

Aufgaben zur Stoffchemie für angehende Techniker*innen

FTCCT3/FTCCT4

- *Links zu den Musterlösungen und wieder zurück:* Beim Klicken auf die Aufgabennummer gelangt man zur Musterlösung. Klickt man dort auf die Nummer, so gelangt man wieder zurück zum Fragenabschnitt.
- Die Inhalte zu den Fragen werden in der Regel ausschließlich durch den/die Vortragenden vermittelt/vorgelegt. Die Inhalte werden nur bei Unklarheiten/Rückfragen durch den Lehrer aufgegriffen.
Die Aufgaben sind relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung, auch wenn der Lehrer nicht jede Aufgabe persönlich angesprochen hat.
- **Ein bestimmter Anteil Verrechnungspunkte bei der Abschlussprüfung entfällt auf Inhalte, die sich in den blau und fett gedruckten Aufgaben und deren Antworten wiederfinden. Das heißt allerdings nicht, dass die Inhalte der anderen Aufgaben nicht prüfungsrelevant sind. Das gilt insbesondere für die Fragen, die eher zum Grundwissen gehören oder deren Beantwortung wenig Spezialwissen erfordert.**

1. Allgemeines und Elemententstehung

1.1 Beschreiben Sie den Inhalt der ODDO-HARKIN'schen Regel.

1.2 Eisen ist in unserem Sonnensystem gegenüber anderen Elementen außergewöhnlich häufig. Begründen Sie, weshalb.

1.3 Nennen Sie die 3 Elemente, die auf der Erde den häufigsten Massenanteil haben.

1.4 Geben Sie auswendig (**OHNE PSE!**) alle Hauptgruppenelemente des PSE (außer die radioaktiven schwersten Vertreter) und die Elemente von mindestens zwei Nebengruppen in Form einer Tabelle (mit richtiger Position!) wieder.

2. Der Wasserstoff**1 Vorkommen und Herstellung**

2.1.1 Nennen Sie zwei großtechnisch häufig genutzte Möglichkeiten zur Herstellung von Wasserstoff und formulieren Sie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen.

2 Strukturelles und Bindungstheorie

2.2.1 Geben Sie ein beschriftetes MO-Schema von H_2 an.

2.2.2 Worin unterscheiden sich *ortho*- und *para*-Wasserstoff?

2.2.3 Der Überbegriff „*Diwasserstoff*, H_2 “ trifft auf viele verschiedene Moleküle zu, die sich in ihrem Bau bzw. Struktur unterscheiden können. Geben Sie alle möglichen Bauvarianten und Strukturvarianten des zweiatomigen Moleküls an.

3 Chemische Eigenschaften und Verbindungen

2.3.1 a) In welchen Oxidationsstufen begegnet uns Wasserstoff in Verbindungen? Geben Sie jeweils mindestens zwei Beispiele namentlich und mit Formel an.

b) Eine der beiden Oxidationsstufen zeichnet sich durch besonderes Reaktionsverhalten bei Kontakt mit Wasser aus. Erklären Sie die Hintergründe und geben Sie eine passende Reaktionsgleichung mit einem Vertreter Ihrer Wahl an.

3. Die Edelgase**1 Vorkommen und Herstellung**

3.1.1 Argon wird viel häufiger als Schutzgas eingesetzt als Helium. Geben Sie 2 Argumente.

3.1.2 Wie werden die beiden wichtigsten Edelgase (Helium und Argon) gewonnen?

3.1.3 Wie lässt sich das Vorkommen von Helium auf der Erde erklären, wo es doch ständig in das Weltall diffundiert?

2 Strukturelles und Bindungstheorie

3.2.1 Begründen Sie mit einem beschrifteten MO-Schema, weshalb Edelgase in der Regel keine Bindungen mit sich selbst eingehen.

3.2.2 Von welchen Edelgasen gibt es nennenswerte Edelgasverbindungen und zu welchem/welchen Element(en) gehören typische Bindungspartner der Edelgase dabei? Begründen Sie, weshalb gerade diese Elementkombinationen in den Edelgasverbindungen auftreten.

3 Chemische Eigenschaften und Verbindungen

3.3.1 Zur Wiederholung des VSEPR-Modells: Leiten Sie den räumlichen Bau von XeF_2 , KrF_4 und XeO_3 her.

4 Die Halogene und die Chloralkalielektrolyse

Vorbemerkung: Zu diesem Themenfeld gibt es zwei Arbeitsblätter mit den Titeln „Einige Punkte zur Chemie der Halogene“ und „Über die Herstellung von Säuren durch Verdrängung aus dem Salz“ und evtl. handschriftlichen Unterrichtsmitschrieb. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1 Vorkommen und Herstellung

4.1.1 Wie wird im Labormaßstab Chlor, Brom und Iod hergestellt?

4.1.2 Wie wird eine Iod-Maßlösung hergestellt (z.B. für die Iodometrie), wenn man das direkte Einwiegen des flüchtigen Iods vermeiden will?

4.1.3 Aus Kaliumiodat und Kaliumiodid sollen 1 Liter 0,05 molarer Iodlösung hergestellt werden. Wie gehen sie vor? (d.h. Rechnung und praktische Herstellung)

4.1.4 Benennen Sie die drei gängigen Verfahren zur Chloralkalielektrolyse. Beschreiben Sie die charakteristischen Kennzeichen in wenigen Sätzen. Geben Sie eine für alle drei Verfahren gültige Brutto-Reaktionsgleichung an.

4.1.4 Welche Aufgabe besitzt beim Amalgamverfahren der Chloralkalielektrolyse das giftige und umweltschädliche Quecksilber?

2 Strukturelles und Bindungstheorie

4.2.1 Warum gibt es vom Fluor keine „Fluorsäure“ (HFO_3), analog den anderen Halogensäuren (HXO_3)?

4.2.2 Formulieren Sie das MO-Schema von Fluor und begründen Sie (falls im Unterricht behandelt), ob es sich um einen paramagnetischen oder einen diamagnetischen Stoff handelt.

3 Chemische Eigenschaften und Verbindungen

Denken Sie auch an iodometrische Titrationsaufgaben! Wenn man die Stoffsysteme nicht selbst aus der Aufgabenstellung herleiten kann, sind sie angegeben. Mit anderen Worten: Sonderwissen zu speziellen Verfahren ist nicht erforderlich. Erforderlich ist hingegen die regelmäßig anzutreffende Titrations-Reaktionsgleichung der Iodometrie mit Thiosulfat.

4.3.1 Ordnen Sie ohne Hilfe eines Tabellenbuchs oder PSEs den Redoxsystemen F^-/F_2 , Cl^-/Cl_2 , Br^-/Br_2 und I^-/I_2 folgende Standardpotentiale (E_0) zu: +0,54 V.....+1,07 V.....+1,36 V.....+2,75 V und begründen Sie Ihre Zuordnung.

4.3.2 Geben Sie in einer Liste alle wichtigen halogenhaltigen Säuren (Name + Formel). Spaltenbezeichnungen: Oxidationsstufe, Zeilenbezeichnungen: F, Cl, Br, I

4.3.3 Die einzige in Wasser beständige Iod(VII)-säure ist die *ortho*-Periodsäure H_5IO_6 .

- Beim Erhitzen im Vakuum bildet sich daraus die *meta*-Periodsäure HIO_4 . Beschreiben Sie diesen Prozess in einer Reaktionsgleichung.
- Geben Sie die Summenformeln von Natrium-*ortho*-periodat, Natriumtrihydrogen-*ortho*-periodat und Natrium-*meta*-periodat an.

4.3.4 In der Iodometrie werden häufig Iodmaßlösungen benutzt. Mit welchem Trick kann man solche Iodlösungen herstellen, schließlich ist I_2 unpolar und deshalb schlecht wasserlöslich? Erklären Sie kurz die Hintergründe auf molekularer Ebene.

5. Der Sauerstoff, das Lindeverfahren, Para- und Diamagnetismus

Vorbemerkung: Zu diesem Themenfeld gibt es zwei Arbeitsblätter mit den Titeln „Das MO-Schema vom O_2 “ und „Dia- und Paramagnetismus und ein bisschen Ferromagnetismus“ und evtl. handschriftlichen Unterrichtsmitschrieb. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1 Vorkommen und Herstellung

5.1.1 Beschreiben und erklären Sie, wie Luft verflüssigt wird. Auf welchen physikalisch-chemischen Sachverhalt ist die Abkühlung zurückzuführen? Geben Sie auch die Stoffe an, die durch das Linde-Verfahren typischerweise/hauptsächlich gewonnen werden.

5.1.2 Nennen Sie die 4 wichtigsten Bestandteile trockener Luft (incl. Prozentangaben zum Volumenanteil, gerne gerundet!)

5.1.3 Was ist mit dem Begriff *Elementmodifikation* gemeint? Nennen Sie die beiden wichtigsten Elementmodifikationen des Sauerstoffs (incl. Formel).

5.1.4 a) Erklären Sie mit Reaktionsgleichungen weshalb die natürliche Entstehung des Ozon in der Ozonschicht der Stratosphäre uns vor kurzwelliger UV-Strahlung schützt.

b) Erklären Sie mit Reaktionsgleichungen weshalb die natürliche Existenz von Ozon in der Ozonschicht der Stratosphäre uns vor langwelliger UV-Strahlung schützt.

c) Erklären Sie mit Reaktionsgleichungen, wie es zum Ozon-Abbau in der Ozonschicht kommt und weshalb er teilweise anthropogen (menschengemacht) ist.

2 Strukturelles und Bindungstheorie

5.2.1 Bei einer Desaktivierung über Lichtabgabe, wird eine Energie von 205 kJ/mol frei. Berechnen Sie, wie groß die Wellenlänge der abgegebenen elektromagnetischen Strahlung ist. Diese Aufgabe steht als Symbol dafür, dass man mit $E = h \cdot \nu$, $c = \lambda \cdot \nu$ und der Avogadro-Konstanten N_A rechnen können muss.

6. Der Schwefel (incl. seiner Sauerstoffsäuren)

Vorbemerkung: Zu diesem Themenfeld gibt es zwei Arbeitsblätter mit den Titeln „Einige wichtige Schwefelverbindungen.“ und „Schwefelatome neigen zur Kettenbildung“ evtl. handschriftlichen Unterrichtsmitschrieb. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1 Vorkommen und Herstellung

6.1.1 Nennen Sie 2 mengenmäßig bedeutende schwefelhaltige Mineralien (jeweils Trivialname + chemischer Name)

2 Strukturelles und Bindungstheorie

6.2.1 Trotz gleicher Hauptgruppennummer bildet Sauerstoff O_2 -Moleküle, während Schwefel Ringe bildet (S_8 , S_{10} etc.). Erklären Sie weshalb!

6.2.2 Beschreiben Sie mit Text und unterstützenden Zeichnungen die Elementarzelle des Zinkblendens-Typs (ZnS)

6.2.3 Geben Sie die Strukturformeln von Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure), Peroxodischwefelsäure, Thioschwefelsäure (beide Tautomere) und Dischwefelsäure an.

3 Chemische Eigenschaften und Verbindungen

6.3.1 Ordnen Sie diese Säuren nach aufsteigendem pK_s -Wert und begründen Sie die Anordnung anhand der Strukturformeln: Schwefelsäure, Schweflige Säure (beide Tautomere), Thioschwefelsäure (beide Tautomere)

6.3.2 Formulieren Sie eine passende Reaktionsgleichung: [Sie müssen alle erdenkbaren Redoxreaktionen einrichten können, die kein Spezialwissen zu den Stoffen erfordern. Diese Aufgaben stehen stellvertretend dafür. In der Regel sind hierbei die Stoffe deshalb angegeben oder sie können selbst logisch hergeleitet werden oder sie sind aus anderen Zusammenhängen bekannt (vgl. z.B. Teilaufgabe c, Tipp: Iodometrie!)]

- Natriumthiosulfat wird durch Kochen von Natriumsulfit mit Schwefel (S_8) gewonnen.
- Beim Ansäuern von Thiosulfaten entsteht Schwefel und Schwefeldioxid.
- Thiosulfat ist ein im Labor beliebtes Reduktionsmittel. So kann man mit Thiosulfat z.B. Bromreste vernichten.

6.3.3 Beschreiben Sie die wichtigsten Schritte der Schwefelsäureherstellung ausgehend von elementarem Schwefel. Gehen Sie dabei auch auf die Rolle des Vanadiumpentoxids ein.

7. Selen, Tellur, Polonium und Gruppentendenzen bei den Chalkogenen

7.1 In der Gruppe der Chalkogene lässt sich der zunehmende Metallcharakter von oben nach unten an der jeweils stabilsten Modifikation festmachen. Beschreiben Sie die Strukturen bzw. die Anordnung der Atome von Sauerstoff bis zum Polonium. Beschränken Sie sich auf die bei Normbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation.

7.2 Ordnen Sie (natürlich ohne Tabellenbuch!) den Redoxpaaren die Standardpotentiale zu. Begründen Sie!

Redoxpaare	O/OH ₂ ; S/SH ₂ ; Se/SeH ₂ ; Te/TeH ₂ ; ,Po/PoH ₂
Standardpotentiale (U° in V):	-1,0 V; -0,7 V; -0,4 V +0,14 V; +2,4 V;

7.3 Selen und Tellur gelten als Halbmetalle. Beschreiben Sie den Bau wichtiger Modifikationen und Unterschiede zum Schwefel.

7.4 Ordnen Sie den Chalkogen-Wasserstoff-Verbindungen begründet folgende Siedepunkte zu: - 60°C, -41 °C, -1°C, 36 °C und 100 °C. [Diese Aufgabe steht symbolisch dafür, dass Sie die hierfür verantwortlichen Kräfte beschreiben und damit argumentieren können]

8. Stickstoff und seine Verbindungen (außer Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen)

Vorbemerkung: Zu diesem Themenfeld gibt es zwei bis drei Arbeitsblätter (Titel: „Anmerkungen zu einigen Stickstoffverbindungen“, „Der Kampf gegen Nitrose Gase: Rauchgasentstickung“ und falls (!) im Unterricht behandelt und es nicht durch den Lehrer gestrichen wurde: „Grundzüge des Stickstoffkreislaufs“) sowie handschriftlichen Unterrichtsmitschrieb. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1 Vorkommen und Herstellung

8.1.1 Wie kann Stickstoff im Labor gewonnen werden? Wo wird im Labor N_2 eingesetzt? Geben Sie zwei, voneinander unabhängige und bedeutende Anwendungen an.

8.1.2 Wie wird Stickstoff großtechnisch gewonnen?

2 Strukturelles und Bindungstheorie

noch keine Fragen

3 Chemische Eigenschaften und Verbindungen

8.3.1 Sortieren Sie Hyposalpetrige Säure ($(\text{HNO})_2$), Salpetrige Säure (HNO_2) und Salpetersäure nach steigender Acidität. Begründen Sie die Anordnung.

8.3.2 Erläutern Sie das OSTWALD-Verfahren mit passenden Reaktionsgleichungen.

8.3.3 Die Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung von Stickstoffdioxid beträgt bei 70 °C ca. $K_c \approx 0,5$ L/mol. Bei 100 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante $K_c \approx 0,2 \cdot 10^{-3}$ L/mol.

- Leiten Sie anhand der beiden angegebenen Gleichgewichtskonstanten her, ob die Reaktion exotherm oder endotherm ist. Begründen Sie Ihre Entscheidung.
- In einem 10L-Liter-Versuchsreaktor liegen vor der Gleichgewichtseinstellung 3 mol NO_2 und 1 mol N_2O_4 vor. Wie groß sind die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen bei 70 °C?
- Welche Produkte entstehen, wenn das Dimerisierungsprodukt in H_2O eingeleitet wird? Formulieren Sie die passende Reaktionsgleichung und benennen Sie die Produkte.

8.3.4 Eine Nebenreaktion beim OSTWALD-Verfahren ist die Reaktion von Ammoniak mit Sauerstoff zu Stickstoff u.a. Formulieren Sie die Gleichgewichtsreaktion, wenn alle beteiligten Stoffe gasförmig vorliegen. Gibt man in einen 10L-Reaktionsgefäß 0,150 mol NH_3 und 0,160 mol O_2 , so beträgt die Stickstoffstoffmenge im Gleichgewicht 0,022 mol. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante auf Basis von Konzentrationen. **PRÜFUNGSRELEVANT: ALLE AUFGABEN zum MWG, die kein Spezialwissen erfordern, sondern nur mäßige Rechenkünste am MWG.**

8.3.5 Stickstoff(IV)-oxid steht mit Stickstoff(II)-oxid und Sauerstoff im Gleichgewicht. Bei 450 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante 0,008 mol/L. **[PRÜFUNGSRELEVANT: AUCH ALLE AUFGABEN zum MWG, die kein Spezialwissen erfordern, sondern nur mäßige Rechenkünste am MWG. Die häufigste Fehlerquelle: Es werden fälschlicherweise ANFANGSgehalte ins MWG eingesetzt, nur weil die Zahlenwerte unmittelbar in der Aufgabe stehen. Man muss aber GLEICHGEWICHTSgehalte einsetzen. Hierfür muss man das System häufig mathematisch modellieren (also mit x arbeiten)]**

- Wie viel Prozent einer in einen Autoklaven eingefüllten Stickstoff(IV)-oxid-Anfangskonzentration sind im Gleichgewichtszustand noch vorhanden? Stellen Sie die zu lösende kubische Gleichung auf! [nicht relevant für Klassenarbeit ist Folgendes]: Das Lösen der kubischen Gleichung soll numerisch oder mit einem Computeralgebrasystem erfolgen.
- Geben Sie für beide Stickoxide plausible Strukturformeln an.
- Bei welchem großtechnischen Verfahren spielt Stickstoff(IV)-oxid eine zentrale Rolle? Nur Benennung!
- Im Labor gewinnt man Stickstoff(IV)-oxid durch Auftropfen konzentrierter Salpetersäure auf (teures) Kupfer.

I: Weshalb nimmt man nicht ein billigeres Metall, wie beispielsweise Eisen?

II: Formulieren Sie die Redoxgleichung für die Stickstoff(IV)-oxid-Bildung.

9. Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen und Haber-Bosch-Verfahren

9.1 Vorkommen und Herstellung

9.1.1 Geben Sie Summenformel und Strukturformel von Ammoniak, Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure (beide mesomeren Grenzformeln) an.

9.1.2 Geben Sie die Reaktionsgleichungen für ...

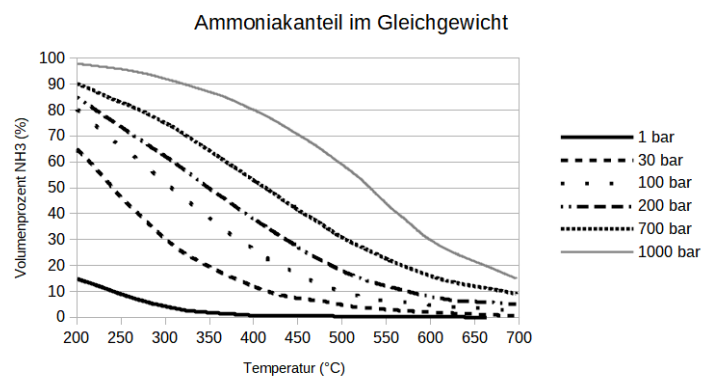
- ... die Herstellung des Wasserstoffs beim HABER-BOSCH-Verfahren nach dem Steam-Reforming-Verfahren (Dampfreformierung) an (Reaktionsgleichung für den Primär-Reforming-Prozess genügt!)
- ...die Konvertierung des bei a) entstehenden CO mit Wasser zu weiterem Wasserstoff (Wassergas-Shift-Reaktion oder Konvertierung).

- c) ... die Gesamtreaktionsgleichung des HABER-BOSCH-Verfahrens an und die Wärmetönung (exotherm, endotherm).

9.1.3 Wikipedia gibt für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$ folgende Werte an:
[PRÜFUNGSRELEVANT: AUCH ALLE ANDEREN ÄHNLICHEN AUFGABEN bzw. RECHNUNGEN]

Temperatur (°C)	$K_p (\text{bar}^{-2})$
300	$4,34 \cdot 10^{-3}$
400	$1,64 \cdot 10^{-4}$
500	$1,45 \cdot 10^{-5}$
600	$2,25 \cdot 10^{-6}$

- a) Formulieren Sie die Formel für das Massenwirkungsgesetz mit Partialdrücken.
- b) Bei welcher der angegebenen Temperaturen ist die höchste Gleichgewichtsausbeute an Ammoniak zu erwarten? Leiten Sie Ihre Antwort aus den Zahlenwerten der Tabelle ab und begründen Sie!
- c) Warum führt man in der Praxis der Reaktion bei ca. 500 °C durch, und nicht bei der Temperatur, die Sie bei b) als Antwort gegeben haben?
- d) Begründen Sie anhand der tabellierten K_p -Werte, ob die Reaktion exotherm oder endotherm ist.
- e) Erhitzt man in einem Reaktionsgefäß ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch im Stoffmengenverhältnis $n(\text{N}_2):n(\text{H}_2) = 1:3$, so beträgt im Gleichgewichtszustand der Volumenanteil an Ammoniak 18,5 %. Der sich dabei einstellende Gesamtdruck beträgt $p_{\text{ges}} = 250 \text{ bar}$. Geben Sie die Gleichgewichtspartialdrücke aller drei Stoffe (N_2 , H_2 und NH_3) an und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p . Schätzen Sie anhand der Tabelle die ungefähre Temperatur im Gleichgewichtszustand ab.
- f) In einen Reaktionsreaktor werden die Anfangspartialdrücke $p(\text{H}_2) = 210 \text{ bar}$ und $p(\text{N}_2) = 70 \text{ bar}$ vorgelegt. Die Reaktion läuft bei 500 °C ab. Formulieren Sie den mathematischen Ansatz des Massenwirkungsgesetz mit den Gleichgewichtsdrücken (Variable x benutzen!). Finden Sie computergestützt die reellen Lösungen für x . Tool: <https://www.wolframalpha.com/> ACHTUNG: Alle Kommata durch Dezimalpunkt ersetzen (Beispiel für Format der Eingabe: `solve 0.1234 = ((1234*x)^2)/((1234-x)*(1234-3*x)^3)`)! Anschließend auf APPROXIMATE FORM klicken, um in Dezimalschreibweise anzeigen zu lassen. Berechnen Sie den Partialdruck an Ammoniak $p(\text{NH}_3)$ und den Gesamtdruck im Reaktionsreaktor im Gleichgewicht. Wie groß ist der Volumenanteil an Ammoniak im Gleichgewicht?
- g) Gleichen Sie Ihr Rechenergebnis aus der vorangegangenen Teilaufgabe mit dem Diagramm folgendem Diagramm ab:



- g) Erklären Sie die Kurvenverläufe im Diagramm oben mit dem Prinzip des kleinsten Zwangs von LE CHATELIER.

9.1.4 Wie kann man im Labor geringe Mengen Ammoniak herstellen? Beschreiben Sie die Durchführung und geben Sie die passende Reaktionsgleichung an.

9.2 Strukturelles und Bindungstheorie

9.2.1 Beschreiben Sie die Bindungen im Ammoniak mit dem Valenzbindungsmodell (Valence-Bond) und dem Konzept der Hybridisierung. Beschreiben Sie die Geometrie des Ammoniakmoleküls.

9.2.2 Ordnen Sie Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure jeweils einen der unten stehenden pK_S -Werte und pK_B -Werte zu und begründen sie Ihre Zuordnung. Geben Sie auch die Namen der bei Protonenabgabe bzw. Protonenaufnahme durch Ammoniak entstehenden Ionen und die Strukturformeln an. Geben Sie auch den Namen und die Strukturformel des Säurerestion der Stickstoffwasserstoffsäure an.

pK_S -Werte: 4,6 und 23

pK_B -Werte: 4,75 und 35.

9.2.3 Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure sind zwei wichtige Stickstoffhaltige Verbindungen.

- Formulieren Sie die Strukturformeln beider Verbindungen (incl. ggf. mesomerer Grenzformeln).**
“Das kann sich kein Mensch auswendig merken“? Gerade das sollten Sie deshalb auch nicht versuchen! Die Kunst liegt darin, sich das selbst herleiten können, anhand der Gesamtelektronenzahl und der Edelgasregel! So besitzt z.B. HN_3 16 Elektronen in den Valenzschalen ($1 e^- + 3 \cdot 5 e^-$). D.h. es sind 8 Striche (bindende oder freie Elektronenpaare) zu zeichnen! Sie sind so zu verteilen, dass die Edelgasregel für alle Atome erfüllt ist!
- Welche gemeinsame thermodynamische (energetische) Eigenschaft zeichnet beide Verbindungen aus? Nur kurze Benennung.**
- Beschreiben Sie das unterschiedliche Reaktionsverhalten beider Verbindungen gegenüber Wasser.**
- Sortieren Sie Hydrazin, Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure nach steigendem Siedepunkt. Begründen Sie!

10. Der Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut und Gruppentendenzen der P-Elemente

Vorbemerkung: Zu diesem Themenfeld gibt es ein Arbeitsblatt „*Phosphor und die schweren Homologe: Elementmodifikationen und einige wichtige Verbindungen*“. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1 Vorkommen und Herstellung

10.1.1 Beschreiben Sie bedeutende Phosphorvorkommen in der

- unbelebten Natur. Name und Aufbau/Formel einen bedeutenden phosphorhaltigen Minerals.
- belebten Natur. Name und Entstehung eines bedeutenden phosphorhaltigen organischen Stoffs.

10.1.2 Beschreiben Sie, wie weißer Phosphor ausgehend vom Hauptvorkommen in der unbelebten Natur hergestellt werden kann. Geben Sie dazu auch eine oder mehrere passende Reaktionsgleichungen an.

