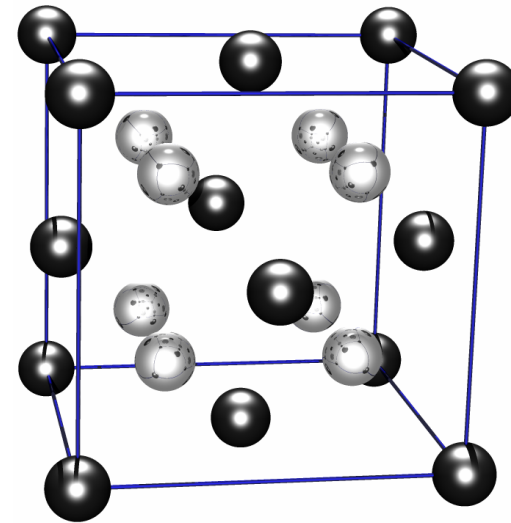
$\text{M}^{\text{I}}_2\text{C}_2 + 2\frac{1}{2}\text{O}_2 \{\text{Erhitzen an der Luft}\} \Rightarrow \text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$

$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \{1000^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{C} + \text{CaCN}_2$ [$\Rightarrow \text{H}_2\text{CN}_2$ (Cyanamid)]

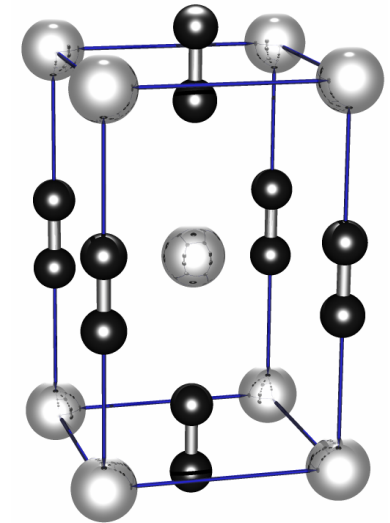
c) Allenide Li_4C_3 , Mg_2C_3 : $[\text{C}=\text{C}=\text{C}]^{4-}$ - Anionen

Hydrolyse: $\text{Mg}_2\text{C}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ (Propin) + $2\text{Mg}(\text{OH})_2$

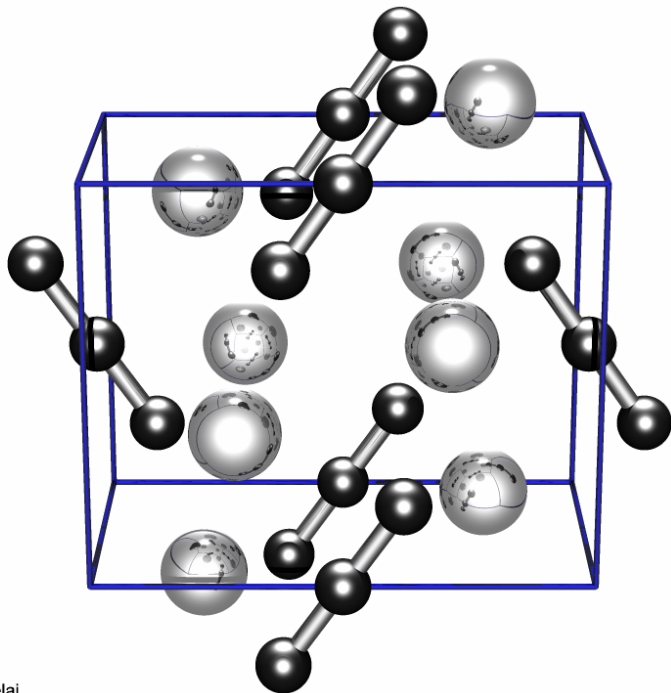
Be_2C



CaC_2



Mg_2C_3



Carbide

2) kovalente Carbide: SiC , B_{12}C_3 , B_{13}C_2 , B_{24}C (s. Si, B)

3) metallartige Carbide:

Einlagerungsverbindungen: C-Atome in Oktaederlücken der dichtesten Kugelpackungen der Metallatome (vgl. Boride, Silicide, Nitride)

MC: alle Oktaederlücken sind gefüllt (unabhängig von der Wertigkeit von M):
z.B. M = Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mo, W; U (meist c.c.p.)