10.1.3 Bei hohen Temperaturen zerlegen sich die P_4 -Moleküle von Phosphorgas in einer Gleichgewichtsreaktion zunehmend in P_2 -Moleküle. Füllt man einen 1-Liter-Druckautoklaven mit 0,152 Gramm Phosphor (P_4) und erhitzt auf 1000°C , so stellt sich im Gleichgewichtszustand ein Druck von 0,2 bar ein. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p . Hinweis: Sie können davon ausgehen, dass die gasförmigen Stoffe die universelle Gasgleichung erfüllen. **[PRÜFUNGSRELEVANT: AUCH ALLE AUFGABEN zum MWG, die kein Spezialwissen erfordern, sondern nur mäßige Rechenkünste am MWG]**

10.1.4 Antimon und Bismut können im Röstreduktionsverfahren hergestellt werden, wobei als Reduktionsmittel Koks eingesetzt wird. Geben Sie die passenden Reaktionsgleichungen an.

2 Strukturelles und Bindungstheorie

10.2.1 Worauf lässt sich das grünlich-weiße Leuchten des Phosphors an der Luft zurückführen?

10.2.2 Benennen und beschreiben Sie die strukturellen Unterschiede im roten, weißen und einer weiteren Phosphor-Modifikation Ihrer Wahl.

10.2.3 Beschreiben Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Struktur von grauem Arsen, grauem Antimon und von Bismut.

10.2.4 Arsen und Antimon können als Halbmetalle aufgefasst werden. Nennen Sie beispielhaft einige Eigenschaften, die diese Bezeichnung rechtfertigen.

3 Chemische Eigenschaften und Verbindungen

10.3.3 Beschreiben Sie die wichtigsten Herstellungsschritte zur Herstellung der ortho-Phosphorsäure.

10.3.4 Erklären Sie den Unterschied zwischen der ortho-Phosphorsäure, meta-Phosphorsäuren und poly-Phosphorsäuren und geben Sie Beispiele (Name + Strukturformeln) an.

10.3.5 Salpetersäure kann weißen Phosphor (P_4) zu Phosphorsäure aufoxidieren, wobei auch Stickstoffmonoxid entsteht. Formulieren Sie die Teilgleichungen der Reduktion, der Oxidation und die Redoxreaktion. [vgl. die in Aufgabe 6.3.2 in eckigen Klammern gemachte Anmerkung]

10.3.6 Phosphor(III)-oxid wird in einen großen Wasserüberschuss eingetragen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung (z.B. in Summenformeln) und benennen Sie das Reaktionsprodukt.

10.3.7 Arsen(III)-oxid und Antimon(III)-oxid werden durch *Rösten* hergestellt. Formulieren Sie passende Reaktionsgleichungen.

10.3.8 Welche Elemente können mit der MARSH'sche Probe nachgewiesen werden?

- a) Beschreiben Sie die Durchführung und die Beobachtungen
- b) Formulieren Sie die dazugehörigen Reaktionsgleichungen.

4. Gruppentendenzen

10.4.1 Die wichtigsten Oxidationsstufen der Elemente der 5. Hauptgruppe sind $-III$, $+III$ und $+V$. Begründen Sie mit der Elektronenkonfiguration weshalb gerade diese Oxidationsstufen auftreten.

10.4.2 Innerhalb der 5. Hauptgruppe wechselt die bevorzugte Oxidationsstufe von oben nach unten. Geben Sie Beispiele/Reaktionsgleichungen an, die diesen Sachverhalt untermauern.

10.4.3 Ordnen Sie NH_3 und PH_3 folgende Siedepunkte zu und begründen Sie: -88 °C und -33 °C ,

11. Kohlenstoff

Vorbemerkung: Zu diesem Thema gibt es 4 Arbeitsblätter. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

- 1. Diamant und Graphit
- 2. Weitere Kohlenstoffmodifikationen
- 3. Bindungstheorie der Kohlenstoffoxide
- 4. Carbide

1. Vorkommen und Herstellung

11.1.1 Erklären Sie die Funktionsweise der C_{14} -Methode (Radiokohlenstoffdatierung).

2. Strukturelles und Bindungstheorie

11.2.1. Warum gibt es vom Kohlenstoff weit mehr Verbindungen als von allen anderen Elementen zusammen?

11.2.2 Geben Sie für alle möglichen Oxidationsstufen des Kohlenstoffs Beispiele in Form von Verbindungen an.

3. Chemische Eigenschaften und Verbindungen

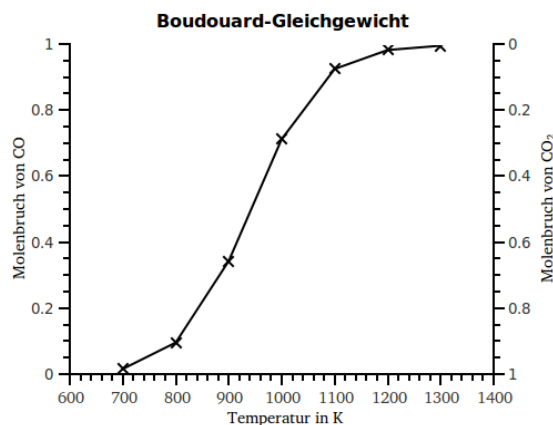
11.3.1 Löst man (unter Druck) 0,5 mol Kohlenstoffdioxid in Wasser, so dass 1 Liter wässrige Lösung entsteht, so zeigt diese Lösung einen pH-Wert von $\text{pH} \approx 3,32$. [PRÜFUNGSRELEVANT: AUCH ALLE ANDEREN ÄHNLICHEN AUFGABEN zu Protolysegleichgewichten und K_s . Siehe auch Frage 12.3.1]

- Berechnen Sie den $\text{p}K_s$ -Wert bezüglich Kohlenstoffdioxid.
- Berechnen Sie den $\text{p}K_s$ -Wert bezüglich des Kohlensäureanteils (wenn Sie davon ausgehen, dass nur 0,2% der gelösten CO_2 -Moleküle zu Kohlensäure umgewandelt wurden.).

11.3.2 a) Notieren Sie die Reaktionsgleichung und das Massenwirkungsgesetz für das BOUDOUARD-Gleichgewicht.

b) Leiten Sie anhand des Diagramms (siehe unten) das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie her.

c) Wie wirkt sich ein Katalysator auf die Gleichgewichtslage aus?



11.3.3 Wie wird Kohlenstoffmonoxid im Labor gewonnen? Wie werden Überschüsse des Gases sicher vernichtet?

12. Silicium

Vorbemerkung: Es existieren zwei Arbeitsblätter/Infotexte. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

- Hochreinigung von Si
- Struktur und Eigenschaften von Kieselsäuren, Silicaten, Alumosilicaten und Glas

1. Vorkommen und Herstellung

12.1.1 Beschreiben Sie die Herstellung von Rohsilicium und Reinsilicium, dem Ausgangsstoff für die anschließende Hochreinigung im Labor und Technik mit passenden Reaktionsgleichungen. Hinweis: Es soll nicht die Hochreinigung mittels Zonenschmelzen und Tiegelziehen beschrieben werden.

2. Strukturelles und Bindungstheorie

12.2.1 Die stabilste Kohlenstoffsauerstoffverbindung ist das dreiatomige CO_2 -Molekül. Weshalb ist das analoge SiO_2 nicht dreiatomig, sondern hochmolekular? Gleiches gilt auch für die Schwefelverbindungen:

Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff) ist dreiatomig monomer, Siliciumdisulfid dagegen polymer. Warum?

12.2.2 Erklären Sie mit passenden Strukturformeln die Ausdrücke Monosilan, Disilan, Monosilanol, Disilanol und Siloxane. Wie leiten sich daraus die Silicone ab?

3. Chemische Eigenschaften und Verbindungen

12.3.1 Eine 3-millimolare ortho-Kieselsäure besitzen $\text{pH} \approx 6,1$. Berechnen Sie den pK_s -Wert der ortho-Kieselsäure (nur erste Protolysestufe berücksichtigen). [PRÜFUNGSRELEVANT: AUCH ALLE ANDEREN ÄHNLICHEN AUFGABEN bzw. RECHNUNGEN zu S-B-Gleichgewichten. Siehe auch Frage 11.3.1]

13. Germanium, Zinn und Blei und Gruppentendenzen

Vorbemerkung: Es existiert ein Arbeitsblatt mit den Zinnmodifikationen. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1. Vorkommen und Herstellung

13.1.1 Beschreiben Sie die Herstellung von Blei nach dem Röstreduktionsverfahren ausgehend vom Mineral Bleiglanz (PbS , = Galenit) und geben Sie passende Reaktionsgleichungen an.

13.1.2 Ein Großteil des verwendeten Zinns stammt aus der Wiederverwertung von Weißblech (Recycling). Aufgrund steigenden Zinnbedarfs muss es aber auch aus der Natur gewonnen werden. Beschreiben Sie kurz die Herstellung ausgehend von Kassiterit (SnO_2).

2. Strukturelles und Bindungstheorie und Gruppentendenzen

13.2.1 Nennen Sie jeweils die wichtigste Oxidationsstufe von Sn und Pb und erklären Sie den Unterschied. Ordnen Sie den beiden Redox-Teilgleichungen ($\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^-$ und $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2 \text{e}^-$) diese Standardpotenziale zu: $E_0 = +1,8 \text{ V}$ und $E_0 = 0,154 \text{ V}$ (ohne Hilfsmittel, wie PSE oder Tabellenbuch!)

13.2.2 Geben Sie einige Beispiele, die illustrieren, dass der Metallcharakter in der vierten Hauptgruppe von oben nach unten zunimmt.

13.2.3 Auch an den Modifikationen der Elemente der 4. Hauptgruppe lässt sich der Übergang vom Nichtmetall zum Metall gut nachvollziehen. Erläutern Sie diesen Trend und beschreiben Sie dabei den Bau der jeweils wichtigsten Modifikationen.

13.2.4 Nennen Sie die jeweils wichtigsten Oxidationsstufen der Elemente der 4. Hauptgruppe mit jeweils einem Beispiel. Sind für ein Element mehrere Oxidationsstufen wichtig, so notieren Sie, welche davon die wichtigste ist.

3 Chemische Eigenschaften, Verwendung und Verbindungen

13.3.1 gestrichen.

13.3.2 Wozu wird Zinn großteils benutzt? Geben Sie 2 Beispiele.

13.3.3. Anhand seines Standardpotentials ($E = -0,13 \text{ V}$) lässt sich schließen, dass Blei sich in 1-molaren Säuren mit $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol/L}$ lösen sollte. Formulieren Sie die zugrundeliegende Regel und formulieren Sie die passenden Reaktionsgleichungen incl. Teilreaktionen. Weshalb löst sich Blei jedoch trotzdem nicht in Salzsäure und Schwefelsäure, wohl aber in Salpetersäure?

13.3.4 Formulieren Sie die Redoxreaktionen (jeweils mit Teilgleichungen), die am Plus- und Minuspol eines Bleiakkus ablaufen.

14. Die Chemie des Elektronenmangels – Bor

Es existieren 2 Arbeitsblätter:

Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1. Vorkommen und Herstellung

14.1.1 gestrichen, da auf AB zu Erdalkalimetallen

2. Strukturelles, Bindungstheorie und Gruppentendenzen

14.2.1: [gestrichen]

14.2.2 Eine typische Eigenschaften von Bor in seinen Verbindungen, sind seine ausgesprochene Lewis-Acidität. Erklären Sie, weshalb B diese Eigenschaft besitzt und geben Sie Beispiele hierfür an.

3. Chemische Eigenschaften und Verbindungen

15. Aluminium und die höheren Homologe

1. Vorkommen und Herstellung

15.1.1 Warum kann Aluminium nur über eine Schmelzflusselektrolyse hergestellt werden und nicht über eine Elektrolyse einer wässrigen Aluminiumsalzlösung?

15.1.2 Beschreiben Sie in wenigen Sätzen die Schmelzflusselektrolyse zur Herstellung von Aluminium.

2. Strukturelles, Bindungstheorie und Gruppentendenzen

15.2.1 Die wichtigste Oxidationsstufe ändert sich innerhalb der 3. Hauptgruppe von oben nach unten. Geben Sie jeweils die wichtigste Oxidationsstufe incl. eines Beispiels an und begründen Sie die Änderungen.

3. Chemische Eigenschaften und Verbindungen

15.3.1 Aluminiumsalze, beispielsweise AlCl_3 , reagieren in Wasser deutlich sauer. Gleiches gilt auch für andere Metallionen mit größerer Ladung (insbesondere wenn es sich um kleine Ionen handelt): Ga^{3+} , In^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} etc. Begründen Sie mit einer Reaktionsgleichung und erklärendem Text.

15.3.2 a) Aluminium löst sich in verdünnten, nichtoxidierenden Säuren und in Laugen rasch und lebhaft auf. Formulieren Sie dazu die jeweils passende Reaktionsgleichungen mit H_3O^+ bzw. OH^- . b) Warum löst es sich nicht in oxidierenden Säuren? [PRÜFUNGSRELEVANT]: Diese Aufgaben stehen auch exemplarisch für alle Redox-Reaktionen! Sie müssen diese auf jedem Niveau einrichten können, auch mit getrennten Teilgleichungen!]

16. Die Chemie der Erdalkalimetalle

Es existiert ein optionales Arbeitsblatt, zur Seltenheit von Lithium, Beryllium und Bor. Wenn es im Unterricht behandelt wurde, sind die dortigen Inhalte relevant.

1. Vorkommen und Herstellung

16.1.1 gestrichen.

16.1.2 **Wie werden die wichtigsten Erdalkalimetalle (Ca, Mg) hergestellt?**

2. Strukturelles, Bindungstheorie und Gruppentendenzen

...

3. Chemische Eigenschaften und Verbindungen

16.3.1 Benennen Sie die Verbindungen des *technischen Kalkkreislaufs* (systematischer Name + Trivialname!) und geben Sie die Reaktionsgleichungen für die jeweiligen Stoffumwandlungen an. Erklären Sie die Verwendung der beiden aus Kalkstein gewonnenen Verbindungen in der Bauindustrie.

16.3.2 Wie sind die Begriffe *Temporäre Härte (=Carbonathärte)* und *Gesamthärte* definiert? Nennen Sie 2 gängige Methoden Wasser im Labor zu Enthärten.

17. Die Alkalimetalle

Vorbemerkung: Zu diesem Themenfeld gibt es das Arbeitsblatt „*SOLVAY-Verfahren: Herstellung von Soda*“ und evtl. handschriftlichen Unterrichtsmitschrieb. Zu diesen Inhalten finden sich hier keine Fragen, sie sind jedoch relevant für Klassenarbeit und Abschlussprüfung.

1. Vorkommen, Herstellung, Lagerung, Entsorgung

17.1.1 Wie werden die Alkalimetalle Li und Na großtechnisch hergestellt?

17.1.2 Aufbewahrung und Entsorgung im Labor

a) Wie werden Natrium und Kalium aufbewahrt? Warum?

b) Wie werden Alkalimetalle wie Natrium und Kalium im Labor gefahrlos entsorgt? Erklären Sie an einem selbst gewählten Beispiel mit einer Reaktionsgleichung, was dabei entsteht.

2. Strukturelles, Bindungstheorie und Gruppentendenzen

17.2.1 Alkalimetalle kristallisieren laut einem Lehrbuch *kubisch raumzentriert*. Was ist damit gemeint? Fertigen Sie zur Erklärung auch eine Zeichnung an.

17.2.2 Alkalimetalle haben außergewöhnlich niedrige Schmelzpunkte (Li: 180 °C Fr: 25 °C) und Siedepunkte (Li: 1330 °C..... Fr: 677 °C) im Vergleich zu anderen Metallen und sind auch sehr weich. Sie können z.B. mit dem Buttermesser geschnitten werden. Begründen Sie!

3. Chemische Eigenschaften, Verbindungen und Analytik

17.3.1 Im Gegensatz zum gut löslichen Natriumperchlorat, löst sich Kaliumperchlorat nur schlecht in Wasser. Dieser Unterschied wird auch analytisch genutzt um Na^+ und K^+ voneinander zu trennen. **[Diese Aufgabe steht exemplarisch für das Rechnen mit Löslichkeitsprodukten. Diese Rechnungen sind alle prüfungsrelevant!]**

a) Die Löslichkeit von Kaliumperchlorat wird bei wikipedia.de mit $\beta \approx 17 \text{ g/L}$ angegeben. Berechnen Sie daraus das Löslichkeitsprodukt K_L der Verbindung.

b) Zur quantitativen Ausfällung der Kaliumionen wurden zu 100 mL der K^+ -haltigen Probe mit $c(\text{K}^+) = 50 \text{ mmol/L}$, 100 mL Perchlorsäure mit $c = 3 \text{ mol/L}$ gegeben. Berechnen Sie den maximal verbleibende restliche Stoffmengenkonzentration $c(\text{K}^+)$ in der Lösung. Nutzen Sie den K_L -Wert, den Sie in Teilaufgabe a) berechnet haben. Nutzen Sie zur Berechnung die genaue quadratische Gleichung.

17.3.2. Natrium im Labor

a) Natrium ist ein ideales Trockenmittel und wird in dieser Eigenschaft zum Trocknen organischer Flüssigkeiten (z.B. diverser Lösungsmittel) ausgiebig genutzt. Erklären Sie die Wirkung mithilfe einer Reaktionsgleichung.

b) Schwere Laborunfälle sind jedoch die Folge, wenn man halogenhaltige Stoffe (z.B. Halogenierte Lösungsmittel) mit Natrium zu trocknen versucht. Erklären Sie die Wirkung mithilfe einer Reaktionsgleichung am Bsp. von Tetrachlorkohlenstoff.

c) Welche weitere Natriumverbindung wird zum Trocknen von organischen Flüssigkeiten ausgiebig genutzt? Erklären Sie die Wirkung mithilfe einer Reaktionsgleichung.

17.3.3 Stellen Sie das Reaktionsverhalten von Alkalimetallen gegenüber folgenden Reaktionspartnern mithilfe von Reaktionsgleichungen exemplarisch dar.

a) Reaktion mit (Luft-)Sauerstoff

b) Reaktion mit Wasser

c) Reaktion mit Halogenen

d) Reaktion mit Wasserstoff

17.3.4 Eis/Kochsalzmischungen werden als Kältemischungen eingesetzt und erreichen Temperaturen von bis zu $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Worauf ist die Temperaturniedrigung zurückzuführen.

17.3.5. Tauchretter, wie sie z.B. in U-Booten zum Einsatz kommen, sind kanisterförmige Atemgeräte. Dabei läuft (unter anderem) folgende Reaktion ab: Das in den Kanister über einen Schlauch geatmete CO_2 der Atemluft wird durch das darin enthaltene KO_2 (Kaliumhyperoxid, $M = 71,1\text{ g/mol}$) in Form Kaliumcarbonat gebunden, wobei auch O_2 freigesetzt wird, was anschließend über ein Ventilsystem und einen Schlauch eingeatmet werden kann.

a) Notieren Sie die Reaktionsgleichung.

b) Warum muss ein Überdruckventil im Tauchretter eingebaut sein?

c) Welche Masse an Kaliumhyperoxid muss der Tauchretter rechnerisch enthalten, um die Person 1 Stunde mit Sauerstoff zu versorgen und das Kohlenstoffdioxid zu binden? Hinweis: Pro Atemzug werden ca. 20 mL reines CO_2 ausgeatmet, die durchschnittliche Anzahl an Atemzügen beträgt ca. 20 pro Minute. Die Temperatur am Grund eines Meeres beträgt immer 4°C , der Druck soll $p = 1013\text{ hPa}$ betragen. Es gilt die universelle Gasgleichung.

17.3.6 [PRÜFUNGSRELEVANT: Alle analytische Berechnungen zur Gravimetrie, wenn das Verfahren als solches in der Aufgabenstellung beschrieben wird, d.h. kein spezielles Vorwissen benötigt wird] Die nasschemische Bestimmung von Kalium kann gravimetrisch mit Natriumtetraphenylborat (NaBPh_4 bzw. $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, = „Kalignost“) erfolgen. Die Tetraphenylborat-Ionen bilden mit Kalium einen schwerlöslichen Niederschlag mit einem K_L -Wert von $2,19 \cdot 10^{-8}\text{ mol}^2/\text{L}^2$. $M(\text{KBPh}_4) = 358,34\text{ g/mol}$. $M(\text{K}^+) = 39,10\text{ g/mol}$, $M(\text{BPh}_4^-) = 319,24\text{ g/mol}$.

a) Berechnen Sie die maximale Löslichkeit von KBPh_4 in reinem Wasser in mg/L .

b) Bei der Ausfällung von K^+ in Form von KBPh_4 aus 250 mL Lösung dürfen maximal 2 mg K^+ in Lösung bleiben. Welche Gleichgewichtskonzentration $c(\text{BPh}_4^-)$ ist in der Lösung hierfür erforderlich?

c) 10,1 Gramm eines Düngersalzes wird 1000 mL gelöst. Aus einem Aliquot von 250 mL dieser Lösung können 3845 mg KBPh_4 ausgewogen werden. Berechnen Sie den Massenanteil $w(\text{K}^+)$ und $w(\text{K}_2\text{O})$ im Düngersalz.

18. Die Zinkgruppe

18.1 Vorkommen, Herstellung

18.2 Strukturelles, Bindungstheorie und Gruppentendenzen

18.2.1 Geben Sie die Elektronenkonfiguration des Zn^{2+} in Kurzschreibweise oder Kästchenschreibweise an. PRÜFUNGSRELEVANT: Auch von anderen geladenen oder neutralen Atomen, mit voll besetzten Unterschalen, muss man die Elektronenkonfiguration mithilfe eines einfachen PSE angeben können, z.B. Cu^{2+} , K^+ , Au^+

18.2.2 Prüfen Sie, ob die 18-Elektronenregel für das Zn im Tetrahydroxidozinkat(II) erfüllt ist.

18.3 Chemische Eigenschaften, Analytik und Verbindungen

18.3.1 Zink und Cadmium lösen sich auch in konzentrierten Laugen. Notieren Sie die passenden Reaktionsgleichungen.

18.3.2 Zinkhydroxid zeigt amphoterer Verhalten. Notieren Sie die beiden passenden Reaktionen, die dieses Verhalten zeigen.

18.3.3 Zinkoxid findet vielfältig Verwendung. Nennen Sie 3 wichtige, voneinander unabhängige Anwendungsgebiete.

18.3.4. Zinc(II) and the ligand L form a 1 : 1 complex that absorbs strongly at 598 nm. As long as the molar concentration of L exceeds that of zinc(II) by a factor of 5, the absorbance depends only on the cation concentration. Neither zinc(II) nor L absorbs at 600 nm. A solution that is $1,61 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in zinc(II) and $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ in L has an absorbance of $A = 0,454$ in a 1,00 cm cell at 598 nm. Calculate.....

- a)the percent transmittance of this solution.
- b) ... the percent transmittance of this solution in a 2,50 cm cell,
- c) ...the molar absorptivity of the complex.

18.3.5 Im Gegensatz zu den meisten anderen Übergangsmetallsalzen sind Zinksalze farblos. Begründen Sie diesen Sachverhalt.

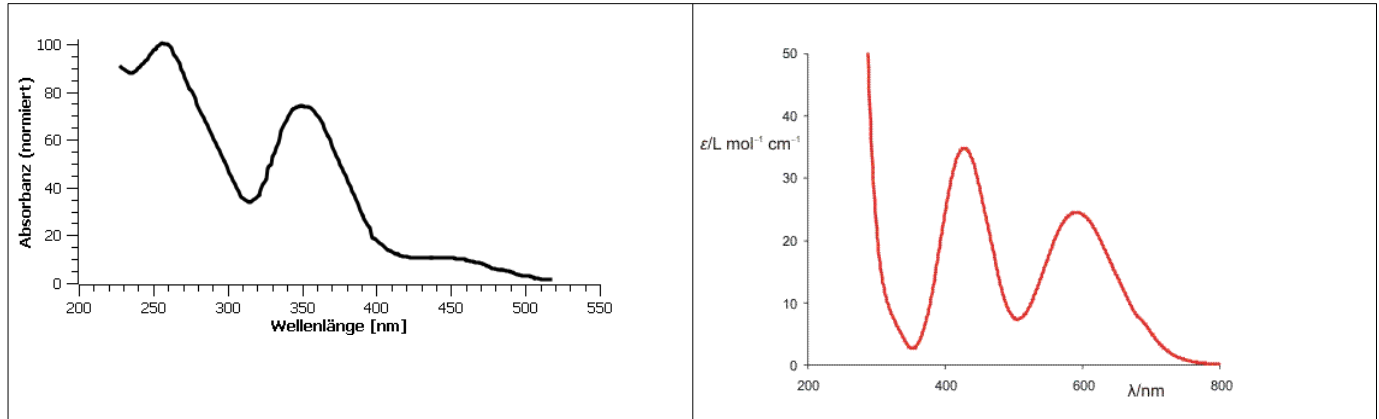
19. Chrom, Vanadium, Wolfram

19.1 Chromat, Dichromat und Chrom(III)

a) Geben Sie ohne Benutzung des Tabellenbuchs die Reaktionsgleichungen/Teilgleichungen folgender Gleichgewichte an:

I) Chromat $\rightleftharpoons$ Dichromat II) Dichromat $\rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$ (saure Bedingungen) III) $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons$ Chromat (alkalische Bedingungen)

b) Ordnen Sie den Dichromat-Ionen und den Chrom-(III)-Ionen ohne Hilfsmittel jeweils das passende UV/VIS-Spektrum zu.



c) Aus Chrom(III)-nitrat-Nonahydrat ($M = 400,15 \text{ g/mol}$) sollen 500 mL einer Chrom(III)-Stammlösung hergestellt werden, die beim Absorptionsmaximum eine Absorbanz von ungefähr $A \approx 1$ besitzt. Welche Stoffportion ist einzuwiegen? Hinweis: Entnehmen Sie benötigte Daten aus dem passenden UV/VIS-Spektrum.

d) Die bei Teilaufgabe c) hergestellte Lösung besitzt bei einer Schichtdicke von 1 cm eine Absorbanz von $A = 1,154$. Wie kann die Lösung verdünnt werden, damit man 250 mL einer Lösung mit $A = 1,0$ besitzt?

[PRÜFUNGSRELEVANT: AUCH ALLE ANDEREN ÄHNLICHEN AUFGABEN bzw. RECHNUNGEN]

19.2 Chrom kann aus Chrom(III)-oxid aluminothermisch hergestellt werden. Geben Sie die passende Reaktionsgleichung an und beschreiben Sie kurz das Vorgehen. Notieren Sie ein weiteres Metall, das aluminothermisch hergestellt wird.

19.3 Zur Bestimmung des Titors einer $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Maßlösung werden 20,0 mL der Maßlösung mit ca. 1,0 g Kaliumiodid versetzt. Anschließend wird die Lösung mit Natriumthiosulfat-Lösung ($c = 0,1000 \text{ mol/L}$) bis zum Farbumschlag von blau nach grün versetzt. Der Verbrauch an Thiosulfat-Maßlösung liegt bei 18,8 mL.

- Geben Sie die relevanten Reaktionsgleichungen an und erklären Sie die auftretenden Farben durch Angabe der zugrundeliegenden Stoffe.
- Berechnen Sie den Titer der Lösung, wenn die Sollkonzentration $c_{\text{sol}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01667 \text{ mol/L}$ ($\frac{1}{60} \text{ mol/L}$) beträgt.

19.4 Molybdän kann durch Rösten von Molybdän(IV)-sulfid zu Molybdän(VI)-oxid und anschließender Reaktion mit Wasserstoff hergestellt werden. Formulieren Sie beide Reaktionsgleichungen.

20. Die Münzmetalle: Kupfer, Silber und Gold

20.1 Viele Metalle (z.B. Kupfer, Silber oder Gold) können elektrolytisch aufgereinigt werden. Zeichnen Sie den prinzipiellen Aufbau einer solchen Raffinationsanlage (Anlage zur Kupfer-Raffination) und erklären Sie die elektrochemischen Vorgänge.

20.2 Löslichkeit von Silberchlorid. Der Löslichkeitsexponent ($\text{p}K_L$) von Silberchlorid beträgt bei Raumtemperatur $\text{p}K_L(\text{AgCl}) = 9,79$ **[PRÜFUNGSRELEVANT: AUCH ALLE ANDEREN ÄHNLICHEN AUFGABEN bzw. RECHNUNGEN zum Löslichkeitsprodukt]**

- In welchem Volumen Wasser lösen sich ca. 10 mg AgCl ?
- In welchem Volumen CaCl_2 -Lösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) lösen sich 10 mg AgCl ?
- Warum löst sich 10 mg AgCl sogar in 5 mL [sic!] konz. Ammoniaklösung?

21. Die Chemie des Eisens**21.1 Vorkommen und Herstellung**

21.1.1 Nennen Sie Namen und Formeln von zwei wichtigen Eisenerzen.

21.1.2 Beschreiben Sie die großtechnische Herstellung von Eisen (Prinzip und verwendete Stoffe, wichtigste Durchführungsschritte etc.).

21.2 Strukturelles, Bindungstheorie und Gruppentendenzen

noch keine Fragen

21.3 Chemische Eigenschaften, Analytik und Verbindungen

21.3.1 Berliner Blau gilt als das erste synthetische Pigment. Beschreiben Sie die Struktur und notieren Sie 2 Möglichkeiten der Herstellung.

21.3.2 Gibt man etwas Thiocyanat-Ionen (SCN^-) zu einer wässrigen Fe^{3+} -Lösung so kommt es zu einer Blutrotfärbung. Gibt man einen Überschuss NaF_{aq} hinzu, so kommt es zur vollständigen Entfärbung. Deuten Sie diese Ergebnisse mit Reaktionsgleichungen und geben Sie die Namen der auftretenden Komplexe an. Dort wo mehrere Möglichkeiten bestehen können Sie sich auf 1 Beispiel beschränken! Hinweis: Fe^{3+} bildet Komplexe mit der Koordinationszahl 6! Diese Aufgabe steht symbolisch dafür, dass Sie auch in der Abschlussprüfung die Grundlagen der Komplexchemie beherrschen müssen (incl. wichtiger Komplexe, denen Sie im Qualitativen und quantitativen Praktikum begegnet sind!). Dazu gehören auch folgende Stichworte: Chelatkomplexe, Chelateffekt, Ligandenaustauschreaktionen, Maskierung, Komplexbenennung

22. Zusammenfassung zu den Nebengruppenelementen

22.1 Viele Übergangsmetallionen (M^{n+}) sind in wässrigen Lösungen gefärbt. Erklären Sie, worauf die Farbigkeit beruht.

22.2 Geben Sie einige Beispiele für Charge-Transfer-Komplexe und erklären Sie worauf die intensive Farbigkeit beruht.

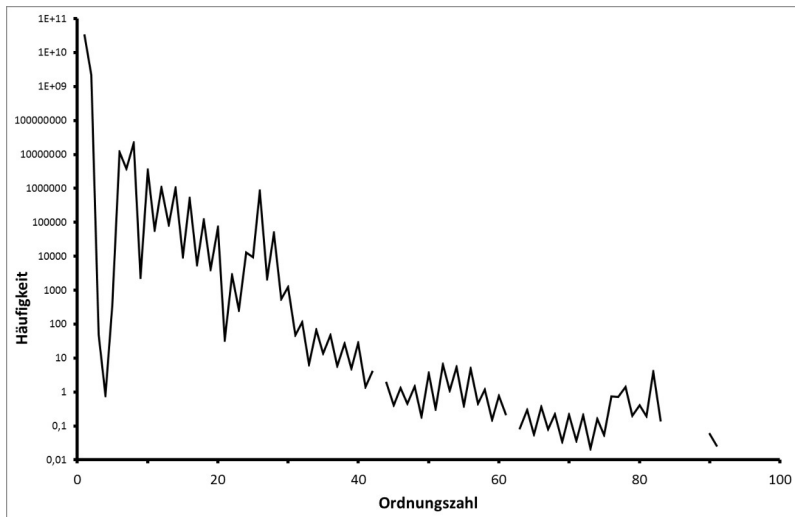
Lösungshinweise ohne Gewähr

Hinweis: Die verwendeten Abbildungen stammen ausnahmslos aus Wikipedia-Artikel ([wikipedia.de](https://www.wikipedia.de), [wikipedia.org](https://www.wikipedia.org))

Stets auch die Fragestellung abgleichen, denn manchmal ändert sich diese etwas.

1.1 Oddo-HARKINSche Regel

Die HARKINSche Regel besagt, dass Elemente mit ungerader Ordnungszahl in unserem Sonnensystem auffallend seltener sind als Elemente mit geraden Ordnungszahlen. Dies zeigt sich im zick-zack-förmigen Verlauf, wenn man die Elementhäufigkeit gegen die Ordnungszahl in ein Diagramm aufträgt:



Elementhäufigkeit im Sonnensystem. Man beachte die logarithmische Auftragung der Häufigkeit!

Warum ist das so? Das ist hier nicht gefragt! Wir haben aber auf einem Arbeitsblatt die Antwort erfahren: Gerade Protonenzahl sind stabiler, weil sich die Spins der Protonen gegenseitig kompensieren, was zu einer erhöhten Stabilität führt, ähnlich wie die Spinpaarung der Elektronen ($\uparrow\downarrow$) in doppelt besetzten Atomorbitalen auch zur Stabilität beiträgt.

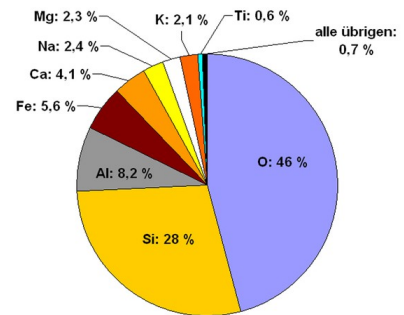
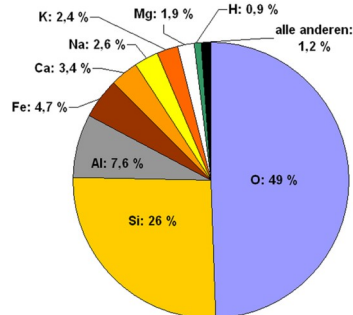
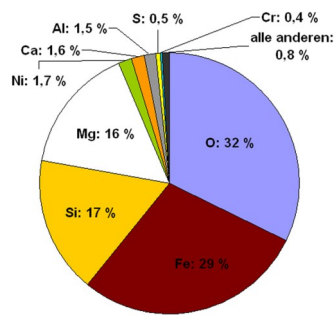
1.2 Häufigkeit von Eisen

fehlt noch

1.3.

Die im Weltall mit Abstand häufigsten Elemente sind Wasserstoff und Helium. Diese beiden Elemente werden allerdings durch das Schwerfeld der Erde nicht festgehalten, sie diffundieren in das Weltall. Deshalb sind diese Elemente bzgl. des Massenanteils auf der Erde im Vergleich zum Weltall relativ selten.

Egal ob man die Erde insgesamt, die Erdkruste oder die Erdhülle (= Erdkruste + Atmosphäre + Gewässer) betrachtet, so gilt: Sauerstoff ist bezüglich des Massenanteils das häufigste Element, das zweithäufigste ist Silicium. Eisen ist nur dann relevant, wenn man die Erde als ganzes betrachtet, da sie in ihrem Innersten einen Eisenkern (Eisen-Nickel-Legierung) enthält. Betrachtet man Erdhülle oder Erdkruste, also ohne diesen Eisenkern, so kommt an dritter Stelle das Aluminium.



Massenanteile der Elemente auf
der Erde (als Ganzes)

Massenanteile der Elemente in der
Erdhülle

Massenanteile der Elemente auf
der Erdkruste

Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_H%C3%A4ufigkeiten_chemischer_Elemente

1.4

hierfür gibt es Merksätze.

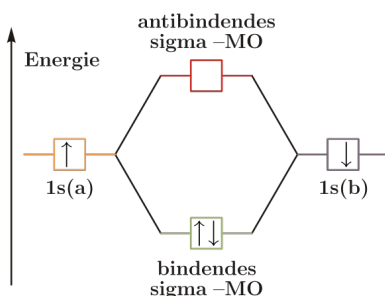
2.1.1 Großtechnische Herstellung von Wasserstoff

1. *Steam Reforming (Dampfpreformierung)*: Umsetzung von Methan (Erdgas) mit Erdgas an Nickelkatalysatoren unter hohem Druck (40 bar). Das entstehende CO wird anschließend *konvertiert*, wobei weiteres H₂ entsteht.

2. *Kohlevergasung*: Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks. Das entstehende CO wird anschließend *konvertiert*, wobei weiteres H₂ entsteht.

	Steam Reforming (Dampfpreformierung)	Kohlevergasung
	$CH_4 + H_2O \rightarrow 3 H_2 + CO$	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$
anschließende CO-Konvertierung	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Bruttogleichungen:	$CH_4 + 2 H_2O \rightarrow 4 H_2 + CO_2$	$C + 2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + CO_2$

2.2.1 MO-Schema von Wasserstoff



Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/Molek%C3%BClorbitaltheorie>

2.2.2 ortho- und para-Wasserstoff

ortho-Wasserstoff: Die Kernspins der beiden H-Atome des Moleküls sind zueinander parallel.

para-Wasserstoff: Die Kernspins der beiden H-Atome des Moleküls sind zueinander antiparallel.

2.2.3 Varianten des Diwasserstoffs

Es gibt Protium ($^1\text{H} = \text{H}$, Kern besteht aus einem einzelnen Proton), Deuterium ($^2\text{H} = \text{D}$, Kern besteht aus einem Proton und einem Neutron) und das radioaktive Tritium ($^3\text{H} = \text{T}$, Kern besteht aus einem Proton und zwei Neutronen) als Isotope. Es resultieren folgende mögliche Moleküle: HH, HD, DD, HT, TT, DT

Von jedem Molekül gibt es die ortho-Form und die para-Form („o-“ bzw. „p-“), die jedoch ineinander umwandelbar sind: o-HH, p-HH, o-HD, p-HD, o-HT, p-HT, o-DD, p-DD, o-DT, p-DT, o-TT, p-TT

2.3.1

+I: z.B. H_2O , NH_3 , HCl

-I: NaH, Natriumhydrid

CaH_2 : Calciumhydrid

BeH_2

BH_3

Allgemein bilden sich mit stärker elektropositiven Metallen der 1. und 2. HG **salzartige** Hydride.

Mit elektronegativeren Metallen, Halbmetallen und Nichtmetallen bilden sich **kovalente Wasserstoffverbindungen**, Je nach Elektronegativität ist entweder das H der partial positive Bindungspartner (OZ: + I, Bsp. H_2O , HCl etc.) oder der partial negative Bindungspartner (OZ = - I, Bsp. BeH_2 , BH_3).

Mit zahlreichen Metallen der Übergangselemente bilden sich nicht-stöchiometrische **metallische Hydride**. Hier bildet der Metallteil eine mehr oder weniger dichte Packung aus. Die H-Atome lagern sich in die Lücken der Packung.

b) Hydride mit OZ = - I reagieren mit Wasser, z.T. sogar hochexplosiv. Die Reaktionsgleichung bekommen sie selber raus.

3.1.1 Gründe für die Verwendung von Argon als Schutzgas

Argon ist häufiger und damit günstiger als Helium.

Argon ist spezifisch schwerer als Luft, so dass das Schutzgas nicht so leicht aus den Gefäßen entweicht.

3.1.2 Gewinnung von Helium und Argon

Durch Fraktionierende Destillation flüssiger Luft werden die schweren Edelgase ab Neon gewonnen. Bis auf Gegenden unmittelbarer Heliumquellen enthält die Luft nur sehr geringe Heliummengen. Durchschnittsgehalt nur 0,00055% Volumenprozent. Grund: Helium entweicht ins Weltall, wird also durch das Schwerefeld der Erde nicht festgehalten. Man gewinnt Helium deshalb aus Erdgas, wo es durch radioaktive Prozesse (*siehe Aufgabe 3.1.3*) in großen Mengen Helium ist. Es bleibt bei der Verflüssigung des Erdgas als gasförmige Fraktion übrig und kann dann separiert werden.

Neon, Argon, Krypton und Xenon muss man durch Verflüssigung von Luft und anschließender fraktionierender Destillation (**Linde-Verfahren**) herstellen, obwohl nur Argon große Bestandteile in Luft besitzt (ca. 0,9% der trockenen Luft!). Bspw. besitzt Neon nur einen Volumenanteil von 0,00018% in trockener Luft.

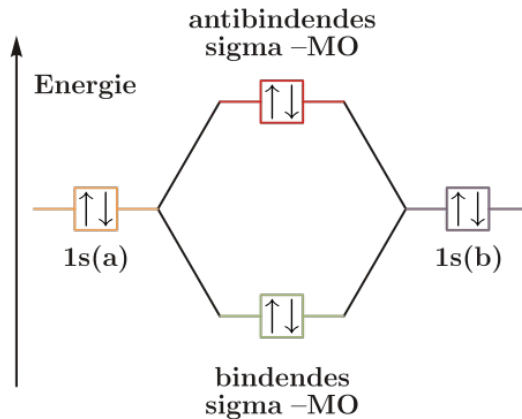
3.1.3

Ein wichtiger Zerfallsmodus beim radioaktiven Zerfall ist der α -Zerfall. Dabei wird ein α -Teilchen abgegeben. Das Teilchen besteht aus 2 p^+ und 2 n^0 , entspricht also einem Heliumkern. Trifft es auf ein anderes Molekül, so kann es diesem Elektronen entreißen. α -Teilchen wirken also ionisierend, man spricht deshalb auch von *ionisierender*

Strahlung. Dadurch entstehen aus α -Teilchen Heliumatome. Das Helium resultiert also aus der natürlichen Radioaktivität.

3.2.1

Das MO-Schema eines hypothetischen He_2 -Moleküls zeigt, dass bei einer Bindung durch die Besetzung des antibindenden Molekülorbitals keine Energie abgegeben werden kann:



3.2.2 Edelgasverbindungen

Nennenswerte (vgl. *Anmerkung unten*) Edelgasverbindungen gibt es von denjenigen Edelgasen, die noch am ehesten in der Lage sind, Ladungsdichte den Bindungspartnern zur Verfügung zu stellen. Das sind die Edelgase, bei denen die Außenelektronen weit außerhalb und in großer Entfernung vom Atomkern liegen, d.h. die größten stabilen (d.h. nicht-radioaktiven) Edelgasatome: Xenon (Xe), Krypton (Kr).

Als Bindungspartner kommen nur stark elektronenziehende, d.h. elektronegative Atome in Frage. Es handelt sich dabei um die elektronegativsten Elemente: F und O (teilweise auch noch N, teilweise auch Kombiniert O + F).

Was ist „nennenswert“?: Mittlerweile kann man wenige oder gar einzelne Moleküle von fast allem herstellen! vgl. <https://de.wikipedia.org/wiki/Matrixisolation> Man muss dafür sorgen, dass diese Moleküle keinem anderen Molekül begegnen (indem man sie z.B. in eine feste chemisch inerte Matrix einbettet) und bei extrem tiefen Temperaturen arbeiten. Dann existiert das Molekül einige (Milli-) Sekunden lang. Seine vorübergehende Existenz ist dann mit einigem Glück spektroskopisch nachweisbar. Ist es deshalb noch keine nennenswerte Verbindung!

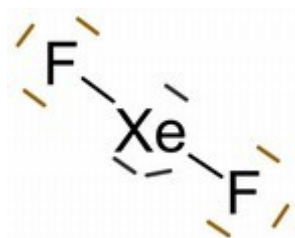
3.3.1 räumlicher Bau von Edelgasverbindungen

Merke: Das Edelgas in Edelgasverbindungen besitzt die Oxidationsstufen: + II, +IV, +VI (also immer in Zweierschritten).

Es gibt unter anderem:

OZ = + II: XeF_2 , KrF_2

z.B.

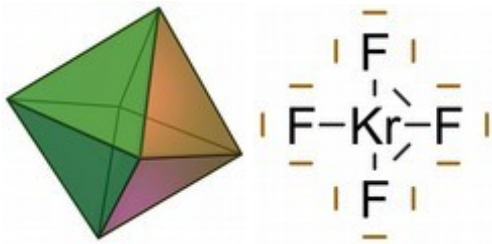


Insgesamt 5 e⁻-Paare müssen um das Zentralatom angeordnet werden ⇒ trigonal bipyramidale Grundform, bei der die beiden F-Atome die axialen Positionen einnehmen. Die drei freien e-Paare befinden sich in äquatorialer Position.

OZ = + IV: XeF₄, KrF₄,

z.B.

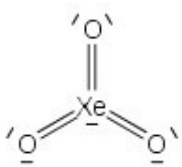
Insgesamt 6 e⁻-Paare müssen um das Zentralatom angeordnet werden ⇒ oktaedrische Grundform. Die 4 Fluoratome besetzen dabei die Ecken eines Quadrats ⇒ quadratisch planar



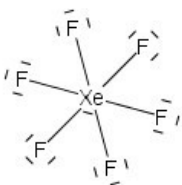
<https://en.wikipedia.org/wiki/Octahedron>

OZ = + VI: XeF₆, XeO₃, XeO₂F₂, KrO₃

Beispiele:



Xenon(VI)-oxid: Insgesamt 4 effektive e⁻-Paare müssen um das Zentralatom angeordnet werden. Nicht vergessen: Doppelbindungen werden wie einfache Elektronenpaare behandelt. ⇒ tetraedrische Grundform. Für den Molekülbau ergibt sich damit ein pyramidaler Bau.

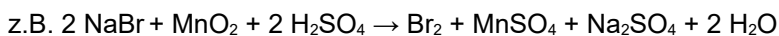


Xenon(VI)-fluorid: Insgesamt 7 (!) Elektronenpaare ordnen sich um das Zentralatom an. Deshalb ist es „nur“ verzerrt oktaedrisch.

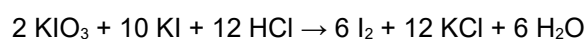
4.1.1 Herstellung der Halogene im Labor

Chlor: Auftröpfeln von konz. Salzsäure auf KMnO₄. Letzteres wird dabei zu Mn²⁺ reduziert. Schöne Übung: Reaktionsgleichung aufstellen. Weitere Methode: Chlorkalk, das ist ein Gemisch aus CaCl₂ und Calciumhypochlorid, ansäuern.

Brom: Autoxidation von Bromid (Br⁻) mit einem geeigneten Oxidationsmittel, z.B. Braunstein – MnO₂. Letzteres wird zu Mn²⁺ reduziert.



Iod: analog zu Brom. Autoxidation von Iodid (I⁻) mit einem geeigneten Oxidationsmittel, typischerweise Kaliumiodat.

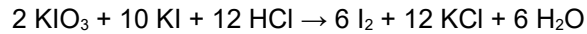


Insgesamt handelt es sich also um eine Komproportionierung. Der Vorteil: Setzt man die genaue passende Kaliumiodat-Stoffmenge an und arbeitet mit einem Iodid-Überschuss, so entsteht eine iodidhaltige Iodlösung. In iodidhaltigem Wasser löst sich I₂ deutlich besser!

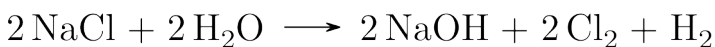
4.1.2+4.1.3 Herstellung einer Iod-Maßlösung und dazugehörige Rechnung

siehe auch Antwort zur vorangegangenen Aufgabe

Man wiegt die passende Portion Kaliumiodat genau ein und löst es in etwas Wasser vollständig auf. Dann löffelt man einen großen Überschuss Kaliumiodid hinzu. Nun säuert man leicht an, so dass die Komproportionierung abläuft. ACHTUNG: Erst nach und nach füllt man mit kleinen Schlücken und unter gutem Mischen auf das Zielvolumen (1L) mit H₂O auf, weil sonst Iod ausflockt und dann nur noch sehr langsam in Lösung zu bringen ist.



Zur Herstellung von 0,05 mol I₂ benötigt man 0,016667 mol KIO₃. Das sind ca. 3,567 g KIO₃. Sie werden eingewogen und in Wasser gelöst. Nun gibt man einige Löffel KI hinzu und säuert mit HCl leicht an. Anschließend füllt man langsam und unter Schwenken auf 1 Liter auf.

4.1.4 Chloralkalielektrolyse

Eselsbrücke für Vorgebildete zum Einprägen der Reaktionsprodukte: Man kann erst mal von einer einfachen Zerlegung von NaCl ausgehen: Produkte: Na und Cl₂. Das Na reagiert aber im Augenblick seiner Entstehung mit dem Wasser in der typischen Art und Weise: $\text{Na} + \text{HOH} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$.

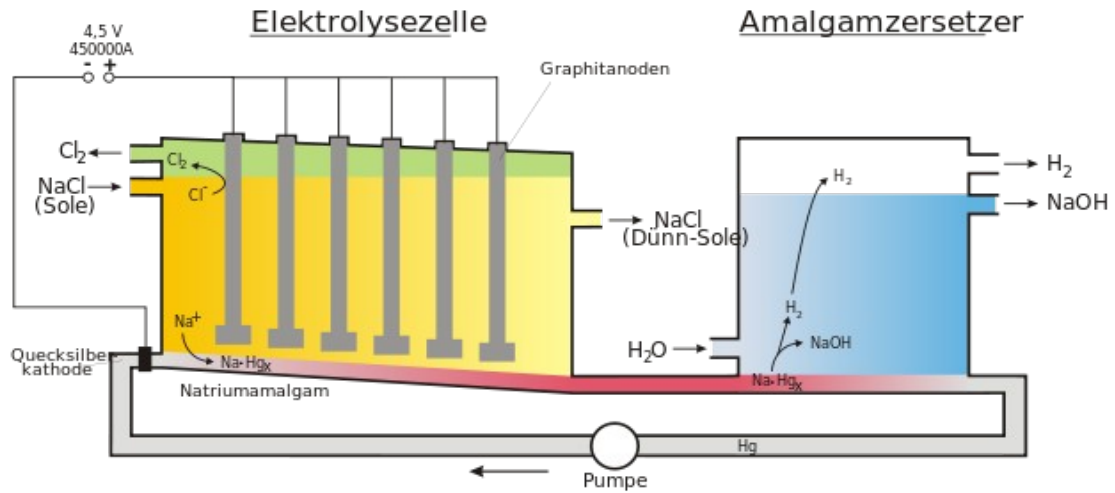
Amalgamverfahren: Hier entsteht tatsächlich (vgl. Eselsbrücke oben) erst mal Na (im Gemisch mit Hg: Amalgam). Das Na wird dann in einem anderen Reaktionsbehälter zersetzt.

Diaphragmaverfahren: Kathode und Anode sind durch eine poröse „**low-tech**“-**Trennschicht** (z.B. Asbest) getrennt, die verhindert, dass sich das gebildete Wasserstoff mit dem Chlor mischt. Die Schicht ist durchlässig für sämtliche Elektrolyte. Nur so erhält man die reinen Gase. Das größte Problem (neben anderen): Durch die Durchlässigkeit der Schicht diffundieren Chloridionen in den Kathodenraum. Die dort entstehende Natronlauge ist deshalb verunreinigt mit Chlorid bzw. NaCl. Dies mindert den Wiederverkaufswert.

Membranverfahren: Wie Diaphragmaverfahren. Nur handelt es sich hier um eine „**high-tech**“-**Trennschicht**, die selektiv impermeabel für Chloridionen ist. Deshalb ist die entstehende NaOH relativ rein und kaum mit NaCl verunreinigt.

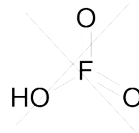
4.1.5

An Quecksilber hat Wasserstoffgas eine ganz besonders hohe Überspannung. Bei den eingesetzten Spannungen bildet es sich deshalb nicht. Statt dessen bildet sich bei Verwendung dieses Elektrodenmaterials elementares Natrium. Die Legierung mit Quecksilber heißt Natriumamalgam. Würde man Wasserstoff entstehen lassen, so erhielte man ein Gasgemisch mit Chlor, also Chlorknallgas (siehe Abb. unten). Dies ist technisch nicht verwertbar und gefährlich, weil sogar es sogar durch Licht-Einstrahlung zur Explosion neigt (Chlorknallgas).