M_2C : nur die Hälfte der Oktaederlücken ist gefüllt:
z.B. M = V, Nb, Ta; Mo, W (h.c.p.)

Eigenschaften:

hohe Schmelzpunkte (3000-4000°C); relativ inert
große Härte (8-10 auf der Mohs'schen Härteskala)
metallischer Glanz, metallische Leitfähigkeit

Halogenide

CF₄: sehr stabiles Gas (große Festigkeit der C–F-Bindung)
 FKW + Säuren, Basen, Ox., Reduktionsmittel {600°C} ☒
 Darstellung: SiC, CF₂Cl₂, CF₃Cl + F₂; CO₂, CO, COCl₂ + SiF₄

C₂F₄: Polymerisierbar zu Polytetrafluorethen (PTFE, Teflon):
 CHCl₃ + 2HF ⇒ 2HCl + CHF₂Cl {Δ, HCl} ⇒ C₂F₄ ⇒ (C₂F₄)_n
 Verwendung: Schutzüberzug für Küchengeräte, Lager, Dichtungen

CCl₄: apolares Lösungsmittel (K_p = 77°C); giftig, cancerogen
 Darstellung: CH₄ + 4Cl₂ ⇒ CCl₄ + 4HCl; CS₂ + 3Cl₂ ⇒ CCl₄ + S₂Cl₂

CF_nCl_{4-n}: FCKWs (Freone): Ozonkiller; Darstellung: CCl₄ + HF

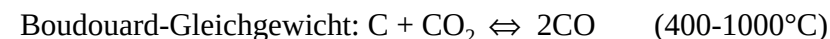
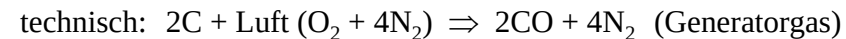
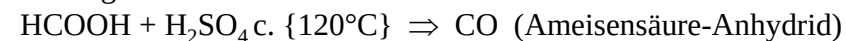
COCl₂: Phosgen: hochgiftiges Gas (K_p = 8°C)
 Darstellung: CO + Cl₂ {Aktivkohle} ⇒ COCl₂
 Verwendung: hochreine Metallchloride aus Oxiden: + SnO₂ ⇒ SnCl₄
 + R-NH₂ ⇒ R-N=C=O (Isocyanate) ⇒ Polyurethane

[weitere: CBr₄, C₂Br₆, C₂Br₄, C₂Br₂; Cl₄, C₂I₄, C₂I₂; COF₂, COBr₂, ...]

CO

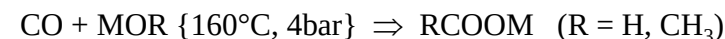
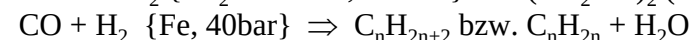
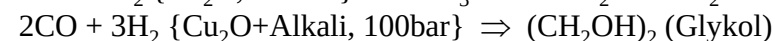
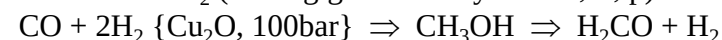
Gas (farb-, geruchlos, K_p = -191°C); wenig H₂O-löslich (20°C: 0.8g/l)
 hochgiftig: Affinität zu Hämoglobin 300 mal größer als die von O₂

Darstellung:



Reaktionen: verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme zu CO₂

Reduktion mit H₂ (abhängig von Katalysatoren, T, p):



CO₂, H₂CO₃

CO₂: farbloses Gas (K_{Subl} = -78°C; Tripelpunkt: -57°C, 5.3bar)
 hohe Sublimationsenthalpie: "Trockeneis", "Kohlensäureschnee"
 Infrarot-Absorption: Treibhauseffekt der Atmosphäre (0.03%)