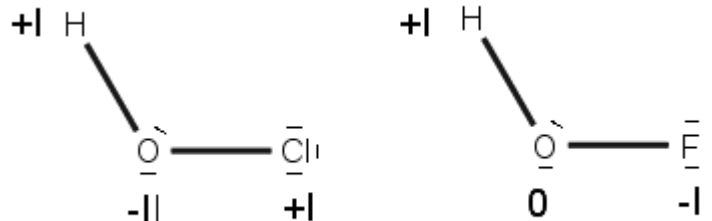


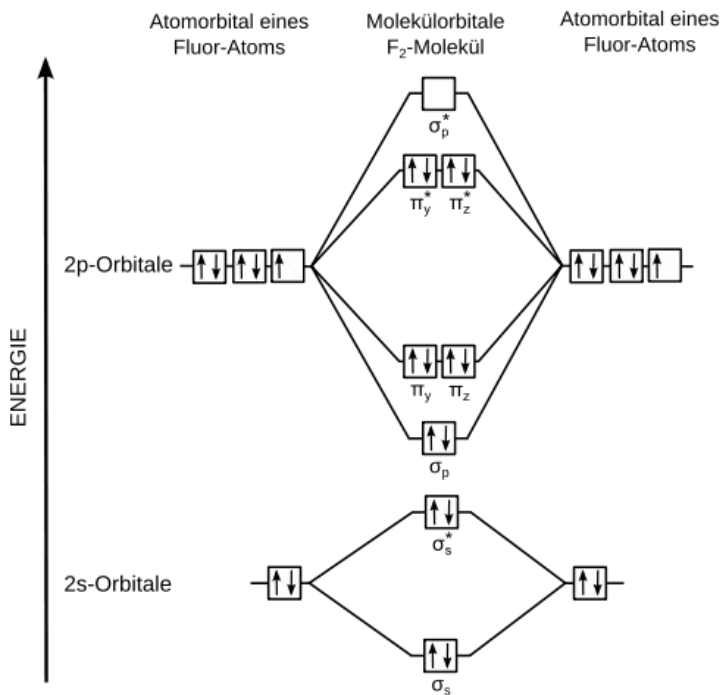
4.2.1

F ist ein Element der 2. Periode. Es gibt damit keine d-Orbitale, sondern nur s- und p-Orbitale in der Außenschale. D.h. in die Außenschale können maximal 8 Elektronen (2 im s-Orbital, 6 in den drei p-Orbitalen). D.h. die Oktettregel darf bei F nicht überschritten sein. F kann damit maximal 4-bändig sein. Eine Struktur, wie sie Chlorsäure besitzt, ist deshalb nicht möglich:



Übrigens : Die einzige bekannte Sauerstoffsäure des Fluors ist die Hypofluorige Säure. Die Verbindung ist analog der anderen Hypohalogenigen Säuren gebaut, besitzt aber umgekehrte Polarisierung! Fluor besitzt wie in der Fluorwasserstoffsäure die Oxidationsstufe $-I$, während Sauerstoff die Oxidationszahl 0 besitzt!



4.2.2 MO-Schema von F_2 

Es handelt sich, wie bei den meisten anderen Stoffen auch, um einen diamagnetischen Stoff. Alle Elektronenspins treten gepaart auf, d.h. es resultiert ein Gesamt-Elektronenspin von 0.

4.3.1

Ordnen Sie den Redoxsystemen F^-/F_2 , Cl^-/Cl_2 , Br^-/Br_2 und I^-/I_2 folgende Standardpotentiale (E_0) zu: +0,54 V..... +1,07 V.....+1,36 V.....+2,75 V und begründen Sie Ihre Zuordnung.

Merkhilfen für Redoxpotentiale: Jeder weiß, das Fluor das größten Wert der Elektronegativität hat. Das Redoxpaar F^-/F_2 hat auch eines der größten bekannten Potentiale. $E_0 = + 2,75$ V. Wenn man weiß, dass Fluor extrem oxidierend wirkt (d.h. entreißt praktisch allen Materialien Elektronen) , kann man also schlussfolgern: Je höher das Potential eines Redoxpaares, desto stärker ist das darin enthaltene Oxidationsmittel. F_2 ist eines der stärksten bekannten Oxidationsmittel.

So besitzt Au/Au^{3+} einen sehr hohes Potential von $E_0 = +1,50$ V => D.h. das Oxidationsmittel Au^{3+} ist sehr stark. Es neigt dazu, den meisten bekannten Stoffen Elektronen zu entreißen um das edle Au zu bilden. Das Redox-Paar K/K^+ hingegen besitzt ein sehr kleines Potential von $E = - 2,93$ V. Das bedeutet, das das Oxidationsmittel (K^+) nur extrem schwach ist, und praktisch keine Tendenz hat, anderen Stoffen Elektronen zu entreißen.

Merke: Für vergleichbare Redox-Paare gilt: Je weiter entfernt die Außenschale vom jeweiligen Atomkern liegt, desto größer Tendenz die Elektronen abzugeben und in die oxidierte Form vorzuliegen. Die Stabilität der oxidierte Form (=Oxidationsmittel) nimmt also im OSE nach unten hin zu, die Oxidationskraft entsprechend ab, So ist I_2 ein viel schwächeres Oxidationsmittel als F_2 . Es gilt also zwangsläufig:

F^-/F_2 : $E = +2,75$ V, Cl^-/Cl_2 : + 1,36 V Br^-/Br_2 : + 1,07 V und I^-/I_2 : + 0,54 V

4.3.2 Halogenhaltige Säuren

	-I	+I	+III	+V	+VII
Fluor	es gibt zwei! Fluorwasserstoff HF UND (!)	NICHT EXISTENT Anmerkung: HFO hat OZ = -I (siehe Zelle links und	NICHT EXISTENT	NICHT EXISTENT	NICHT EXISTENT

	Hypofluorige Säure (siehe auch Antwort zu 4.2.1)	Antwort zu 4.2.1)			
Chlor	Chlorwasserstoff HCl	Hypochlorige Säure = Chlor(I)-säure HClO	Chlorige Säure = Chlor(III)-säure HClO ₂	Chlorsäure = Chlor(V)-säure HClO ₃	Perchlorsäure = Chlor(VII)-säure HClO ₄
Brom	Bromwasserstoff HBr	Hypobromige Säure = Brom(I)-säure HBrO	Bromige Säure = Brom(III)-säure HBrO ₂	Bromsäure = Brom(V)-säure HBrO ₃	Perbromsäure = Brom(VII)-säure HBrO ₄
Iod	Iodwasserstoff HI	Hypoiodige Säure = Iod(I)-säure HIO	Iodige Säure = Iod(III)-säure HIO ₂	Iodsäure = Iod(V)- säure HIO ₃	es gibt zwei! siehe unterhalb dieser Tabelle ortho-Periodsäure = Iod(VII)-säure $\text{HIO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6$ meta-Periodsäure HIO ₄

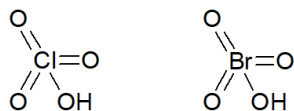
siehe auch <https://de.wikipedia.org/wiki/Halogensauerstoffs%C3%A4uren>

4.3.3

Zum besseren Einprägen und zum Ausbilden von Quervernetzungen, auch Antworten zu Aufgabe 10.3.4 und Aufgabe 12.2.1 anschauen!

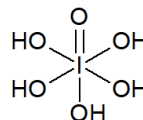
Unterschiede der Halogen(VII)-Säuren (Perhalogensäuren)

Perchlorsäure, Perbromsäure



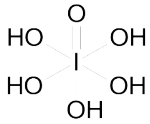
kleines Zentralatom: Dobis noch möglich. Außerdem passen aus räumlichen Gründen auch nicht mehr als 4 Bindungspartner um Zentralatom.

Periodsäure (*ortho*-Form)

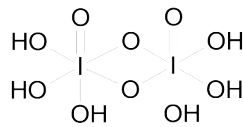


großes Zentralatom: Dobis weniger stabil, statt dessen aufgrund der Größe, höhere Koordinationszahlen realisierbar => Einfachbindungen werden bevorzugt. =O wird jeweils durch 2 -OH ersetzt. Ein =O muss bestehen bleiben, sonst wäre I 8-bindig. Das macht kein Sinn für HG Nr. 7.

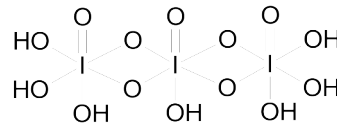
Die verzerrt oktaedrische *ortho*-Periodsäure neigt beim Erhitzen zur fortgesetzten Kondensation, über die kurzketigen di-Periodsäure, tri-Periodsäure, tetra-periodsäure etc. bis hin zur langkettigen **meta-Periodsäure**. Die Kondensation erfolgt in „Äquatorebene“ des Oktaeders über 2 Ecken. Bei der Verknüpfung von 2 Iodsäuremolekülen werden deshalb 2 H₂O-Moleküle abgespalten (siehe auch Rkt.gleichung unten).



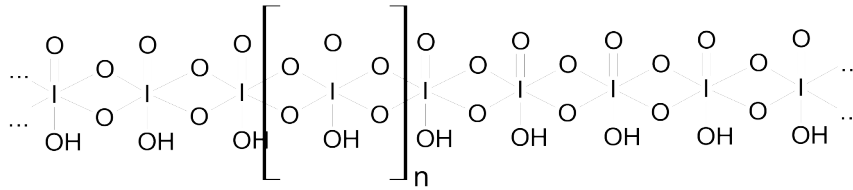
ortho-Periodsäure



di-Periodsäure



tri-Periodsäure



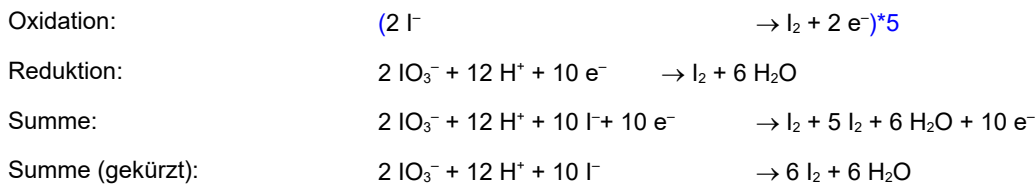
meta-Periodsäure

Grenzformel: HIO_4 Grenz-Reaktionsgleichung: $\text{H}_5\text{IO}_6 \rightarrow \text{HIO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ b) Na_5IO_6 $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ NaIO_4

4.3.4. Herstellung einer Iod-Maßlösung

siehe auch Aufgabe 4.1.3

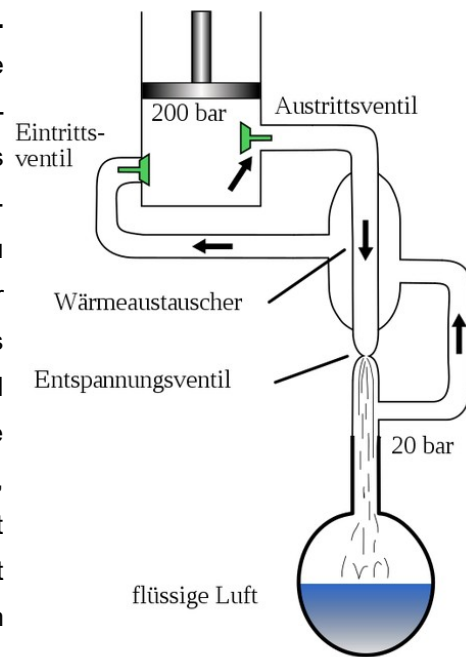
Iod ist ein Feststoff mit hohem Dampfdruck und kann somit nur schwer präzise eingewogen werden. Kaliumiodat hingegen ist eine Ursubstanz und gut einzuwiegen. Durch die Einwaage der exakt benötigten Masse an KIO_3 (und eines Überschuss an KI), lässt sich so exakt die gewünschte Iodkonzentration einstellen. Der Überschuss an KI bringt noch einen weiteren Vorteil mit sich. Molekulares Iod löst sich nur schlecht in Wasser, ist aber noch I^- in der Lösung anwesend, so kann durch die Bildung von Triiodid die gelöste Iodkonzentration auf das erforderliche Maß erhöht werden: $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$. Das Iod behält seine chemische Funktion bei, nur die Standardpotenziale $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ und $\text{I}_2/2\text{I}^-$ unterscheiden sich leicht, was aber bei der Iodometrie unerheblich ist.



* 5: Damit e^- -
Bilanz aus-
geglichen

5.1.1 Linde-Verfahren

Grundlage für die Verflüssigung ist der **Joule-Thomson-Effekt**. Sich entspannende reale Gase kühlen ab, weil die zwischenmolekularen bindenden Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) überwunden werden müssen. Umgekehrt wird es beim Komprimieren realer Gase warm. Den Joule-Thomson-Effekt kann man nutzen: Man komprimiert ein Gas, das zu Beginn die Temperatur T_1 hat und führt die Wärme über Wärmetauscher an die Umgebung ab. Das komprimierte Gas kann dadurch nun wieder Temperatur T_1 erreichen. Jetzt wird das Gas wieder entspannt, wobei es sich auf die tiefere Temperatur T_2 abkühlt ($T_2 < T_1$). Es wird wieder komprimiert, wobei auch hier die Wärme durch Wärmetauscher abgeführt wird. So kann z.B. wieder T_2 erreicht werden. Nun wird es erneut entspannt, was zur Abkühlung auf T_3 führt ($T_3 < T_2 < T_1$). Zum Kühlen bzw. zum Abführen von Wärme kann man einen Teil des entspannten, gekühlten Gases einsetzen.



Lindeverfahren. www.wikipedia.de. Martik Kossick

Anschließend erfolgt eine fraktionierend-destillative Auftrennung.

Die Kombination aus der Gasgemischverflüssigung (z.B. Luftverflüssigung) mit der anschließenden fraktionierenden Destillation wird als **LINDE-Verfahren** bezeichnet. Dadurch werden typischerweise gewonnen:

Stickstoff, Sauerstoff, alle Edelgase (außer helium), also Neon, Argon, Krypton (**NICHT dazu gehören: Helium - wird aus Erdgas gewonnen: siehe Aufgabe 3.1.2, UND Kohlenstoffdioxid!**)

5.1.2

Daraus werden die mengenmäßig wichtigsten Bestandteile gewonnen UND diejenigen die es anderweitig kaum gibt). Konkret werden über verflüssigte Luft gewinnen: N_2 , O_2 , ALLE Edelgase, wobei He auch über Erdgas gewonnen wird).

1. Stickstoff (ca. 78 Vol-%)
2. Sauerstoff (ca. 21 Vol%)
3. Edelgase (zusammen ca. 1%, Ar ca. 0,9% mit Abstand am häufigsten!)
4. CO_2 (mittlerweile 0,04 Vol-%)

Übrigens: Xenon ist das seltenste nichtradioaktive Element der Erde! Volumenanteil: 87 parts per billion (ppb), d.h. 0,0000087 Vol-%). Trotzdem muss es über Verflüssigung der Luft hergestellt werden. Dabei ist Xenon technisch wichtig, da es in Gasentladungslampen (Filmprojektoren, Befeuerungslampen der Start- und Landebahnen von Flughäfen, Xenon-Lampen in den Automodellen) verwendet wird. Aufgrund dieser Diskrepanz ist Xenon mit Abstand das teuerste Edelgas. Trotzdem ist es über die Luft weltweit gleichmäßig und fair verfügbar, im Gegensatz zu Bodenschätzen!

5.1.3

Elementmodifikationen sind die verschiedenen Erscheinungsformen der chemischen Elemente innerhalb eines gegebenen Aggregatzustandes. Dieses Phänomen wird auch **Allotropie** genannt. So tritt das Element Sauerstoff (O) in den beiden Modifikationen Disauerstoff (O_2) und Ozon (O_3) auf.

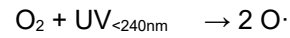
Ergänzende Hinweise (waren nicht verlangt): Nicht nur UV-Strahlung (siehe Aufgabe und Antwort zu 5.1.4), sondern auch Hochspannung, wie sie beispielsweise im Rahmen von Gewittern in Blitzen auftreten, können zur Spaltung von O_2 -Molekülen und zur Bildung von O_3 führen. Auch

ältere Laser-Kopierer und Laser-Drucker erzeugen etwas Ozon, bei intaktem und gewartetem (!) O₃-Filter aber herausgefiltert. Man kann das Ozon in solchen „Kopierräumen“, bei denen die Kopierer auf Hochtouren lange laufen, auch riechen! Die O₃-Entstehung in erdnahen Schichten, z.B. im Rahmen von Sommersmog, erfolgt nach einem anderen Mechanismus unter Mitwirkung von NO₂!

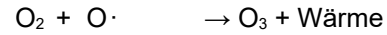
5.1.4 Ozonentstehung und Ozonabbau und Schutz vor UV-Strahlung

a) Die Ozonentstehung in der Ozonschicht der Stratosphäre schützt uns vor kurzwelliger UV-Strahlung:

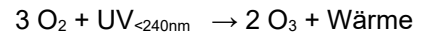
Kurzwellige UV-Strahlung spaltet O₂ in Atome:



Das O-Atom lagert sich an ein O₂-Molekül, so dass O₃-entsteht:



Zusammenfassung:



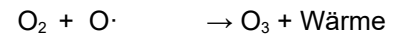
Zusätzliche Hinweise zum Verständnis (waren nicht in Aufgabenstellung verlangt): Zur Spaltung von O₂ braucht es also sehr energiereiche Strahlung. Die Spaltung sorgt dafür, dass die tödliche UV-C-Strahlung der Sonne (UV < 240 nm) vollständig herausgefiltert wird und nicht den Boden erreicht. Sie führen auch zur Entstehung der Ozonschicht in ca. 15 -30 km Höhe.

b) Das Ozon selbst schützt uns dann vor längerwelliger UV-Strahlung ohne dabei verbraucht zu werden

Längerwellige UV-Strahlung spaltet von Ozon ein Atom ab:



O-Atom lagert sich an ein O₂-Molekül unter Bildung von neuem O₃-Molekül:



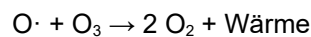
Zusammenfassung:



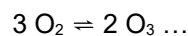
Zusätzliche Hinweise zum Verständnis (waren nicht in Aufgabenstellung verlangt): O₃ ist also deutlich empfindlicher als O₂ und kann auch durch langwelligere UV-Strahlung gespalten werden. Die Spaltung des O₃ führt dazu, dass in der Ozonschicht großer Teil der UV-B-Strahlung (280 - 315 nm) herausgefiltert werden. Den Boden erreichen nur noch relativ kleine, insbesondere energieärmere (λ > 300 nm) UV-Anteile. Ist die Ozonschicht ausgedünnt (= „Ozonloch“), so steigt durch die erhöhte UV-B-Strahlung die Anzahl der Hautkrebs-Fälle (Australien der 80er und 90er Jahre!). Sonnencreme hilft prophylaktisch.

c) Ozonabbau

Ozon wird in der Atmosphäre abgebaut, wenn ein O-Atom aus a) und b) (*siehe oben*) zufällig auf O₃ trifft und die Aktivierungsenergie ausreicht:



Freie Radikale, vor allem Hydroxyl (OH·), Nitroxyl (NO·), Halogenradikale (Cl· und Br·), katalysieren diese Abbaureaktion. Sind die zugegen, so gewinnt die Abbaureaktion an Bedeutung und der Gesamtgleichgewichtszustand aus a), b) und c) ...



liegt stärker auf der linken Seite. Da es sich um *Katalysatoren* handelt, kann jedes Radikal zehntausende Ozon-Moleküle abbauen, bevor es durch Konkurrenzprozesse vernichtet wird. Vor allem die Halogen- und organischen Radikale sind kaum natürlichen Ursprungs, sondern stammen z.B. aus der UV-Photolyse von FCKWs in der Stratosphäre.

5.2.1 Lichtabgabe bei Desaktivierung

Wenn 1 mol Teilchen desaktiviert werden, dann werden 205000 J frei. Mit der Avogadro-Konstante folgt für die Desaktivierung eines Moleküls:

$$E \approx \frac{205 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} \approx 3,4042 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Mithilfe des PLANCK'schen Wirkungsquantums lässt sich die Frequenz (ν) berechnen:

$$\nu = \frac{E}{h} \approx \frac{3,40418 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}} \approx 5,138 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

Da die Lichtgeschwindigkeit ($c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), das Produkt aus Frequenz und Wellenlänge (λ) ist, kann man berechnen:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \approx \frac{3,0 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{5,138 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}}} \approx 5,84 \cdot 10^{-7} \text{ m} \approx 584 \text{ nm}$$

6.1.1 Schwefelhaltige Mineralien

Zwar kommt Schwefel in riesigen Lagerstätten auch gediegen vor, häufiger findet auch er sich in Mineralien. Hier treten naturgemäß die wasserunlöslichen Formen häufig auf

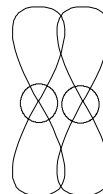
Bleiglanz:	PbS	Auch die Verbindung Bleisulfid ist schwerlöslich.
Pyrit:	FeS ₂	Auch die Verbindung Eisen(II)-disulfid (enthält Fe ²⁺ und S ₂ ²⁻) ist schwerlöslich
Zinkblende	ZnS	Auch die Verbindung Zinksulfid ist schwerlöslich
Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Alle Erdalkalimetallsulfate sind relativ schwerlöslich!
Schwerspat	BaSO ₄	Alle Erdalkalimetallsulfate sind relativ schwerlöslich!

6.2.1 Struktur von O₂ und S im Vergleich

Hier kommt die **Doppelbindungsregel** zum tragen. In der 2. Periode sind die Atome noch so klein, dass sie untereinander, z.B. mit ihresgleichen, auch starke Doppelbindungen eingehen können. So können die Sauerstoffatome in der Bindung so zusammenrücken, dass neben der σ -Bindung auch eine π -Bindung möglich ist, d.h. die Querüberlappung von p-Atomorbitalen.

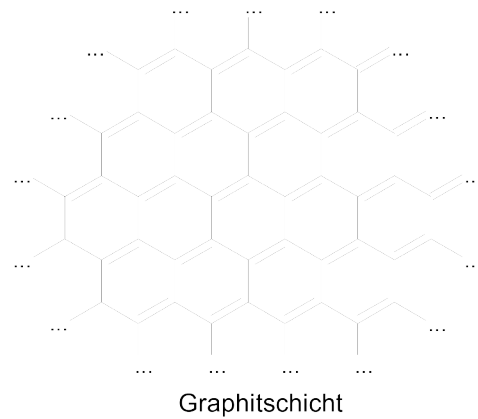
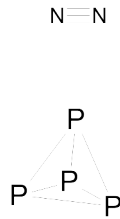
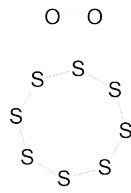


z.B O-Atome sind klein genug, um eine größere senkrechte Überlappung der p-AOs zu ermöglichen.



z.B S-Atome: Atome zu groß: Nur geringe senkrechte Überlappung der p-AOs möglich

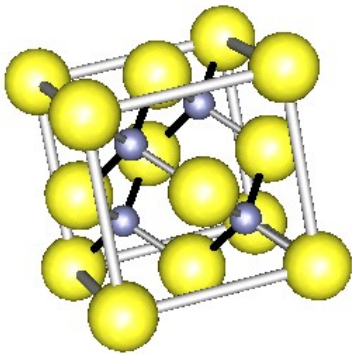
Bei größeren Atomen (d.h. ab der dritten Periode), kann jedoch mehr Energie abgegeben werden, wenn sich die Atome nur über Einfachbindungen verknüpfen. Es dominieren deshalb Bauformen mit ausschließlich Einfachbindungen. Beispiele: N₂ (besitzt Dreifachbindung), P₄ hingegen tetraedisch und ausschließlich mit Einfachbindungen. O₂ (mit Doppelbindung), beim Schwefel dominieren Ringe und Ketten mit Einfachbindungen. Ebenso beim Selen. Beim der Kohlenstoff-Modifikation *Graphit* existieren in den Schichten π -Bindungen, beim Si gibt es eine vergleichbare Modifikation nicht. Auch existieren Verbindungen bis C=C-Doppelbindungen (Alkene) und Dreifachbindungen (Alkine). Bei höheren Vertreter der 4. Hauptgruppe jedoch nicht.



Wie so oft bei solchen Regeln: Die Wahrheit ist komplizierter in einer so einfachen Regel abzubilden. *siehe* <https://de.wikipedia.org/wiki/Doppelbindungsregel>

6.2.2 Zinkblendenstruktur (Sphalerit-Struktur)

Es lohnt sich diese Struktur zu kennen, weil sie eine der häufigsten ist! Bsp: ZnS (Zinkblende),



Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/Zinkblende-Struktur>

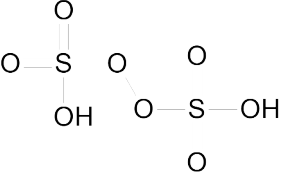
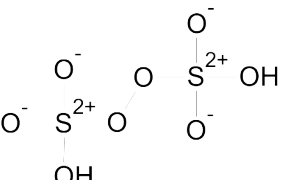
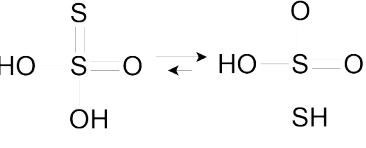
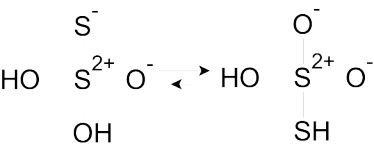
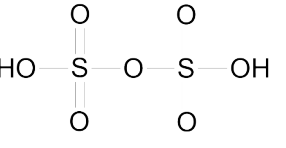
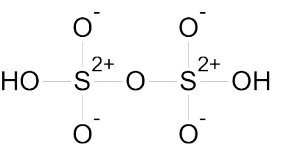
Es handelt sich um eine kubische flächenzentrierte Elementarzelle einer der beiden Ionensorten (gilt für beide!, z.B. S^{2-}). Das heißt die Ionen dieser Sorte sitzen in den Ecken des Würfels und in den Mitten aller Seitenflächen. Die andere Atomsorte (gilt für beide! z.B: Zn^{2+}) ist so eingebaut, dass die Atome von der anderen Ionensorte tetraedrisch umgeben ist.

Sie können sich die Elementarzelle aber auch genau umgekehrt (!) vorstellen (d.h. Zn^{2+} -Ionen sind in den Ecken und auf den Flächen des Würfels, die S^{2-} sind in diese Elementarzelle so eingebaut, dass sie jeweils tetraedrisch von Zn^{2+} umgeben sind. Beide Ionensorten für sich bilden also kubisch flächenzentrierte Elementarzellen. Die Elementarzellen der beiden Ionensorten greifen ineinander.

Zur zeichnerischen Umsetzung kann man z.B. nur eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle zeichnen und als Text angeben, wo die Gegenionen liegen.

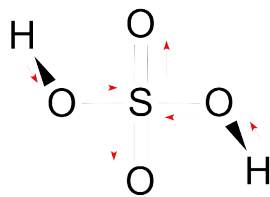
6.2.3 Strukturen einiger Schwefelsäuren

	Variante mit Oktettaufweitung (mit d-Orbitalbeteiligung)	Variante mit Einhaltung der Oktettregel (ohne d- Orbitalbeteiligung)
Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 (Carosche Säure)		

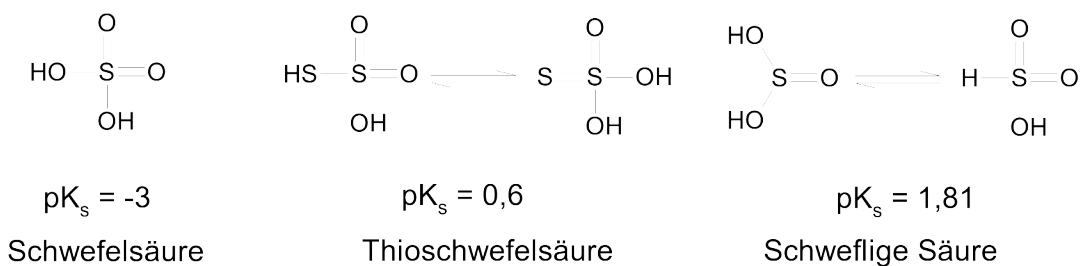
Peroxodischwefelsäure Bildet sich bei Kondensationsreaktion von H_2SO_4 mit H_2SO_5!		
Thioschwefelsäure Das Tautomer mit der Thiolgruppe (-SH) ist energetisch etwas stabiler [<i>wegen der relativ schwachen S=S-Bondi, siehe Doppelbindungsregel!</i>] trotzdem wird häufig die Struktur des linken Tautomers gewählt. (z.B. engl. Wikipedia)	 Tautomere = Konstitutionsisomere die miteinander im GG stehen (durch Umlagerung)	
Dischwefelsäure entsteht formal bei der Kondensationreaktion von 2 H_2SO_4-Molekülen, technisch durch Einleiten von SO_3 in reine H_2SO_4. Im Wasser hydrolysiert $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ unter starker Wärmeentwicklung in H_2SO_4.		

6.3.1

Je mehr elektronegative Oxogruppen (=O) oder Hydroxylgruppen (-OH) am Schwefel gebunden sind, desto größer ist die Tendenz H^+ abzuspalten. Begründung: Die Sauerstoffatome ziehen Ladungsdichte vom Schwefel stärker zu sich, der Schwefel kompensiert den Ladungsmangel indem er Ladungsdichte der Elektronenpaarbindungen zu den OH-Gruppen stärker zu sich zieht. Die O-Atome der Hydroxylgruppen ziehen nun wiederum Ladungsdichte der OH-Bindung noch stärker zu sich. Die OH-Bindungen werden dadurch noch polarer, als sie es aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz sowieso schon sind. „**Je mehr SAUERSTOFF, desto SAUERER der STOFF**“. Die Oxogruppen üben also einen **negativen induktiven Effekt** aus ((-)-I-Effekt), den sie wahrscheinlich aus der organischen Chemie schon kennen.



Es gibt sich dadurch folgende Anordnung



Analoge Sachverhalte gelten auch für die meisten Sauerstoffsäuren anderer Elemente:

$\text{pK}_s(\text{HClO}) = 7,54$

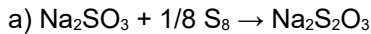
$\text{pK}_s(\text{HClO}_2) = 1,97$

$\text{pK}_s(\text{HClO}_3) = -2,7$

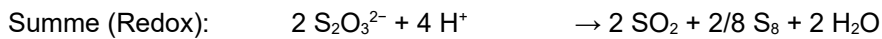
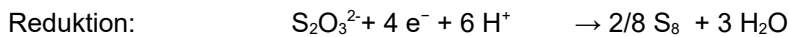
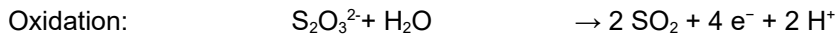
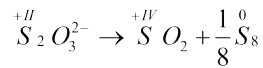
$\text{pK}_s(\text{HClO}_4) = -10$

6.3.2

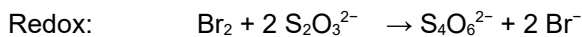
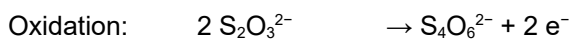
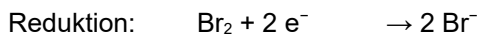
Falls in Aufgabenstellung nur Schwefel steht, kann man auch gerne nur „S“ benutzen. Wenn in der Aufgabenstellung „S₈“ erwähnt ist, sollte man die Rkt.gl. auch mit S₈ notieren.



b) Es handelt sich um eine Disproportionierung:



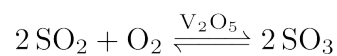
c) Wie aus der Iodometrie bekannt, wird aus Thiosulfat bei der Reduktion Tetrathionat $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



6.3.3 Schwefelsäureherstellung

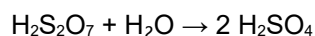
Elementarer Schwefel fällt im Megatonnenmaßstab bei der Entschwefelung von Erdgas an. Das enthält häufig größere Mengen H₂S. Ein Teil des Schwefels wird zu SO₂ verbrannt. Das SO₂ wird mit dem restlichen H₂S zu elementarem Schwefel umgesetzt (Claus-Prozess).

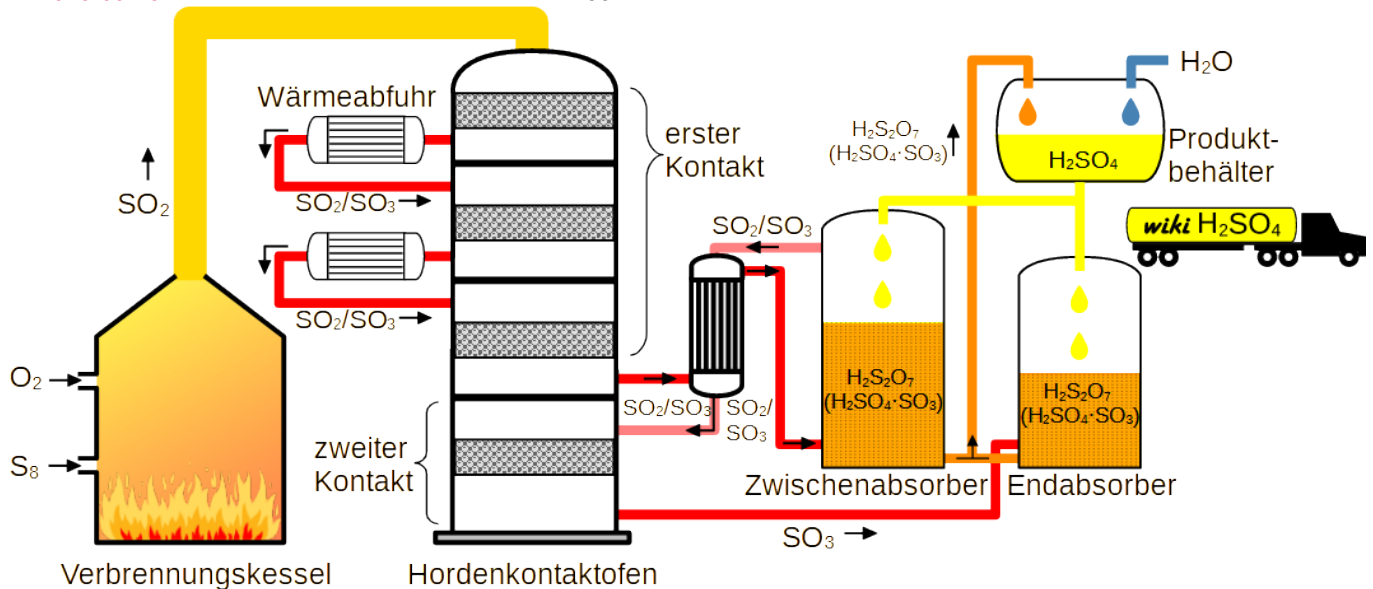
1. Der Schwefel wird zur Herstellung von Schwefelsäure zuerst mit Luft zu SO₂ verbrannt: $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
2. Daran schließt sich die katalytische Verbrennung (exotherme Reaktion!) des SO₂ zu SO₃ an.



Das **Vanadiumpentoxid** dient als sauerstoffübertragender Katalysator. Das SO₂/O₂-Gemisch durchläuft drei Kontaktzonen (Kontakt mit Katalysator), da bei einmaligem Kontakt die SO₃-Ausbeute nicht vollständig ist. Die Verbrennungswärme wird nach jedem Kontakt abgeführt, d.h. das SO₃/O₂-Gasgemisch abgekühlt, da niedrige Temperatur nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs, die GG-Lage begünstigt.

3. Das gebildete SO₃ wird nicht in Wasser, sondern in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, weil es sich hierin unter Bildung von Dischwefelsäure ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 = \text{chemisch}$ (d.h. unter Reaktion) in H₂SO₄ gelöstes SO₃ = Oleum) besser löst: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
4. Die Dischwefelsäure wird anschließend je nach gewünschtem H₂SO₄-Gehalt mit H₂O versetzt:





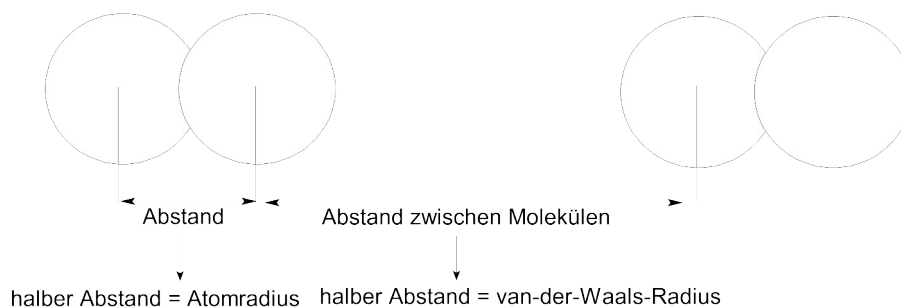
Quelle: e.W.

Das heutzutage ausschließlich angewandte *Doppelkontaktverfahren* gibt **nicht** die Gesamtanzahl der Kontakte mit dem Katalysator an! Vielmehr heißt es deshalb so, weil nach Durchlaufen der ersten drei Kontakthorden in einem *Zwischenabsorber* mit 98 %-Schwefelsäure dem Gasgemisch das SO_3 , das schon über 90% des Gemisches ausmacht, entzogen wird (vgl. Abbildung). Erst danach, werden die geringen verbleibenden SO_2 -Reste ein weiteres Mal (deshalb: *Doppelkontakt*) zu einer (vierten) Kontakthorde geführt werden. Hier erfolgt der weitere Umsatz zu SO_3 . Anschließend wird in einem *Endabsorber* erneut in Schwefelsäure eingeleitet und mit H_2O verdünnt. Der erreichte Umsatz liegt beim Doppelkontaktverfahren bei mindestens 99,8 %.

7.1 Strukturen der Chalkogene

Bei den Molekülstrukturen der Chalkogene zeigt sich deutlich der Übergang von Nichtmetall zu Metall.

typisch Nichtmetall: Geringe Koordinationszahlen (CN). Der halbe Abstand miteinander gebundener Atome (Atomradius) ist deutlich kleiner als der halbe Abstand zwischen benachbarten Molekülen (van-der-Waals-Radius). Wenn der Abstand benachbarter Atome kleiner ist als der van-der-Waals-Abstand, dann liegen chemische Bindungen vor



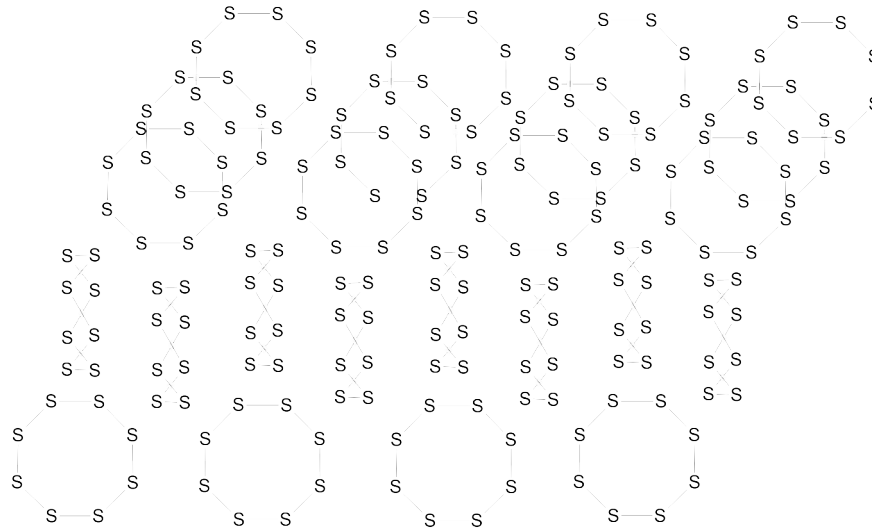
typisch Metall: Hohe Koordinationszahlen (CN). In dichtesten Kugelpackungen der Metalle ist jedes Metallatom mit CN = 12 (!) anderen Metallatomen unmittelbar benachbart. Es gibt kein diskretes Zusammenrücken von Atomen zu Molekülen. In den Metallkristallen sind die Bindungsabstände alle gleich. Der Unterschied zwischen Atomradius und van-der-Waals-Radius ist, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering.

	Atomradius (pm)	van-der-Waals-Radius (in pm)	Quotient v.d.W.: Atomradius
O	60	152	2,53

S	100	180	1,80
Se	115	190	1,65
Te	140	206	1,47
Po	190	197	1,03 ($\Rightarrow$ Abstände nahezu angeglichen!)

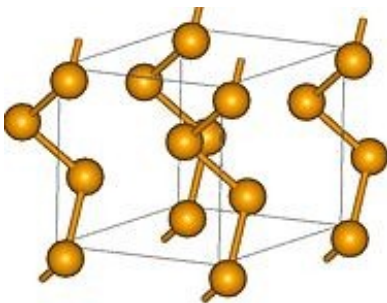
Sauerstoff: Bekanntlich bei Normbedingungen in der stabilen Modifikation ein diatomares Gas. $\Rightarrow$ CN = 1. Jedes O-Atom ist von 1 Atom koordiniert (Bindungspartner-O-Atom)

Schwefel: Die stabile Modifikation des Schwefels bei Normbedingungen ist der **α -Schwefel**. Die kronenförmig gebauten S_8 -Ringe (Cyclooctaschwefel) liegen wie Münzen in einer Geldrolle. Die Geldrollen bilden Schichten, die Lage für Lage um 90° gedreht übereinander angeordnet sind:



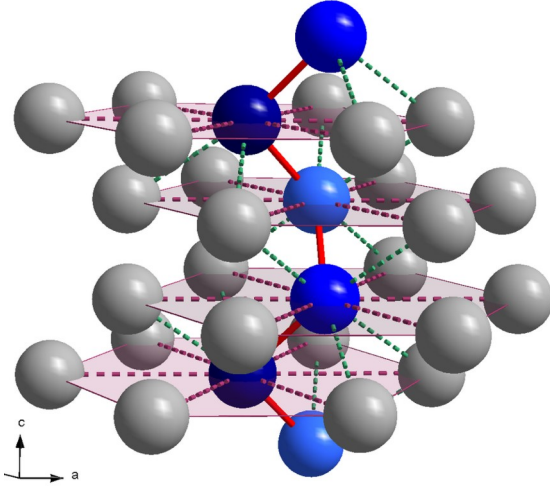
Insgesamt ist die Koordinationszahl viel höher als bei O_2 , es sind aber immerhin noch Moleküle (S_8) vorhanden. Die Bindungsabstände im Ring sind also noch deutlich kleiner als die Abstände zwischen S-Atomen verschiedener Ringe.

Die stabilste der zahlreichen **Selen-Modifikationen** bei Normbedingungen ist **graues Selen**. Die Elementarzelle zeigt, dass hier Selenketten vorliegen, die schraubig gewunden sind. Während Schwefel in seiner Hauptmodifikation noch diskrete S_8 -Moleküle bildet, sind es hier schon Se_∞ -Ketten, also Makromoleküle: Immerhin gibt es noch eine kleine Bandlücke (1,74 eV) und graues Selen ist damit ein Halbmetall. Ähnlich wie beim Schwefel gibt es aber noch weitere Modifikationen mit Se_8 -Ringen etc.



Elementarzelle von grauem Selen. Quelle: wikipedia.org

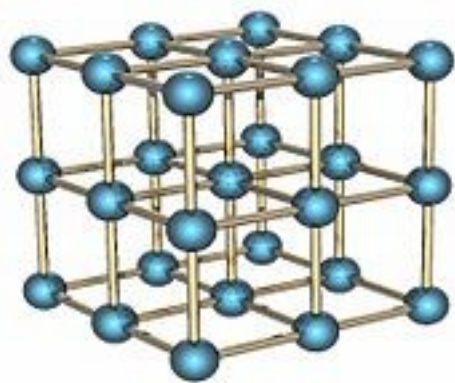
Tellur: Ist in seiner stabilsten Modifikation gleich gebaut wie graues Selen, nur sind die Ketten so aneinander gerückt, dass sich die Abstände zwischen den Atomen einer Kette und den Atomen benachbarter Ketten stark angeglichen haben $\Rightarrow$ verzerrte 2+4-Koordination:



Q: wikicommons. A: Solid State.

CN: 2 + 4.. Koordinierenden wirken erst mal die beiden kovalenten Bindungspartner. Hinzu kommen noch die 4 unmittelbar benachbarte Atome der hexagonal eingezeichneten imaginären Ebenen. Die anderen beiden Atome der Hexagone sind weiter entfernt. Die Bandlücke beträgt nur noch 0,334 eV.

Polonium ist schon eindeutig ein Metall, wenn auch die Atome noch nicht *dichtest* gepackt vorliegen. Die Koordinationszahl beträgt CN= 6 und ist damit deutlich geringer als die anderer Metalle (CN=12). Dies ist Ausdruck eines für ein Metall noch relativ hohen Kovalenzanteils in den Bindungen zwischen den Atomen! Die Bindung ist also nicht so gleichmäßig im Raum um das Atom verteilt wie bei der reinen metallischen Bindung, sondern noch etwas gerichtet. Polonium kristallisiert **kubisch primitiv**:



Kristallstruktur von Polonium: kubisch primitiv. Quelle: wikipedia.org

7.2 Standardpotentiale Chalkogenwasserstoffe

Der metallische Charakter, also beispielsweise die Tendenz Elektronen abzugeben und in eine positive Oxidationsstufe überzugehen, nimmt von oben nach unten zu. O bzw. O₂ neigt gar nicht zur e⁻-Abgabe, es ist nur extrem schwaches Reduktionsmittel. Nur gegenüber Fluor tritt es als Reduktionsmittel in Erscheinung. Die Reduktionskraft von S, Se, Te und Po nimmt in dieser Reihe (also von oben nach unten zu), da die Außenelektronen immer weiter vom Kern entfernt sind und immer leichter abgegeben werden können. Je kleiner der Wert für E desto stärker die Reduktionskraft des darin enthaltenen Reduktionsmittels.

O/OH ₂	E = + 2,4 V	2 H ₂ O ⇌ O ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻	GG liegt stark auf der linken Seite. Kaum Tendenz zur e ⁻ -Abgabe
S/SH ₂	E = + 0,14 V	H ₂ S ⇌ S + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	H ₂ S kann schon relativ leicht oxidiert werden!
Se/SeH ₂	E = - 0,4 V	SeH ₂ ⇌ Se + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	Im Vergleich zu SH ₂ ist SeH ₂ ein stärkeres Reduktionsmittel.
Te/TeH ₂	E = - 0,7 V	TeH ₂ ⇌ Te + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	
Po/PoH ₂	E = - 1,0 V	PoH ₂ ⇌ Po + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	GG liegt stark auf der rechten Seite. Hohe Tendenz zur e ⁻ -Abgabe

7.3 Se und Te als Halbmetalle

Siehe auch Antwort zu 7.1

- Bei beiden gibt es wie beim S die Tendenz zur Kettenbildung. Es existieren dabei allerdings sowohl metallische als auch nichtmetallische Modifikationen.
 - Selen
 - Nichtmetallische Modifikation: rotes Selen: Ringe: Se_{8+x} -Ringe: Isolator.
 - **graues Selen: Ketten:** spiralige Se_∞ Halbmetallisch (metallähnlich). Halbleiter. thermodynamisch stabile Modifikation. Bandlücke: 1,74 eV, also noch deutlich größer als beim kristallinen Tellur.
 - Tellur
 - amorphes Tellur: Te_∞ -Ketten. pulverförmig. eher nichtmetallisch.
 - kristallines Tellur: spiralige Te_∞ -Ketten-Ketten, wie beim grauen Selen (Se_∞). Abstände innerhalb der Kette und zu Nachbaratomen anderer Ketten ähnlich. Verzernte 2+4-Koordination. Bandlücke: nur 0,334 eV, also kleiner als beim grauen Selen.
 -

7.4 Siedepunkte der Chalkogen-Wasserstoffverbindungen

H_2O : 100°C H_2S : -60°C H_2Se : -41 °C H_2Te : -1°C H_2Po : 36 °C

H-Brücken keine H-Brücken aufgrund steigender M und v.d.W-Kräfte zunehmender Sdp

hoher Sdp kleinster Sdp

8.1.1 N_2 -Herstellung Labor

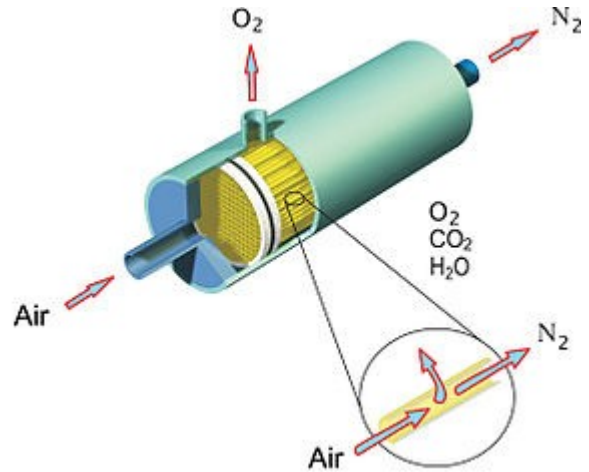
im Labor: Man entzieht der Luft den Sauerstoff. Dann hat man praktisch mit Edelgas verunreinigtes Stickstoff. Der Entzug von Sauerstoff ist möglich über:

- z.B. Überleiten der Luft über glühende Kohle. Das entstehende CO_2 wird durch Durchperlen durch „Kalkwasser“ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg) ausgewaschen: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ aq} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- z.B. Überleiten der Luft über glühendes Kupfer. $2 \text{ Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CuO}$ und $4 \text{ Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cu}_2\text{O}$. Es entsteht ein Gemisch aus Cu_2O und CuO .

8.1.2 N_2 -Herstellung Technik

In der Technik: Für hochreines N_2 (99,999% und höher.): fraktionierende Destillation der flüssigen Luft. Gemeinsam mit der Edelgasgewinnung (*siehe auch 3.1.2.*).

Für technisches N_2 : z.B. **Membranverfahren**. Hierbei wird **Druckluft** (5 bis 13 bar) durch eine Kunststoffmembran gepresst. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Stickstoff und Argon durch diese Membran ist deutlich langsamer als jene von Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid, dadurch wird der Gasstrom auf der Innenseite der Membran mit Stickstoff angereichert. Durch Anpassung der Durchströmgeschwindigkeit kann die Reinheit des Stickstoffs gesteuert werden (bis 99,995 % bei Kleinstmengen, 99 % bei industriellen Maßstäben.)



8.3.1 Säurestärken einiger Stickstoffsauerstoffsäuren

Hyposalpetrige Säure: (HNO) _{dimer}	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \\ \text{HO} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{N}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	$pK_{s1} \ 7,21; \ pK_{s2} = 11,54$
Salpetrige Säure HNO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	$pK_s \ 3,21$
Salpetersäure HNO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{N}^+ \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$pK_s = -1,37$

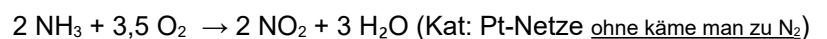
Die Anzahl der Sauerstoffatome pro N-Atom nimmt zu: $\text{HNO} < \text{HNO}_2 < \text{HNO}_3$ **siehe auch Antwort zu 6.3.1**

O ist ein –I-Substituent und sorgt für Elektronenmangel am N. Das N-Atom zieht Ladungsdichte von den OH-Gruppen ab. Die H^+ -abspaltenden OH-Gruppen werden durch diesen –I-Effekt der O-Atome immer polarer und spalten immer leichter H^+ ab. Mit steigendem O-Gehalt nimmt deshalb die Acidität stark zu. Analogen Sachverhalt (–I-Effekt des zusätzlichen O-Atoms) haben Sie wahrscheinlich auch benutzt um in der org. Chemie die Acidität der –COOH-Gruppe zu erklären – im Gegensatz zur isolierten Hydroxylgruppe: $-\text{CH}_2-\text{OH}-$.

8.3.2 OSTWALD-Verfahren

Vorbemerkung: Es ist unnötig ganze Reaktionsgleichungen auswendig zu können! Sie müssen das Schema im Kopf haben (fett Gedrucktes). Bei Bedarf kann man dann selbst vervollständigen/ richtig einrichten.