H₂O-löslich: 20°C: 1.8g/l, 0°C: 3.3g/l: schwach-saure Lösung:
 CO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃ ⇌ H⁺ + HCO₃⁻ (pK_s = 3.88; 10.33)
 freie C(OH)₄ (Orthokohlensäure) ist wie H₂CO₃ nicht isolierbar:
 C(OH)₄ ⇒ CO(OH)₂ + H₂O ⇒ 2H₂O + CO₂
 wohl aber Ester: C(OC₂H₅)₄, CO(OC₂H₅)₂
 Salze: Hydrogencarbonat HCO₃⁻, Carbonat CO₃⁻² (trigonal-planar)

Darstellung: Koksverbrennung, „Kalkbrennen“, Gasquellen:
 C + O₂ ⇒ CO₂; CO + H₂O ⇒ CO₂ + H₂
 CaCO₃ {Δ} ⇒ CaO + CO₂
 im Labor: CaCO₃ + 2HCl ⇒ CaCl₂ + H₂O + CO₂

Verwendung: inertes Schutzgas, Feuerlöscher, Treibgas, Kühlmittel, Erfrischungsgetränke, Dünger [OC(NH₂)₂], Hochdruckextraktion

Sulfide

CS₂ (Schwefelkohlenstoff): flüssig (K_p = 46°C), giftig
 brennbar: Selbstentzündung ab 100°C; Zersetzung durch Licht

Darstellung: C + S₂ {900°C} ⇒ CS₂; CH₄ + ½S₈ ⇒ CS₂ + 2H₂S

Reaktionen: CS₂ + 3O₂ {100°C} ⇒ CO₂ + 2SO₂
 CS₂ + H₂O {200°C} ⇒ H₂S + COS {H₂O, 300°C} ⇒ CO₂ + H₂S
 CS₂ + S⁻² ⇒ CS₃⁻² (Trithiocarbonate)
 3CS₂ + 6OH⁻ ⇒ CO₃⁻² + 2CS₃⁻² + 3H₂O

Verwendung: Lösungs-, Extraktionsmittel, CCl₄-Darstellung

Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen

HCN (Cyanwasserstoff, "Blausäure"): hochgiftig (vgl. CO)

farblos ($K_p = 26^\circ\text{C}$), schwache Säure ($\text{p}K_s = 8.68$)

Tautomerie: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ (Nitrilform) $\leftrightarrow$ $|\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ (Isonitrilform)

Darstellung: früher: $2\text{Na} + 2\text{C} + 2\text{NH}_3 \{750^\circ\text{C}\} \Rightarrow 2\text{NaCN} + 3\text{H}_2$
 $\text{NaCN} + \text{H}^+ \Rightarrow \text{HCN} + \text{Na}^+$

jetzt: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \{\text{Pt}, 1250^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2$ (Degussa)

Reaktionen:

$4\text{M} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{M}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$ [$\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$]

Verwendung: Methylmethacrylat, Blaupigmente $\text{M}^{\text{I}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$,

Gewinnung von Ag, Au; Nitrile $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, Isonitrile $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$

C_2N_2 (Dicyan $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$): linear; farbloses giftiges Gas ($K_p = -21^\circ\text{C}$)

Darstellung: Technik: $2\text{HCN} \{\text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{NO}_2\} \Rightarrow (\text{CN})_2$

Labor: $2\text{CN}^- + 2\text{Cu}^{+2} \{\text{H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}\} \Rightarrow (\text{CN})_2 + 2\text{Cu}^+$

$(\text{CN})_2 \{300^\circ\text{C}\} \Rightarrow (\text{CN})_x$ [Paracyan] $\{800^\circ\text{C}\} \Rightarrow (\text{CN})_2 \{850^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{CN}$

"Pseudohalogen": $(\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \Rightarrow \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$ (vgl. Cl_2)

© Ferdinand Belaj

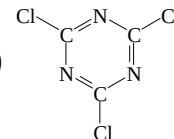
21

Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen

XCN (Halogencyan): linear, trimerisieren leicht

Darstellung: $\text{KCN} + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{KCl} + \text{ClCN}$ ($K_p = 13^\circ\text{C}$)