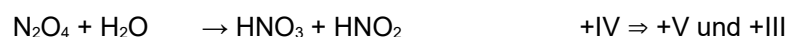
1. Katalytische Verbrennung von NH_3 (aus Haber-Bosch-Verfahren!) mit Luftsauerstoff über NO zu NO_2



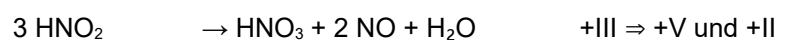
2. spontane Dimerisierung zu N_2O_4 .



3. Einleiten in H_2O : Disproportionierung



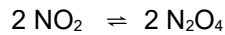
4. HNO_2 -Anteil disproportioniert weiter:



5. NO wird zu 1. rückgeführt.

Bruttogleichung für Prozess: $\text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Merke: Katalyt. Verbrennung von NH_3 !

8.3.3 Gleichgewichtsrechnung Dimerisierung NO₂

a) Mit steigender Temperatur verschiebt sich das GG nach links. Das erkennt man an den K_c -Werten, die mit steigender T kleiner werden. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs, wird bei Temperaturerhöhung die endotherme Reaktionsrichtung begünstigt. Mit anderen Worten: Die Rückreaktion von N₂O₄ zu NO₂ ist endotherm. Daraus folgt, dass die Hinreaktion, also die Dimerisierung (von links nach rechts) exotherm ist.

2b)	2 NO ₂	=	N ₂ O ₄
zu Beginn (mol/L)	0,3		0,1
im GG (mol/L)	0,3 - 2x		0,1 + x

$$0,5 = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)} = \frac{0,1 + x}{(0,3 - 2x)^2} = \frac{0,1 + x}{0,09 - 1,2x + 4x^2} \Rightarrow 0,5 \cdot (0,09 - 1,2x + 4x^2) = 0,1 + x$$

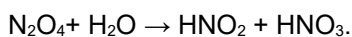
$$\Rightarrow 0,045 - 0,6x + 2x^2 = 0,1 + x \Rightarrow 2x^2 - 1,6x - 0,055 = 0 \quad \text{ODER} \quad -2x^2 + 1,6x + 0,055 = 0$$

Lösungen der quadratischen Gleichungen: $x_1 \approx 0,833 \text{ mol/L}$ (x_1 macht chemisch keinen Sinn). $x_2 \approx -0,033 \text{ mol/L}$

NO₂-GG-Konzentration: $0,3 - 2x = 0,366 \text{ mol/L NO}_2$.

N₂O₄-GG-Konzentration: $0,1 + x = 0,067 \text{ mol/L}$

c) N₂O₄ ist ein gemischtes Anhydrid mit der Oxidationszahl für N von +IV. Es disproportioniert in Wasser zur Stickstoff(III)-Säure (HNO₂, Salpetrige Säure) und zu Stickstoff(V)-Säure (HNO₃, Salpetersäure)



8.3.4 Ammoniakverbrennung (Ostwald-Verfahren)

	4 NH ₃	+	3 O ₂	→	2 N ₂	+	6 H ₂ O
zu Beginn (mol/L)	0,015		0,0160		0		0
im GG (mol/L)	0,015 - 2 · 0,0022 = 0,0106		0,0160 - 3/2 · 0,0022 = 0,0127		0,0022		0,0066

$$K_c = \frac{c^2(\text{N}_2) \cdot c^6(\text{H}_2\text{O})}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c^3(\text{O}_2)} = \frac{(0,0022 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2 \cdot (0,0066 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^6}{(0,0106 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^4 \cdot (0,0127 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^3} \approx 1,547 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

8.3.5

a) Der Einfachheit halber gehen wir von einer Anfangskonzentration an NO₂ von 1 mol/L aus. Hier hätte man auch einen anderen Wert verwenden können. Das Endergebnis, also wie viel Prozent des NO₂ sich zerlegt haben, ist vom gewählten Zahlenwert unabhängig!

	2 NO ₂	⇌	2 NO	+	O ₂
zu Beginn (mol/L)	1		0		0
im GG (mol/L)	1-2x		2x		x

Massenwirkungsgesetz: $K_c = \frac{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{c^2(\text{NO}_2)}$. Wenn man die Gleichgewichtskonzentrationen einsetzt,

resultiert also:

$$0,008 = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(1-2x)^2} \Rightarrow 0,008 = \frac{4x^3}{1-4x+4x^2} \Rightarrow 0,008 \cdot (1-4x+4x^2) = 4x^3 \Rightarrow 0,008 - 0,032x + 0,032x^2 = 4x^3$$

$$\Rightarrow 0 = 4x^3 - 0,032x^2 + 0,032x - 0,008 \Rightarrow$$

Die meisten etwas besseren wissenschaftlichen Taschenrechner können das auf Knopfdruck lösen, man muss nur wissen, wie. Für den sehr populären Casio-Rechner fx991 geht das z.B. folgendermaßen:

<http://mathebibel.de/casio-fx-991de-plus-kubische-gleichungen-loesen>

Außerdem kann man das mit Lösungsformeln berechnen (ist dann aber komplizierter). Die Formeln finden Sie zB.

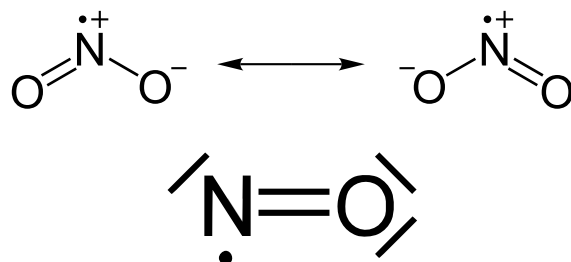
ein online-Tool finden Sie z.B. unter <http://mathebibel.de/kubische-gleichungen-online-rechner>

Die Lösung der kubischen Gleichung von oben lauten:

$$\Rightarrow 0 = 4x^3 - 0,032x^2 + 0,032x - 0,008 \Rightarrow x_1 = 0,107 \quad (x_2 = -0,0496) \text{ chemisch nicht interpretierbar}$$

im GG: $c(\text{NO}_2) = 1 - 2x = 0,786 \text{ mol/L}$ $\Rightarrow$ Es sind 78,6% der Portion noch vorhanden

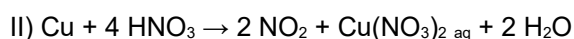
b) Die Summe der Außenelektronen beträgt bei NO $5 + 6 = 11$. Bei NO₂ resultieren $5 + 6 + 6 = 17$ Außenelektronen. Beide Moleküle besitzen also eine ungerade Anzahl an Außenelektronen, es handelt sich damit um Radikale (odd-Moleküle, *odd* = engl. für ungerade), Bei der Strukturformel von NO muss man 5 e⁻-Paare und ein Punkt unterbringen (11 Elektronen) bei der Strukturformel von NO₂ 8 e⁻-Paare und ein Punkt (17 e⁻).



Stickstoff(IV)-oxid steht mit Stickstoff(II)-oxid und Sauerstoff im Gleichgewicht. Bei 450 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante 0,008 mol/L.

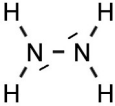
b) Wie alle Nichtmetalloxide ist auch das Stickstoffdioxid (Stickstoff(IV)-oxid, OZ = + IV) ein Säuranhydrid. Löst man es in Wasser entsteht hier ein Gemisch aus Salpetersäure (OZ = + V) und salpetriger Säure (OZ = + III). Stickstoffdioxid ist also ein gemischtes Säureanhydrid, und disproportioniert bei der Bildung der Säuren. Das Verfahren heißt Ostwaldverfahren zur Herstellung von Salpetersäure.

c) I) Unedle Metalle reagieren mit Säuren allgemein unter Wasserstoffentwicklung. Auch mit Salpetersäure würden sich neben dem gewünschten NO₂ auch größere Mengen Wasserstoff bilden.



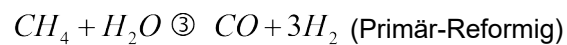
9.1.1 Struktur der Stickstoff-Wassersotff-Verbindungen

Ammoniak (Monoazan)	NH ₃	
---------------------	-----------------	--

Hydrazin (Diazan)	N_2H_4	
Stickstoffwasserstoffsäure	HN_3	

9.1.2

a) Steam-Reforming wird die Gewinnung von Wasserstoff auf Erdgas (CH_4) genannt. 90% des in Deutschland gewonnenen Wasserstoffs werden nach diesem Verfahren gewonnen und sind also fossilen Ursprungs! Der Löwenanteil des gewonnenen Wasserstoffs fließt anschließend in das Haber-Bosch-Verfahren. Die Dampfreformierung läuft im ersten Schritt nach folgenden Gleichung ab:

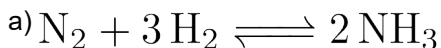


Anmerkung: Da bei dieser Gleichgewichtsreaktion nicht alles CH_4 umgesetzt wird, gibt es noch einen Sekundär-Reforming-Prozess. Gleichung ist hier nicht notwendig.

b) Das CO würde stören (Katalysatorgift) und kann genutzt werden um weiteren Wasserstoff zu gewinnen (Wassergas-Shift-Reaktion bzw. Kovertierungsreaktion): $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$

c) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $\Delta_R H < 0 \text{ kJ}$ > Reaktion ist exotherm! $\Rightarrow$ steigende Temperatur verschiebt das GG auf die Ausgangsstoffseite.

9.1.3 Gleichgewichtsbetrachtungen am Haber-Bosch-Verfahren



$$K_p = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2) \cdot p^3(H_2)}$$

b) Die Ausbeute ist dort am höchsten, wo $p(NH_3)$ am höchsten und $p(N_2)$ und $p(H_2)$ am kleinsten sind. Das heißt der Quotient (K_p) – siehe bei a) muss möglichst groß sein. $\Rightarrow$ Von den angegebenen Temperaturen, sind 300 °C für die Gleichgewichtslage am günstigsten.

c) Bei 300 °C wäre die Reaktionsgeschwindigkeit, trotz Katalysatoreinsatzes zu niedrig. In der kurzen Kontaktzeit wäre die Ausbeute an Ammoniak zu gering.

d) Die Tabelle zeigt, dass mit steigender Temperatur die K_p -Werte immer kleiner werden. D.h. mit steigender Temperatur liegt das Gleichgewicht immer stärker auf der Eduktseite. Mit dem Prinzip des kleinen Zwangs kann man schlussfolgern, dass also die Reaktion exotherm sein muss.

e) Da der Volumenanteil an NH_3 18,5% beträgt, entfallen 18,5% des Gesamtdrucks ($p_{ges} = 250 \text{ bar}$) auf NH_3 . Das sind $p(NH_3) = 46,25 \text{ bar}$. Der Rest des Drucks entfällt auf Stickstoff und Wasserstoff: $p(N_2 + H_2) = 203,75 \text{ bar}$. Auch im Gleichgewichtszustand liegen die Stoffmengen N_2 und H_2 im Verhältnis 1:3 vor, da sie in diesem Verhältnis zu Beginn gemischt wurden und im Verhältnis 1:3 reagieren ($1 N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$).

Beispiel: Es können z.B. zu Beginn 1 mol N_2 mit 3 mol H_2 gemischt worden sein. z.B. können 0,2 mol des N_2 abreagiert haben. Dann ist die Restmenge Stickstoff im GG $n(N_2) = 0,8 \text{ mol}$. Bei dieser Reaktion wurden auch $3 \cdot 0,2$

mol = 0,6 mol H_2 verbraucht. Das heißt, die Restmenge an Wasserstoff beträgt $n(H_2) = 2,4$ mol. Sie sehen: Die Restmengen Stickstoff zu Wasserstoff verhalten sich auch im Gleichgewichtszustand 1:3 (hier: 0,8 mol : 2,4 mol)!

Der Restdruck von $p(N_2+H_2) = 203,75$ bar verteilt sich im Verhältnis 1:3 auf N_2 und H_2 . Das heißt $p(N_2) = 50,9375$ bar und $p(H_2) = 152,8125$ bar.

Mit dem Massenwirkungsgesetz lässt sich nun berechnen: $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

$$K_p = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2) \cdot p^3(H_2)} = \frac{(46,25 \text{ bar})^2}{50,9375 \text{ bar} \cdot (152,8125 \text{ bar})^3} \approx 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-2}$$

Die Temperatur liegt laut Tabelle etwas über 500 °C.

f)

	N_2	+	$3 H_2$	$\rightleftharpoons 2 NH_3$	
zu Beginn (bar)	70		210	0	
im Gleichgewicht	$70 - x$		$210 - 3x$	$2x$	

$$\text{MWG (Einheit weggelassen): } 0.0000145 = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2) \cdot p^3(H_2)} = \frac{(2x)^2}{(70-x)(210-3x)^3}$$

Eingabe bei <https://www.wolframalpha.com/>: solve 0.0000145 = ((2*x)^2)/((70-x)*(210-3*x)^3)

Reelle Lösungen für x: $x_1 = 218,67$ bar und $x_2 = 22,41$ bar.

Da x_1 chemisch nicht interpretierbar ist (Drücke, z.B. $p(N_2) = 70 - x$, dürfen nicht negativ sein), ist x_2 die gesuchte Lösung: Für die Partialdrücke im Gleichgewicht gilt also:

$$p(N_2) = 70 - x \approx 47,59 \text{ bar.}$$

$$p(H_2) = 210 - 3x \approx 142,77 \text{ bar.}$$

$$p(NH_3) = 2x \approx 44,82 \text{ bar.}$$

$$\Rightarrow \text{Gesamtdruck: } p_{\text{ges}} \approx 238,18 \text{ bar}$$

$$\text{Ausbeute} = \frac{p(NH_3)}{p_{\text{gesamt}}} = \frac{44,82 \text{ bar}}{238,18 \text{ bar}} \approx 0,188 \quad (= 18,8\%)$$

f) Das Ergebnis stimmt gut mit dem Punkt auf der entsprechenden Kurve überein!

g) Mit steigendem Druck nimmt die Ammoniakausbeute zu. Dies lässt sich mit dem Prinzip des kleinsten Zwangs erklären! Steigender Druck verschiebt das GG auf die Seite, bei der weniger Gasteilchen vorliegen. Mit steigender Temperatur nimmt die Ammoniakausbeute ab, d.h. die Kurven sind alle fallend. Dies erklärt sich durch den exothermen Charakter der Gleichgewichtsreaktion. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Eduktseite.

9.1.4 Herstellung von Ammoniak im Labor

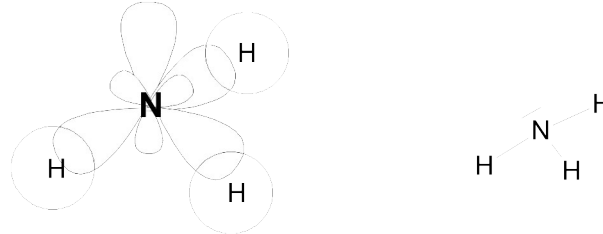
Durch Einwirken von festem NaOH auf eine gesättigte NH_4Cl -Lösung oder umgekehrt: Festes NH_4Cl + gesättigte NaOH-Lösung. In jedem Fall muss möglichst wenig Wasser vorhanden sein, weil sich das gewünschte Produkt

(NH₃) sonst darin lösen würde und nicht gasförmig entweicht bzw. nicht als Gas aufgefangen werden kann.

Reaktionsgleichung: selbst entwickeln!

9.2.1 Valenbindungsmodell von Ammoniak

Genau wie CH₄- Das Zentralatom ist sp³-hybridisiert. Drei der sp³-Hybridorbitale überlappen jeweils mit den 1s-Orbitalen des Wasserstoffs, ein sp³-Hybridorbital ist doppelt besetzt und überlappt nicht (freies Elektronenpaar):



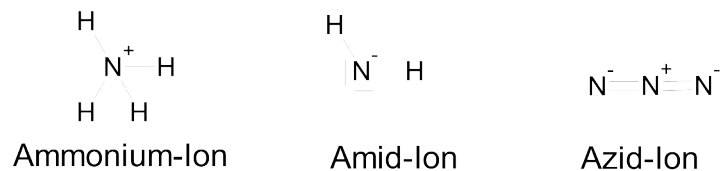
Es handelt sich um ein trigonal pyramidales Molekül!

9.2.2

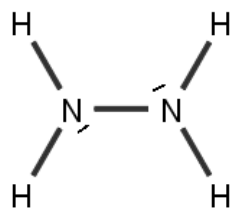
Beim Ammoniak ist die basische Eigenschaften, d.h. die Tendenz zur H⁺-Aufnahme, deutlich stärker ausgeprägt, als die saure Eigenschaft, d.h. die Tendenz zur Protonenabgabe. D.h. der pK_B-Wert muss relativ klein sein, im Vergleich zum pK_S-Wert. => pK_B(NH₃) = 4,75. pK_S(NH₃) = 23.

Bei der Protonenaufnahme durch NH₃ entstehen Ammonium-Ionen (NH₄⁺), bei der Protonenabgabe entstehen Amid-Ionen (NH₂⁻).

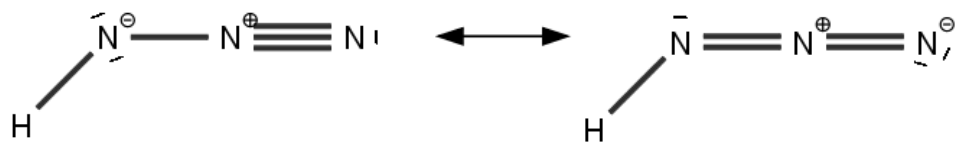
Bei der Stickstoffwasserstoffsäure (HN₃) ist die Tendenz zur Protonenabgabe deutlich höher als die Tendenz zur Protonenaufnahme. => pK_S(HN₃) = 4,6 und pK_B(HN₃) = 35. Bei der Protonenabgabe entsteht das Säurerestion der Stickstoffwasserstoffsäure, das Azid-Ion (N₃⁻).



9.2.3



Hydrazin



Stickstoffwasserstoffsäure

b) Beide Verbindungen sind aufgrund der schwachen N-N-Bindungen (geringe Bindungsenergie) instabil und hoch explosiv. Es handelt sich um endotherme Verbindungen, d.h. beim Zerfall in die Elemente wird viel Energie frei.

Mit Wasser zeigt sich jedoch entgegengesetztes Reaktionsverhalten. Hydrazin reagiert wie NH₃ basisch, Stickstoffwasserstoffsäure hingegen sauer (Reaktionsgleichungen formulieren!)

c) Alle 3 Verbindungen können mit ihresgleichen H-Brücken eingehen. Im reinen Hydrazin ist die mittlere Anzahl an H-Brücken im Idealfall 4: Zwar sind an einem Molekül 4 H-Atome und 2 freie Elektronenpaare vorhanden (also an 6 Stellen H-Brücken möglich), aber der limitierende Faktor bei der H-Brücken-Ausbildung untereinander, sind die freien Elektronenpaare (nur 2 vorhanden). Im Ammoniak ist die mittlere Anzahl an H-Brücken im Idealfall 2, auch

hier wird die Anzahl an H-Brücken durch die geringe Anzahl an freien Elektronenpaaren (nur 1) begrenzt. In der Stickstoffwasserstoffsäure ist die mittlere Anzahl an H-Brücken im Idealfall aus den gleichen Gründen auch 2, denn auch hier ist nur 1 freies Elektronenpaar vorhanden. Die Verbindung hat aber eine mehr als doppelt so hohe molare Masse wie Ammoniak und siedet deshalb bei etwas höherer Temperatur. Sdp: NH_3 (-80 °C) < HN_3 (36 °C) < N_2H_4 (114 °C)

10.1.1 Phosphorvorkommen

unbelebte Natur, d.h. mineralische Vorkommen: diverse schwerlösliche Phosphatsalze. z.B. Calciumphosphate. Typischerweise enthalten die Calciumphosphate auch Fremdionen. z.B. **Fluorapatit:** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ oder **Hydroxylapatit** $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Ein weiteres schwerlösliches Phosphat ist Aluminiumphosphat. Das entsprechenden Mineralien lautet **Wavellit** und besitzt die Formel $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$. 1- 3 der Hydroxydionen (OH^-) können auch gegen F^- getauscht sein. Allgemein kann man deshalb für Wavellit auch schreiben: $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{OH})_3$

belebte Natur. Unsere Knochen und Zähne bestehen im Wesentlichen aus Hydroxylapatit (*siehe oben*). Ein weiteres organisches Substrat ist **Guano**, das durch Einwirkung von Exkrementen (Seevögel, Pinguine, Fledermäuse) auf Kalkstein entsteht.

10.1.2

In der unbelebten Natur liegt Phosphor in Form von Phosphat vor, also in der Oxidationsstufe +V. Er muss also reduziert werden. Bei den hohen Temperaturen fällt der weiße Phosphor gasförmig an, also als P_2 . Beim Kondensieren bilden sich daraus wieder die P_4 -Moleküle ($\text{P}_4 = 2 \text{P}_2$). Als Reduktionsmittel nimmt man den billig verfügbaren Koks (Kohlenstoff, C). Bei den hohen Temperaturen des Prozesses wird er nicht zu CO_2 , sondern zu CO oxidiert wird (**Quervernetztes Wissen: Siehe Aufgabe und Antwort zu 11.3.2**)

Da C bei der Oxidation jeweils 2 Elektronen abgibt um zu CO zu werden, und pro Phosphat bei der Reduktion 5 Elektronen aufgenommen werden, lautet die ablaufende Redoxreaktion lautet also: $2 \text{Phosphat} + 5 \text{C} \rightarrow \text{P}_2 + 5 \text{CO}$

Da man von Calciumphosphat ausgeht, muss des Ca-Anteil noch chemisch gebunden werden. Dies erreicht man durch Zusatz von **Schlackebildner**, in der Regel Sand (SiO_2). **Schlacke** = Bei der Metallherstellung anfallende Begleitphasen, die nachher, wenn das hergestellte flüssige Metall erstarrt, einfach abgeklopft werden („Schlacke“ kommt von Ab-„Schlagen“.)



Erstarnte Schlacke. Q: wikicommons. A: Doc Searls

- Redoxreaktion: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5 \text{C} \rightarrow \text{P}_2 + 5 \text{CO} + 3 \text{CaO}$
- (Schlackebildung: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$) ***3** [damit CaO vollständig gebunden wird]
- Gesamtprozess: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{SiO}_2 + 5 \text{C} \rightarrow 3 \text{CaSiO}_3 + 5 \text{CO} + \text{P}_2$

10.1.3

Anfangsdruck an P_4 : 0,152 g P_4 entsprechen 0,001226844877 mol. Bei 1000 °C (1273,15 K) nehmen sie einen Druck von $p = nRT/V \approx 0,129867$ bar ein.

	P_4	=	2P_2
zu Beginn (bar)	0,129867 bar		0 bar
im GG (bar)	$0,129867 - x$		$2x$

Im GG-Zustand gilt ein Gesamtdruck von 0,2 bar $\Rightarrow 0,129867 - x + 2x = 0,2 \text{ bar} \Rightarrow x = 0,070133 \text{ bar}$.

$\Rightarrow p(\text{P}_4) = 0,129867 - x = 0,059734 \text{ bar}$ UND $p(\text{P}_2) = 0,140266 \text{ bar}$.

$$K_p = \frac{p^2(P_2)}{p(P_4)} = \frac{(0,140266 \text{ bar})^2}{0,059734 \text{ bar}} \approx 0,329 \text{ bar}$$

10.1.4 Röstreduktion an Antimon und Bismut

Rösten bezeichnet in der technischen Chemie das starke Erhitzen sulfidischer Erze (Sulfide) unter Austreibung von SO_2 . Bei den meisten Röstverfahren fallen hierbei Oxiden an. (vgl. z.B. Aufgabe und Antwort zu 11.3.1!)

Beim **Röstreduktionsverfahren** schließt sich dem Rösten noch eine Reduktion an, typischerweise mit Koks (Kohlenstoff), dem billigsten technischen Reduktionsmittel. Die sulfidischen Erze heißen im Fall von Antimon **Grauspießglanz (Antimonit, Sb_2S_3)** und im Fall des Bismuts, **Bismuthinit („Wismutglanz“, Bi_2S_3)**. Beim Rösten von Grauspießglanz entsteht Antimon (III,V)-oxid, Sb_2O_4 , beim Rösten von Bismuthinit das Bismut(III)-oxid, Bi_2O_3 .

Rösten:	$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4 + 3 \text{SO}_2$ (Merke: hier entsteht nicht Sb(III)-oxid, da der Effekt der inerten Elektronenpaares noch nicht ganz zum Tragen kommt. Statt dessen entsteht das Mischoxid (Sb-III-V-oxid) Beim schwereren Homolog Bi entsteht hingegen das Bi(III)-oxid – siehe rechts. <u>Quervernetztes Wissen:</u> siehe Antwort zu 11.4.2 und 13.1.1 und 11.3.1	$2 \text{Bi}_2\text{S}_3 + 9 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{SO}_2 + 2 \text{Bi}_2\text{O}_3$ (Merke: Es bildet sich Bi(III)-oxid, da es aufgrund des Effekt des inerten Elektronenpaares stabiler ist als Bi(V)-oxid). <u>Quervernetztes Wissen:</u> siehe Antwort zu 11.4.2 und 13.1.1
anschließende Reduktion:	$\text{Sb}_2\text{O}_4 + 4 \text{C} \rightarrow 2 \text{Sb} + 4 \text{CO}$ Ob nun C eher zu CO oder zu CO_2 oxidiert wird, hängt auch von der Temperatur ab, bei der die Reaktion durchgeführt wird, weil das Boudouard-Gleichgewicht damit gekoppelt ist (Quervernetztes Wissen: siehe Antwort zu Aufgabe 11.3.2).	$2 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{Bi}$ [auch die Bildung von CO ist zulässig]

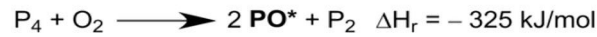
Auch andere Metalle werden analog hergestellt. Vgl. Herstellung von Blei aus Bleisulfid (Aufgabe 13.1.1)

10.2.1 Leuchten des Phosphors

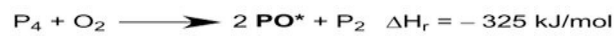
Phosphor zeigt ein sonderbares Leuchten im Dunkeln. Daher hat es seinen Namen erhalten: Phosphor = griechisch: „Das Licht tragende“. Das Leuchten ist auf die Oxidation von Phosphor mit Luftsauerstoff zurückzuführen. Es handelt sich um eine Reaktion, bei der ein Teil der Reaktionsenergie in Form von Licht abgegeben wird. Solches Leuchten bei chemischen Reaktion wird **Chemolumineszenz** genannt.

Genauer kann man sagen, dass an den Oberflächen der weißen Phosphorpartikel mit O_2 und Luftfeuchtigkeit die kurzlebigen Moleküle HPO und P_2O_2 und PO_2 entstehen. Bei der Weiterreaktion emittieren diese Moleküle sichtbares Licht.

Sie können sich also merken: Das weiße Leuchten ist auf die allmähliche, „stille“ Oxidation von P_4 mit Luftsauerstoff zurückzuführen. Das stabile Endprodukt der Oxidations-Reaktionsfolge ist: P_4O_{10} . Der Vollständigkeit halber, finden Sie hier die genauen Reaktionen. Sie müssen sie aber natürlich nicht auswendig können!



In Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit und O_2 kann es alternativ auch zu folgender Reaktionsabfolge kommen:



In kompakter Form ist der weiße Phosphor nicht so reaktiv und reagiert still mit Luftsauerstoff. „Nur“ ab 50°C oder beim entzünden mit der Flamme beginnt er zu brennen. Ganz anders ist das Verhalten in feiner zerteilten Formen. Phosphor entzündet sich so durch die exothermen Oxidation von selbst. Mit großer Hitze verbrennt P zu P_4O_{10} .

Aus Sicherheitsgründen muss Phosphor stets unter Luftabschluss aufbewahrt werden! In der Praxis lagert man ihn unter Wasser.

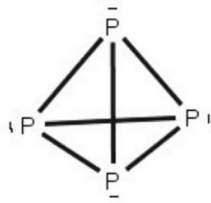
Brennenden Phosphorstücke sind kaum mit Wasser zu löschen. Das macht man sich bei Phosphorbrandbomben zu nutze. Die Brände treten tückischer Weise oft mit zeitlicher Verzögerung auf, wenn das Wasser, in dem der Phosphor fein zerteilt vorliegt, verdunstet.

10.2.2 Phosphormodifikationen

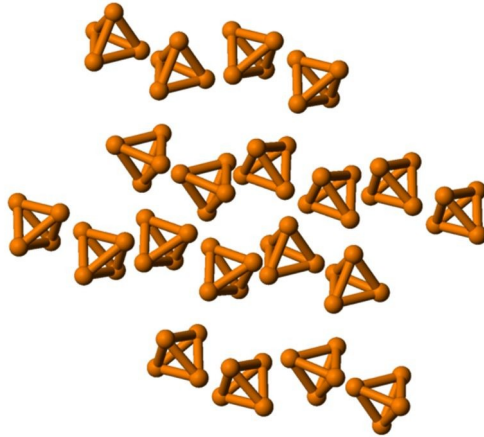
Phosphor ist ein Paradebeispiel für **Allotropie**, das Vorliegen von Elementen in verschiedenen Strukturformen innerhalb eines gegebenen Aggregatzustandes.

Der *schwarze Phosphor* ist bei Raumtemperatur die eigentlich stabile Modifikation, die anderen Modifikationen sind allerdings auf Grund der geringen Umwandlungsgeschwindigkeit (*unendlich langsam*) metastabil. Trotzdem erfolgt die technische Synthese aller Phosphormodifikationen ausgehend vom *weißen Phosphor*, weil sich die anderen Modifikationen schwer direkt herstellen lassen. Deshalb ist wohl die Struktur der weißen Modifikation wohl die prominenteste und technisch die bedeutendste.

Weißer Phosphor besteht aus P_4 -Molekülen, bei der jedes der P-Atome mit den anderen drei verknüpft ist. Es handelt sich nicht um die bei Normbedingungen thermodynamisch stabile Modifikation, auch wenn es technisch die bedeutendste ist.



Die P_4 -Einheiten sind im weißen Phosphor kristallin gepackt:

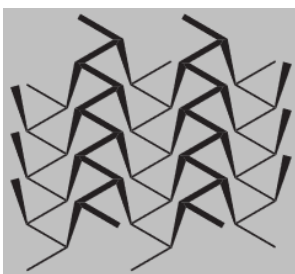


kristalliner weißer Phosphor

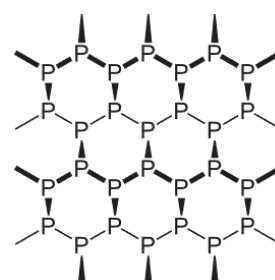
Roter Phosphor liegt zumeist nicht kristallin vor, sondern amorph, d.h. unregelmäßig. In jedem Fall handelt es sich aber um langkettige P_n -Ketten. Der Begriff „roter Phosphor“ ist eine Sammelbezeichnung für mehrere Modifikationen. Typischerweise treten diese aber gemeinsam/gemischt auf.

Schwarzer Phosphor: *siehe auch Antwort zu 10.2.3. Es lohnt sich gerade diese Struktur zu kennen, denn das führt zur Quervernetzung von Wissen (vgl. Frage 10.2.3 und deren Antwort).* Es handelt hierbei um die bei Raumtemperatur und Normdruck thermodynamisch stabile Modifikation. Sie ist aber technisch nicht bedeutend, weil bei der Phosphorherstellung stets der metastabile weiße Phosphor (P_4) entsteht. Die Umwandlung von P_4 in schwarzer Phosphor erfolgt ohne weitere Maßnahmen deshalb praktisch nicht spontan, die Umwandlung ist **unendlich** langsam.

Will man schwarzen Phosphor herstellen, so setzt man P_4 hohem Druck aus. Dadurch erfolgt die Umwandlung in **endlicher** Zeit. **Beim schwarzen Phosphor handelt sich um verknüpfte P-Sechsecke. Aufgrund der Wellung der 6er-Ringe entstehen Doppelschichten. Zwischen den Doppelschichten herrschen nur van-der-Waals-Kräfte.**



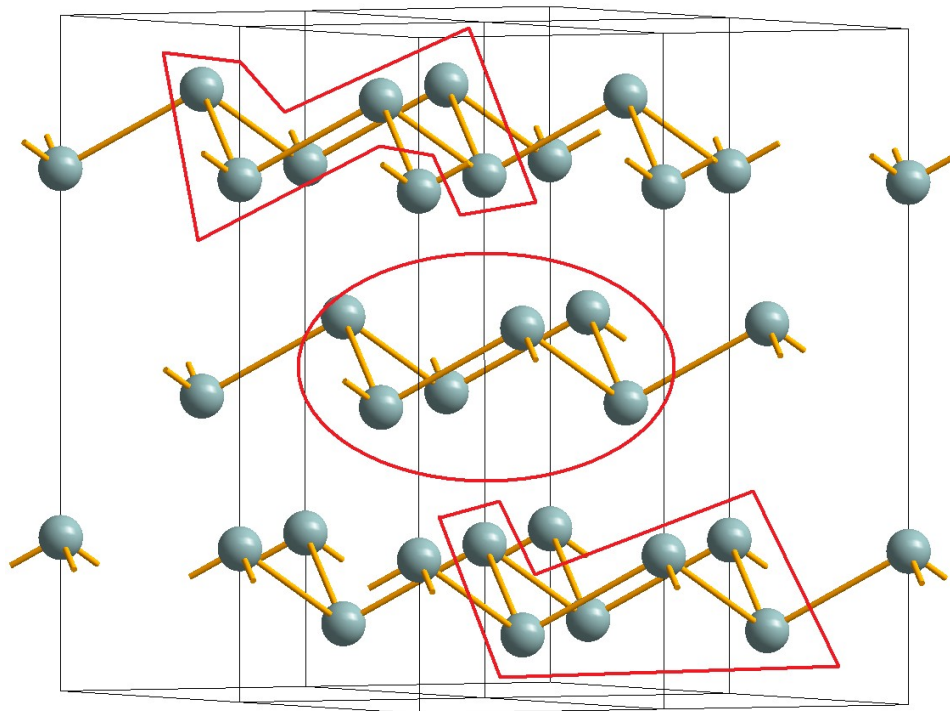
Sechsring-Doppelschichten des schwarzen Phosphors



Sicht von oben auf eine P-Doppelschicht.

10.2.3

Sowohl im schwarzen Phosphor, **grauen Arsen** als auch im **grauen Antimon** (metallischen Antimon), liegen die Atome in gewellten Sechsring-Schichten vor. Zwischen den Schichten existieren van-der-Waals-Kräfte.

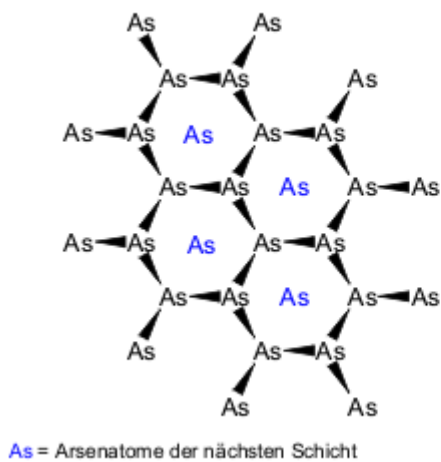


Struktur von schwarzem Phosphor, grauem Antimon, und grauem Arsen.

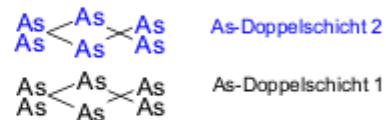
Die Atome liegen in gewellten, übereinander liegenden Sechsring-Doppelschichten vor.

In den drei dargestellten Doppelschichten, wurde jeweils ein Sechsring rot umrandet.

Sicht von oben



Sicht von der Seite



Schon bei der Darstellung in der Kristallstruktur von Arsen (Sicht von oben) ist der metallähnliche Aufbau zu sehen. Die Atome liegen in den Mulden der darunterliegenden Schicht.

Während beim Antimon oder dem dazu isotypen **schwarzen Phosphor** (siehe auch Frage + Antwort [10.2.2](#)) noch ausgesprochene Sechsring-Doppelschichten vorliegen, die untereinander noch größere Abstände besitzen, sind beim Bismut die interatomaren Abstände benachbarter Atome weitgehend angeglichen. Es liegt also damit eine Atompackung vor, die schon den dichtesten Kugelpackungen typischer Metalle gleicht.

Überblick über die atomaren Abstände in der stabilen Modifikation

	schwarzer Phosphor	graues Arsen	graues Antimon	Bismut
kürzester Abstand zwischen Atomen von zwei Doppelschichten	360 pm	312 pm	336 pm	353 pm
kürzester Abstand zwischen Atomen derselben Doppelschicht	225 pm	252 pm	291 pm	307 pm
van-der-Waals-Abstand (doppelter)	358 pm	370 pm	412 pm	414 pm

v.d.W-Radius)				
---------------	--	--	--	--

Neben der Abstandsangleichung erkennt man an der Tabelle, dass benachbarte Phosphoratom unterschiedlicher Doppelschichten noch nicht kovalent miteinander verbunden sind, denn der v.d.W-Abstand (358 pm) ist kleiner als der kürzester Abstand zwischen zwei Schichten (360 pm). Bei den schwereren Homologen wird aber in jedem Fall der van-der-Waals-Abstand unterschritten, d.h. zwischen benachbarten Atomen der unterschiedlichen Doppelschichten wirken schon kovalente Kräfte (**QUERVERNETZTES WISSEN: siehe auch Antwort zu Frage 7.1!**)

10.2.4 Arsen und Antimon als Halbmetalle

- Es gibt sowohl vom Arsen als auch vom Antimon metallische und nichtmetallische Modifikationen.

graues Arsen (**QUERVERNETZTES WISSEN** siehe auch Aufgabe 10.2.3): Metallisch glänzend, den elektrischen Strom leitend, wobei es dabei halbleitereigenschaften zeigt, d.h. steigende Leitfähigkeit mit Temperaturerhöhung.

z.B. gelbes Arsen: Aus As_4 -Einheiten aufgebaut. leitet den elektrischen Strom nicht.

graues Antimon: (**QUERVERNETZTES WISSEN** siehe auch Aufgabe 10.2.3): Deutlich metallischer als graues Arsen. mit hochglänzenden Kristallen.

weitere nichtmetallische Antimon-Modifikationen sind existent, aber unwichtig.

- Die elektrische Leitfähigkeit von grauem Antimon oder grauen Arsen ist geringer als die typischer Metalle, aber um Größenordnungen höher als die von typischen Nichtmetallen:

Material (wenn nicht anders angegeben: in der im Normzustand stabilen Modifikation)	elektrische Leitfähigkeit in Siemens/m ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	Kommentar
Silber	61000000	
Kupfer	58000000 Kein Wunder, dass daraus die Kabel sind!	
Gold	44000000	
Aluminium	37000000	
Zink	17000000	
Eisen	10000000	
Blei	5000000	Grenze zu Halbmetallen!
graues Arsen	3003000	Halbmetall
Graphit (parallel zu den Schichten)	3000000	„Zweidimensionales Metall“
graues Antimon	2500000	Halbmetall
Germanium	1,45	Halbmetall
Tellur	0,005	Halbmetall
Reinstsilicium	0,00000252	ziemlich nichtmetallisches Halbmetall
Reinstwasser	0,000005	Nichtmetall
Phosphor	0,000000001	Nichtmetall

- Sowohl Arsen als auch Antimon können atomar, kationisch und auch anionisch auftreten.

As^{3+} : Arsen-Kation, z.B. in Arsen(III)-oxid As_2O_3 .

As^{3-} : Arsenid-Anion, z.B. in Natriumarsenid Na_3As

Sb^{3+} , Sb^{5+} Antimon-Kationen, z.B. Sb_2O_3 oder Sb_2O_5

Sb^{3-} : Antimonid-Anion, z.B. Li_3Sb

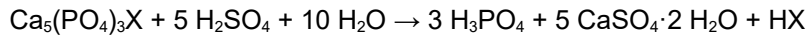
Nur bei Halbmetallen gibt es diesen Sachverhalt! Nichtmetalle, wie der zur selben Hauptgruppe gehörende Stickstoff oder Phosphor, treten atomar nur anionisch auf (N^{3-} : Nitrid-Anion, P^{3-} : Phosphid-Anion). Metalle hingegen, wie das zur selben Hauptgruppe gehörende Bismut, treten hingegen nur kationisch auf (Bi^{3+}).

10.3.3

Es gibt prinzipiell zwei Synthesewege.

Nasschemische Phosphorsäure

Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}, \text{F}$ oder Cl – vgl. **Aufgabe 10.1.1!**) wird mit Schwefelsäure oder Salpetersäure aufgeschlossen, wobei das Phosphat in Form von Phosphorsäure in Lösung geht. Verwendet man Schwefelsäure für den Aufschluss, so bildet sich schwerlösliche Calciumsulfat, in Form von Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ („Phosphorgips“):



Der Gips (Phosphorgips) wird abgetrennt (z.B. durch Filtration). Das Produkt kann durch Wasserentzug bis zu einem Massenanteil von $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85 - 90 \%$ aufkonzentriert werden. Weitere Aufkonzentrierung führt zur zunehmenden Bildung von Diphosphorsäure und Polyphosphorsäuren. Will man die nasschemische Phosphorsäure lebensmitteltechnisch nutzen, so müssen Fluorid- und oder/Arsen-Verunreinigungen entfernt werden.

Thermische Phosphorsäure

Ein qualitativ hochwertigeres Produkt, vor allem für Lebensmittelherstellung, wird durch Verbrennung von elementarem Phosphor zu Phosphor(V)-oxid (P_4O_{10}) gewonnen, das anschließend hydrolysiert wird (vgl. **Aufgabe 10.3.2!**). Zwar fällt die Phosphorsäure reiner als beim nasschemischen Verfahren an, weil viele Verunreinigungen schon bei der Phosphorherstellung entfernt wurden. Auch hier ist aber eine Entfernung unerwünschter Verunreinigungen, wie z.B. As, notwendig.

Reaktionsgleichung ausgehend von weißem Phosphor: $\text{P}_4 + 5 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

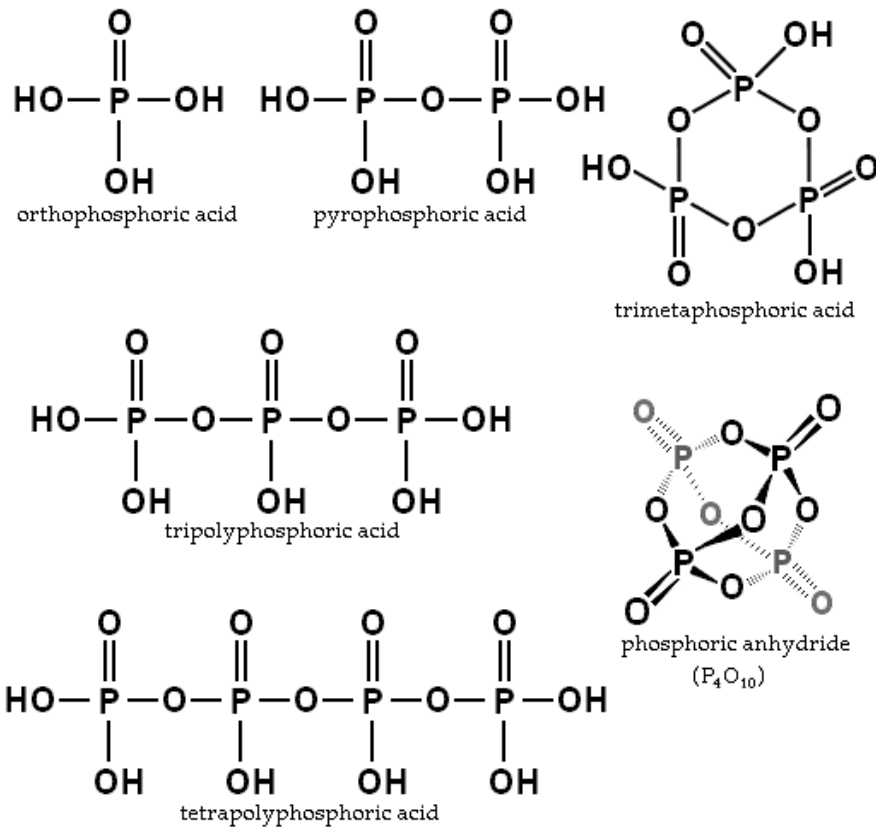
Hydrolyse: $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4$

Zusammenfassung: $\text{P}_4 + 5 \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{PO}_4$

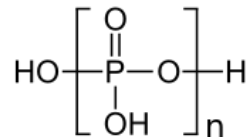
10.3.4 Ortho, meta- und Polyphosphorsäuren

Das muss man wissen: meta-Phosphorsäuren sind cyclisch geschlossen, Polyphosphorsäuren offenkettig! Man muss entsprechende Vertreter zeichnen können, wenn man den Namen bekommt. z.B. Tetrametaphosphorsäure, Diphosphorsäure, Tripolyphosphorsäure.

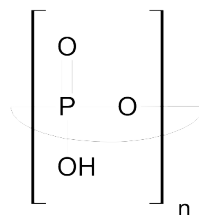
Sie entstehen bei zunehmender Aufkonzentration und Erhitzen aus der ortho-Phosphorsäure. Deshalb gibt es auch keine reine ortho-Phosphorsäure zu kaufen, denn ab einem Gehalt von 85% und höher liegen bedeutende Anteile vor. Zunächst Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) und andere niedere Vertreter mit wenigen PO_4 -Einheiten. Beim Erhitzen kommt es durch weitere Kondensationen zu Vertretern mit bis zu 10000 PO_4 -Einheiten. Das zunächst flüssige Gemisch wird zunehmend glasig und erstarrt. Das Grenzkondensationsprodukt P_4O_{10} kann durch fortgesetzte Kondensationen allerdings nicht aus H_3PO_4 erhalten werden. Es wird statt dessen durch Verbrennen von Phosphor-Modifikationen erhalten.



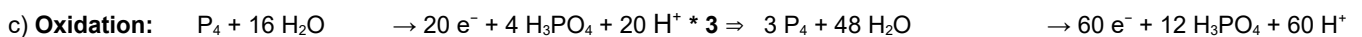
allgemeine Strukturformel der Polyphosphorsäuren:



allgemeine Strukturformel von Metaphosphorsäuren:

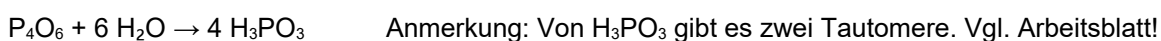


10.3.5 Oxidation von Phosphor zu Phosphorsäure



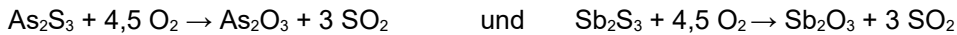
10.3.6 Hydrolyse von Phosphor(III)-oxid

Es kommt zur Hydrolyse zur Phosphor(III)-säure (Phosphonsäure bzw. Phosphorige Säure, H₃PO₃):



10.3.7 Rösten von Arsen(III)- und Antimon(III)-sulfid

Rösten ist die Umwandlung sulfidischer Erze mit Luftsauerstoff, wobei Schwefeldioxid entweicht.



Hinweis: Hier ist durch die Fragestellung vorgegeben, dass Sb(III)-oxid entstehen soll. Das ist das Produkt, wenn man wenig O₂ beim Rösten zuführt. Bei ausreichender Sauerstoff-Zufuhr entsteht Antimon(III,V)-oxid. Das wird also auch durch Rösten gewonnen, vgl. Aufgabe 10.1.4.

10.3.8 MARSH'sche Probe

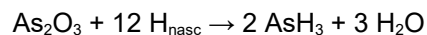
a) Nachweis von Arsen, Antimon und Germanium möglich.

Prinzip: Die As (oder Ge oder Sb) enthaltende Probe wird mit etwas Zink versetzt und Schwefelsäure dazu gegeben. Dabei entsteht **naszierender Wasserstoff**.

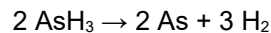
Entstehung des naszierenden Wasserstoffs: $\text{Zn} + 2 \text{H}^+_{\text{aq}} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{H}_{\text{nasc.}}$

Naszierender Wasserstoff: Wasserstoff im Augenblick seiner Entstehung. Er liegt in den ersten Sekundenbruchteilen noch atomar vor, auch nach der Vereinigung, befinden sich die anfallenden H₂-Moleküle noch in einem energetisch angeregten Zustand. Das Gemisch aus H_{atomar} und H_{2-angeregt} wird *naszierender Wasserstoff* bezeichnet. Dieser ist viel reaktionsfreudiger und ein deutlich stärkeres Reduktionsmittel als desaktiviertes H₂.

Nur mit naszierendem Wasserstoff lässt sich evtl. vorhandenes As(III)-oxid (oder Ge(III)-oxid oder Sb(III)-oxid) reduzieren:



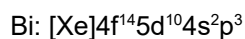
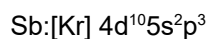
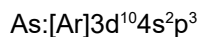
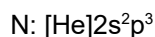
Das dann gasförmig anfallende AsH₃ wird über Glasrohre abtransportiert wird. Zusammen mit dem überschüssigen H₂ kann man die Gase entzünden. Durch Einwirkung von Hitze (z.B. Erhitzen des Glasrohrs mit den Gasen von außen oder durch Entzünden der Gase an der Luft und Hineinhalten eines Porzellanschälchens) zersetzt sich der Arsenwasserstoff thermisch und es scheidet sich auf den Glaswandungen/Porzellanwandungen ein Arsen-Spiegel ab.



Zur Unterscheidung von Ge und Sb von Sb, kann man den As-Spiegel mit ammoniakalischer H₂O₂ behandeln. Dabei löst sich nur As auf.

10.4.1

Die Elektronenkonfiguration im Grundzustand lauten



Stabile Konfigurationen, sind die mit gerade voll- oder halbbesetzte Unterschalen.

Durch Abgabe von 3 e⁻ entsteht die s²p⁰-Konfiguration, also eine voll besetzte Unterschale. OZ: +III ist stabil.

Durch Abgabe von 5 e⁻ entsteht die Konfiguration des vorangegangenen Edelgases. OZ: + V ist stabil.

Durch Aufnahme von 3 e⁻ entsteht die Konfiguration des folgenden Edelgases mit s²p⁶. OZ: - III ist stabil

10.4.2

Zu Beginn, also beim Stickstoff, ist die bevorzugte Oxidationsstufe -III.

Beispiel: NH₃. Das ist allgemein bei elektronegativen Nichtmetallen so, dass sie bevorzugt negative Oxidationsstufen auftreten (N, O, F, Cl, Br), das heißt in dieser Oxidationsstufe die stabilsten Verbindungen bilden. Nitrate und Salpetersäure, also N in der Oxidationsstufe (+V) sind starke Oxidationsmittel.

Anschließend wird die Oxidationsstufe +V und +III. bevorzugt. Mit steigender Atommasse, nimmt die Tendenz zum Vorliegen in der Oxidationsstufe (+V) ab, die Tendenz zum Vorliegen in der Oxidationsstufe (+III) zu.

Beispiel: An Luft verbrennt Phosphor ausschließlich zu Phosphor(V)-oxid, Arsen und Antimon schon zu den Element(III)-oxiden (As_2O_3 , Sb_2O_3), hier gibt es jedoch auch technisch bedeutende (V)-Oxide: As_2O_5 und Sb_2O_5 .

Beim Bismut kommt nun der **Effekt des inerten Elektronenpaares** zum tragen, und es liegt nahezu ausschließlich in Form von (+III)-Verbindungen vor-

Bismut verbrennt hingegen ausschließlich zu Bi_2O_3 , ein Bismut(V)-oxid ist nicht existent bzw. völlig instabil/unbedeutend.

Weiterer Sachverhalt, der diese Aussage unterstreicht: Phosphor(III)-oxid ist ein Reduktionsmittel und Bismut(V)-oxid ein starkes Oxidationsmittel.