3ClCN [Chlorcyan] $\Rightarrow (\text{ClCN})_3$ [Cyanurchlorid]



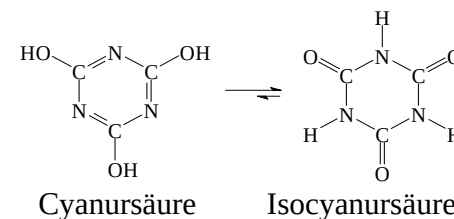
$\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ (Isocyanensäure): trimerisiert leicht, $\text{p}K_s = 3.92$

Darstellung: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \Rightarrow 2\text{NaOCN} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$\text{NaOCN} + \text{HCl} \Rightarrow \text{HO}-\text{C}\equiv\text{N}$ (3%) + $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ (97%)

$\text{OC}(\text{NH}_2)_2 \{\Delta\} \Rightarrow \text{HN}=\text{C}=\text{O} + \text{NH}_3$

$3\text{HNCO} \Rightarrow (\text{HNCO})_3$ [Isocyanursäure] $\leftrightarrow$ $(\text{HOCN})_3$ [Cyanursäure]



© Ferdinand Belaj

22

Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen

H_2NCN (Cyanamid): farblose Kristalle ($F_p = 42^\circ\text{C}$)

Darstellung: $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \{1000^\circ\text{C}\} \Rightarrow \text{CaNCN} + \text{C}$

$\text{CaNCN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \{\text{pH}=5\} \Rightarrow \text{H}_2\text{NCN} + \text{CaCO}_3$

$\text{NH}_3 + \text{ClCN} \Rightarrow \text{H}_2\text{NCN} + \text{HCl}$

Reaktionen: $\text{H}_2\text{NCN} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OC}(\text{NH}_2)_2$ [$\text{pH}\leq 2$ oder $\text{pH}\geq 12$]

$2\text{H}_2\text{NCN} \Rightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ [$\text{pH}=7\ldots 9$]
 [Dicyandiamid]

$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2 \{\text{NH}_3, \text{p}, 220^\circ\text{C}\} \Rightarrow (\text{H}_2\text{NCN})_3$
 [$F_p = 209^\circ\text{C}$] [Melamin]

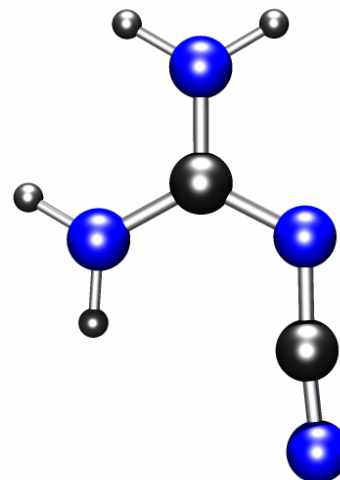
Verwendung: Dünger ("Kalkstickstoff"); Harnstoff, Melamin

[weitere: Knallsäure HCNO (Fulminate), Isoknallsäure HONC , Cyanurchlorid $(\text{Cl}-\text{NCO})_3$; Thioderivate]

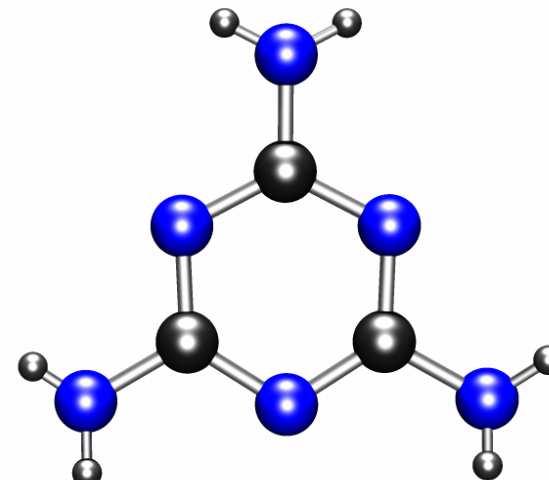
© Ferdinand Belaj

23

Dicyandiamid



Melamin



© Ferdinand Belaj