Hier zeigt sich ein allgemeiner Trend im PSE, der **Effekt des inerten Elektronenpaares** genannt wird. Schreitet man ab der 3.-5. Hauptgruppe im PSE zu den schwereren Vertretern hinab, so nimmt die Bedeutung der maximalen Oxidationsstufe (entspricht Hauptgruppennummer) ab, während die um 2 erniedrigte Oxidationsstufe an Stabilität gewinnt. Beispiele:

- Die Oxidationsstufe Tl(I) ist bevorzugt gegenüber Tl(III)
- Die Oxidationsstufe Pb(II) ist stabiler als Pb(IV) (z.B. Pb^{2+} -Ionen sind stabiler, Pb^{4+} -Ionen hingegen starke Oxidationsmittel). **siehe auch Aufgabe 13.2.1. QUERVERNETZTES WISSEN**
- Bi(III) ist stabiler als Bi(V) .

Die Begründung des Effekts ist schwierig und relativistischer Art. Vereinfachend kann man begründen (nach Wikipedia, leicht verändert): Ab der 4. Periode beginnend, aber vor allem ab der 6. Periode bewegen sich die Elektronen in den inneren s-Orbitalen (z.B. 1s-AO) wegen der hohen Kernladung nahezu mit Lichtgeschwindigkeit. Das führt dazu, dass die Masse der s-Elektronen zunimmt und damit ihr mittlerer Abstand zum Kern abnimmt. Das Orbital „schrumpft“ sozusagen. Auch die s-Orbitale der höheren Schalen kontrahieren. Eine Folge daraus ist, dass die Ionisierungsenergien (die normalerweise innerhalb einer Hauptgruppe nach unten abnehmen) zunehmen. So sind etwa die Ionisierungsenergien der s-Elektronen in Thallium größer als in Aluminium. Die s-Elektronen verhalten sich also „inert“ gegen Ionisierung.

Die Beständigkeit der Oxidationsstufe (-III) nimmt vom Stickstoff zu Bismut ab, dies verdeutlicht, dass von oben nach unten der metallische Charakter zunimmt. Für die Standardpotentiale in saurer Lösung gilt:

$U^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3)$: +0,27 V (d.h. größte Tendenz als NH_3 vorzuliegen)

$U^\circ(\text{P}_4/\text{PH}_3)$: - 0,06 V;

$U^\circ(\text{As}/\text{AsH}_3)$: - 0,61 V

$U^\circ(\text{Sb}/\text{SbH}_3)$: - 0,51 V

$U^\circ(\text{Bi}/\text{BiH}_3)$ = - 0,85 V (d.h. kleinste Tendenz als BiH_3 vorzuliegen).

NH_3 ist eine stabile Verbindung, Monophosphan (kann) sich an der Luft selbst entzünden, wenn kleinere Verunreinigungen höherer Phosphane zugegen sind. Monoarsan (AsH_3) entzündet sich spontan auf jeden Fall, wenn Luft zugegen ist, Monostibian (SbH_3) zerfällt sogar dann schon ohne Anwesenheit von Luft langsam spontan in die Elemente, bei Bismutan (Bismutwasserstoff, BiH_3) der Zerfall schon wesentlich schneller verläuft.

10.4.3.

Nicht vergessen: Ammoniakmoleküle halten auch durch H-Brücken zusammen, was ihnen einen erstaunlich hohen Siedepunkt beschert. Er liegt deutlich über dem Sdp. von PH_3 . Bei diesen wirken praktisch nur van-der-Waals-Kräfte und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen permanenter Dipole

11.1.1 Radiokohlenstoffdatierung

In der Luft beträgt der ¹⁴C-Anteil am Gesamtkohlenstoffgehalt $1 \cdot 10^{-10}$ %. Die Halbwertszeit von ¹⁴C beträgt dabei $T_{1/2} = 5730$ Jahre. Der Anteil an ¹⁴C im natürlichen Isotopengemisch des Kohlenstoffs nimmt trotz des radioaktiven Zerfalls nicht kontinuierlich ab, da sich ¹⁴C durch natürliche Kernprozesse mithilfe von **kosmischer Strahlung** neu bilden kann. Der ¹⁴C-Gehalt in der Atmosphäre ist näherungsweise konstant.

Auch in lebenden Organismen (Pflanzen, Tiere), die im Stoffaustausch mit der Umwelt stehen (Aufnahmen von C-haltiger Nahrung bzw. bei Pflanzen CO₂ und Ausscheidung C-haltiger Stoffe, z.B. Harnstoff), ist der ¹⁴C-Anteil konstant.

Sobald der Organismus oder das Gewebe abstirbt, findet kein Austausch von kohlenstoffhaltigen Stoffen mit der Umwelt statt. Es können also keine ¹⁴C-haltigen Moleküle in das tote organische Material gelangen. Der im Material vorhandene ¹⁴C-Anteil an der gesamten C-Menge nimmt durch den radioaktiven Zerfall der Isotope immer weiter ab. Über die Messung des Isotopenverhältnisses ¹⁴C/¹²C (mittels Massenspektrometrie ODER Radioaktivitätsmessungen des ¹⁴C-Anteils nach Überführung in CO₂), kann also in der Archäologie geschlossen werden, aus welcher Zeit das Objekt (z.B. Holzplanken versunkener Schiffe) stammt (d.h. z.B. wann der Baum ungefähr gefällt wurde). Die Methode lässt sich bis ca. 50.000 Jahre alte Gegenstände anwenden.

Das Kleingedruckte: In Wirklichkeit wird das Verfahren durch mehrere Faktoren verkompliziert. Beispiele:

- Der C14-Anteil ist in der Atmosphäre über der Jahrhunderte nicht konstant ist. So können kosmische Ereignisse und die kosmische Strahlung die C14-Bildung und den natürlichen C14-Anteil beeinflussen.
- Fossile Brennstoffe (Erdöl) enthalten wegen der langen Lagerung im Erdinnern kein C14-Anteil mehr. Holt man diese Stoffe an die Erdoberfläche und verbrennt sie zu CO₂ (Verbrennungsmotoren, seit Beginn der Industrialisierung), so wird der natürliche C14-Anteil künstlich verringert.
- Auch wenn z.B. der Baum noch lebt, kann sein innerstes Kernholz u.U. nicht mehr am Stoffaustausch mit der Umwelt teilnehmen (ist also quasi tot). Dort beginnt der C14-Anteil zu sinken, obwohl sich der Baum noch bester Gesundheit erfreut. Da Bäume viele hunderte bis deutlich mehr als tausend Jahre alt werden können, ist dies für die Altersbestimmung relevant.

11.2.1 Vielfalt organischer Verbindungen

Kohlenstoff bildet stabile Atombindungen mit seinesgleichen, was sich in der hohen Bindungsenergie der C-C-Einfachbindung (348 kJ/mol) zeigt. Zusammen mit dem Sachverhalt, dass es 4-bändig ist, da im 4 Elektronen für den Edelgaszustand fehlen, folgt daraus die Tendenzen zur Kettenbildung (...C-C-C-C-...), die darüber hinaus auch beliebig verzweigt sein können. Dies ist für die Erklärung der großen Vielfalt jedoch nicht hinreichend, denn auch andere Elemente neigen in geringerem Maß zur Kettenbildung, z.B. Schwefel (S-S: 226 kJ/mol). Schwefel ist allerdings nur 2-bändig und kann deshalb keine verzweigten Ketten bilden.

Es kommt hinzu, dass C als Element der 2. Periode auch Doppel- und Dreifachbindungen zu seinesgleichen mit hohen Bindungsenergien (C=C: 614 kJ/mol, C≡C: 839 kJ/mol) eingehen kann, das können andere kettenbildende Elemente (z.B. S) nicht (S=S: 425 kJ/mol).

Weiterhin bildet C stabile Einfachbindungen zu H, O, N, S, Cl, F und vielen anderen Elementen. zum Vergleich: C-H: Auch stabile Mehrfachbindungen zu vielen Elementen sind möglich.

Die Bindungswinkel (sp^2 : 120°, sp^3 : 109°) sind geometrisch gut geeignet zur Bildung von cyclischen Strukturen und Käfigen, was die Strukturvielfalt deutlich vergrößert.

11.2.2 Beispiele für Oxidationsstufen von Kohlenstoffatomen

Das bekommen Sie selbst hin: Denken Sie an die Kohlenstoffoxide, Methan, Ersetzen Sie H-Atome im Methan z.B. zunehmen durch andere Funktionen.

11.3.1 pK_S-Wert von Kohlensäure

pH ≈ 3,32. ⇒ $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 0,0004786$ mol/L

a)	CO ₂ ·H ₂ O	+	H ₂ O	→	HCO ₃ ⁻	+	H ₃ O ⁺
zu Beginn (mol/L)	0,5		-		0		ca. 0
im GG (mol/L)	0,5 - 0,0004786 = 0,4995214		-		0,0004786 mol/L		0,0004786

$$K_s = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})} \approx \frac{(0,0004786 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2}{0,4995214 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 4,5855 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$pK_s \approx 6,34$$

b)	H ₂ CO ₃	+	H ₂ O	→	HCO ₃ ⁻	+	H ₃ O ⁺
zu Beginn (mol/L)	0,2% von 0,5 => 0,001		-		0		0
im GG (mol/L)	0,001 - 0,0004786 = 0,0005214				0,0004786		0,0004786

$$K_s = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})} \approx \frac{(0,0004786 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2}{0,0005214 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 4,3931 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$pK_s \approx 3,35$$

Man erkennt also, dass die Kohlensäure eigentlich eine mittelstarke Säure ist. Nur liegt eben ein sehr geringer Anteil des im Wasser gelösten CO₂ in Form von H₂CO₃ vor („chemisch gelöstes CO₂“). Der allergrößte Teil des im Wasser gelösten CO₂ ist „physikalisch gelöstes“ CO_{2(aq)}. Zählt man dieses CO_{2(aq)} auch als Kohlensäure, so resultiert ein höherer pK_s-Wert.. So gerechnet ist "Kohlensäure" dann nur noch eine schwache Säure.

11.3.2 Boudouard-Gleichgewicht



Merke: In heterogener Phase vorkommende Stoffe (hier: Feststoffe) des Gleichgewichts werden bei Massenwirkungsgesetzen weggelassen!

b) Da mit steigender Temperatur der CO-Anteil steigt, muss nach dem *Prinzip des kleinsten Zwangs* die Reaktion von links nach rechts endotherm sein. $\Delta_R H > 0$ kJ/mol (konkret: $\Delta_R H = +172,5$ kJ/mol). **Konsequenz aus dem BOUDOUARD-Gleichgewicht: Bei hohen Temperaturen wird das Reduktionsmittel C (Koks), zu CO oxidiert, und nicht zu CO₂. (QUERVERNETZTES WISSEN: siehe Antwort zu Aufgabe 11.1.2.)**

c) Katalysatoren greifen in die Energie- und Stoff**bilanz** prinzipiell nicht ein, da sie ja nach der Reaktion unverändert vorliegen. Also beeinflussen sie die Gleichgewichtslage nicht. Sie sorgen nur für schnellere Gleichgewichtseinstellung.

11.3.3. Herstellung und Vernichtung von Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffmonoxid ist das Säureanhydrid von Ameisensäure: $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOOH}$. Es kann deshalb durch Erwärmen von Ameisensäure mit wasserentziehender konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$

Reste an CO können durch Entzünden vernichtet werden, wobei das CO hier zu CO₂ verbrennt.

12.1.1 Herstellung Roh- und Reinsilicium

Allgemein: Die Herstellung erfolgt ausgehend von SiO₂ (Quarzsand) durch Reduktion mit Labor- oder industriell üblichen Reduktionsmitteln.

Übliche Reduktionsmittel im Labormaßstab: Al ($\rightarrow$ aluminothermisches Verfahren), Mg

Übliche Reduktionsmittel im industriellen Maßstab: Koks (Reduktion unter elektrisch erzeugten Hochspannungstemperaturen: Lichtbogenofen)

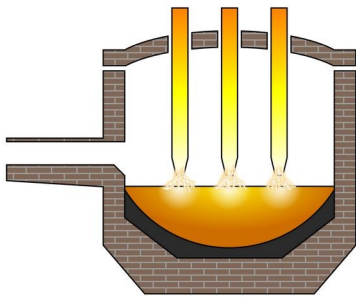
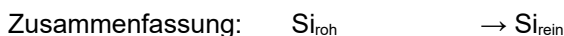


Abb. eines Lichtbogenofens: Die hohe Temperatur wird durch Hochspannung erzeugt, das mithilfe von Elektroden durch die Schmelze geleitet wird.

www.wikipedia.de

Die Reaktionsgleichungen bekommen Sie selbst hin.

Die Aufreinigung zu 99%-Silicium, dem Ausgangsstoff für die anschließende Hocheinigung, erfolgt durch die geschickte Nutzung von Aggregatzuständen: Das Roh-Si wird mit HCl in bei 350 °C abdestillierbares Trichlorsilan überführt. An 1000°C heißen Stäben wird an einem anderen Ort die Produkte wieder in die Ausgangsstoffe zerlegt (Umkehrung der Reaktion).



Es handelt sich also um eine Reinigung über eine Gastransport-Reaktion. Das Reinsilicium kann nun so für die Photovoltaik-Zellen eingesetzt werden (**Solarsilicium**)

12.2.1 SiO₂ und CO₂-Vergleich

Zwar ist die klassische Doppelbindungsregel (siehe Antwort zu 6.2.1) hauptsächlich für Bindungen zwischen gleichen Atomen (C=C, O=O etc.) formuliert worden. Aber auch bei unterschiedlichen Bindungspartnern gelten dieselben Argumente: Beide Bindungspartner sind zu groß, um untereinander stabile pi-Bindungen auszubilden. Bei den Elementen ab der 3. Periode sind die Doppelbindungen energetisch tendenziell weniger günstig, statt dessen bilden sich lieber Einfachbindungen aus. Dafür dann aber mehrere Einfachbindungen, so dass kettenförmige oder polymere Strukturen resultieren.

12.2.2 Silane, Silanole, Silicone

Silane sind wie Alkane gebaut, nur eben Silicium statt Kohlenstoff.

Monosilan: SiH₄

Disilan: H₃Si-SiH₃

Silanole sind wie Alkohole gebaut, nur eben Silicium statt Kohlenstoff. Sie besitzen x = 1- 4 OH-Gruppen und 4 - x organische Reste am Si-Atom.

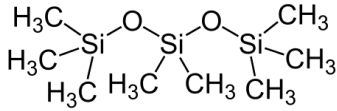
Silanole: R₃Si-OH (z.B. Triphenylsilanol)

Silandiole: R₂Si(OH)₂ (z.B. Dimethylsilandiol)

Silantriole: RSi(OH)₃. (z.B. Methylsilantriol)

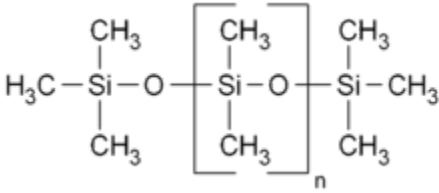
ortho-Kieselsäure: Si(OH)₄ bzw. H₄SiO₄

Die kürzeren Polyethern entsprechenden Kondensationsprodukte mehrfunktioneller Silanole werden Siloxane genannt.



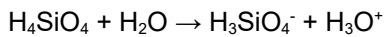
Beispiel: Octamethyltrisiloxan (man muss die Namen nicht kennen)

Silicone sind hochmolekulare (polymere) Siloxane. Beispiel.



Siloxane und Silicone enthalten also Si-O-Si-Gruppen und Si-C-Bindungen.

12.3.1 Säurestärke der Kieselsäure



$$\Rightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = 10^{-6,1} \text{ mol/L}$$

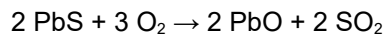
$$\text{mit } c(\text{H}_4\text{SiO}_4) = c_0(\text{H}_4\text{SiO}_4) - c(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = 0,003 \text{ mol/L} - 10^{-6,1} \text{ mol/L}$$

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}{c(\text{H}_4\text{SiO}_4)} = \frac{10^{-6,1} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 10^{-6,1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,003 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 10^{-6,1} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 2,104 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \Rightarrow \text{p}K_s = -\lg K_s \approx 9,68 \quad (\text{wikipedia: } \text{p}K_s \approx 9,5)$$

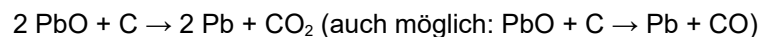
13.1.1 Röstreduktion an Blei

Quervernetztes Wissen: siehe auch Antworten zu 11.1.1.

Sie müssen sich einprägen. „**Rösten**“ bezeichnet das Austreiben von SO_2 aus Sulfiden. Durch die obligatorische Anwesenheit von Luftsauerstoff (damit SO_2 entstehen kann), entstehen dabei Metalloxide (außer bei relativ edlen Metallen wie Cu oder Hg).



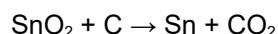
Anschließend werden beim Röstreduktionsverfahren in einem zweiten Schritt die Metalloxide mit dem billigsten technischen Reduktionsmittel – dem Koks – reduziert:



Auch Antimon und Bismut werden über Röstreduktionsverfahren aus den entsprechenden sulfidischen Erzen hergestellt (vgl. Aufgabe 11.1.1)! QUERVERNETZTES WISSEN

13.1.2. Herstellung von Zinn aus Kassiterit

Der Stoff mit der höchsten Recyclingquote überhaupt ist Weißblech, aus dem gewöhnliche Getränkedosen und andere Lebensmitteldosen hergestellt sind. Da naturgemäß das Recycling niemals des gesamten Bedarf abdecken kann, muss es auch aus Kassiterit gewonnen werden. Die Herstellung erfolgt wie so oft, durch Reduktion mit dem billigsten technischen Reduktionsmittel, dem Koks:



Während das CO_2 gasförmig entweicht, kann das niedrigschmelzende Zinn (Smp: 230°C) von den hochschmelzenden Stoffen und Verunreinigungen (Smp(SnO_2) = 1630°C , Sublimation(C): $> 3500^\circ\text{C}$) gut als Flüssigkeit abgetrennt werden.

13.2.1 Oxidationsstufe von Zinn und Blei

Schlagwort: Effekt des inerten Elektronenpaars.

siehe auch Antwort zu 11.4.2 QUERVERNETZTES WISSEN

Sn^{2+} hat die Neigung in Sn^{4+} überzugehen. Es ist damit ein relativ starkes Reduktionsmittel. Sn^{4+} ist umgekehrt ein nur schwaches Oxidationsmittel.

Pb^{2+} hat hingegen keine ausgeprägte Neigung in Pb^{4+} überzugehen. Hier ist die Oxidationsstufe Pb^{2+} viel stabiler, Pb^{2+} ist nur ein schwaches Reduktionsmittel, Pb^{4+} dafür jedoch ein starkes Oxidationsmittel.

Merke: Je größer das Standardpotential, desto stärker ist das im Redoxsystem enthaltene Oxidationsmittel.

D.h. $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ besitzt $E_0 = +0,154 \text{ V}$ und $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+} = +1,8 \text{ V}$.

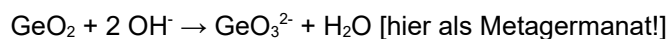
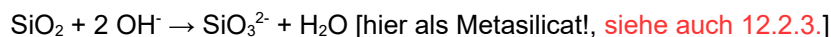
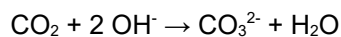
13.2.2 Beispiele für Zunahme des Metallcharakters

Siehe auch 13.3.1: Man kann auch an den Modifikationen der gediegenen Stoffe den Übergang zum Metall gut nachvollziehen. Hier also nur Argumente, die sich nicht auf die Modifikationen beziehen:

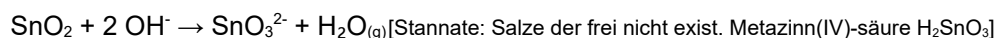
Oxidationszahlen: Kohlenstoff, Silicium und Germanium bildet keine stabilen positiven Ionen (X^{4+} oder X^{2+}), nehmen aber gerne Elektronen auf (Carbide, Silicide, Germanide – in dieser Richtung abnehmende Elektronenaufnahmetendenz!). Von den unteren Elementen (Sn, Pb) gibt es in wässrigen Lösungen stabile positive Ionen.

Jeweils stabilste Halogenverbindungen: CCl_4 , SiCl_4 sind Gase und keine Ionenverbindungen (Salze). Auch Germaniumtetrachlorid und auch noch Zinn(IV)-chlorid ist molekular gebaut und flüssig. Das stabilste Zinnchlorid ist allerdings SnCl_2 und dabei handelt es sich schon um einen salzartigen Feststoff. Noch höheren Schmelz- und Siedepunkt hat GeCl_2 und PbCl_2 . Man erkennt: Aus einer typischen Nichtmetall-Nichtmetallverbindung wird von oben nach unten eine typische Metall-Nichtmetallverbindung (Salz).

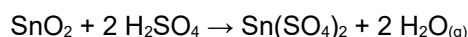
Saurer Charakter der Oxide: CO_2 , SiO_2 und GeO_2 sind Nichtmetalloxide. Leitet man sie in Wasser, so entstehen Säuren (Kohlensäure, Kieselsäure, Germansäure). Auch mit Laugen reagieren die Nichtmetalloxide als Säure und bilden Carbonate bzw. Silicate bzw. Germanate:



Zinn(IV)-oxid ist schon deutlich amphoter. Schmilzt man SnO_2 mit NaOH , so entsteht, das zu Germanaten, Silicaten, Carbonaten analoge Stannat(IV):



Man kann aber SnO_2 auch mit Säuren umsetzen, wobei es dann basisch reagiert, also wie ein Metalloxid. Beispiel:



13.2.3 Modifikationen der 4. Hauptgruppe – Trend vom Nichtmetall zum Metall

Kohlenstoff: Bekanntlich sind die wichtigsten Modifikationen das Graphit (bei Normbedingung stabile Modifikation) und der Diamant (bei Normbedingungen metastabil, Koordinationszahl CN = 4).

α -Silicium: Diamantstruktur (Halbleiter)

α -Germanium: Diamantstruktur (Halbleiter)

α -Zinn: Diamantstruktur (graues Zinn, Eigenhalbleiter)

β -Zinn: höhere CN = 6, siehe AB!, metallisches Zinn

Blei: typische Metallstruktur, kubisch-dichteste Kugelpackung

13.2.4 Oxidationsstufen der Elemente der 4. HG

Beim Kohlenstoff gibt es keine Präferenz in der Oxidationsstufe. Es gibt zu allen (OZ = -IV bis +IV) wichtige und prominente Beispiele.

OZ: -IV: CH₄ oder Carbide (Methanide) OZ: - III: Ethan (Glykol): H₃C-CH₃ OZ: -II: Ethylen: H₂C=CH₂

OZ: -I: Acetylen HC≡CH OZ: 0: alle C-Modifik., Formaldehyd OZ: +I: Acetaldehyd

OZ: + II: Kohlenstoffmonoxid OZ: + III: Essigsäure, Carboxylgruppe OZ: + IV: Tetrachlormethan, CO₂

SiO₂: +IV

Ge: +IV

Sn:

13.3.1.

Gestrichen, da Inhalte auf Arbeitsblatt.

13.3.2 Nutzung von Zinn

* Herstellung von Lötzinn, zum Verlöten von Bauteilen. Hierbei wird der niedrige Schmelzpunkt von Zinn ausgenutzt, der bei 232 °C liegt.

* Weißblech, aus dem große Teile der Lebensmitteldosen oder Spraydosen hergestellt sind. Es handelt sich um dünnes Stahlblech, das elektrolytisch mit einer nur wenige Mikrometer dicke Zinnschicht umhüllt ist. So wird der Stahl vor Korrosion geschützt. Dass das Weißblech der Dosen eine Zinn-Oberfläche besitzt, kann man sich leicht einprägen, wenn man an das englische Wort für Dose denkt: „*tin*“ (steht auch für Zinn). Die hauchdünne Zinnschicht wird heutzutage elektrolytisch aufgetragen (galvanische Verzinnung).

ACHTUNG: Nur selten handelt es sich wirklich um Zinn, wenn der Laie von „*Zinnfolie (Stanniol)*“ oder Zinnfiguren spricht. Vor der Verwendung von Aluminium wurden viele Lebensmittel (z.B. Schokolade) in Zinnfolie (Stanniolfolie) eingepackt. Grund: Man kann Sn zu sehr dünnen Folien auswalzen. Diese sind jedoch deutlich brüchiger als die mittlerweile verwendeten Alufolie. Trotz hoher Stromkosten, ist die Herstellung von Aluminium deutlich günstiger als die von Zinn. Mit anderen Worten: Stanniol wird als Verpackungsmaterial mit ganz wenigen Ausnahmen gar nicht mehr genutzt, obwohl sich der Begriff „Stanniol“ für dünne Metallfolie gehalten hat. Die einzige nennenswerte Verwendung von echtem Stanniol (als Sn-Folie) im Alltag, ist das Lametta von Weihnachtsbäumen (<https://de.wikipedia.org/wiki/Stanniol>).

Auch die bekannten Zinnsoldaten, sind häufig nicht aus Sn, sondern aus Stahl. Früher wurde Zinn viel häufiger für Metallgegenstände verwendet, weil es einen so niedrigen Schmelzpunkt hat und relativ ungiftig ist. Man konnte es über dem Feuer schmelzen, dann in eine Form gießen und erstarren lassen: Zinnsoldaten, Zinnteller, Zinnbesteck, Zinnknöpfe,

13.3.3

Das Standardpotential lautet $U^\circ(\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}) = -0,13 \text{ V}$

Me/Me^{x+}-Redoxpaare mit negativem Standardpotential werden unter Standardbedingungen durch H₃O⁺ aufoxidiert, denn das Redoxpaar besitzt $U^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$. Merke: Je größer das Standardpotential, desto größer ist das im Paar enthaltene Oxidationsmittel. Pb²⁺ ist ein schwächeres Oxidationsmittel als H⁺ (hier: H⁺). H⁺ kann deshalb Pb Elektronen entreißen. Das dabei entstehende Pb²⁺ hat keine so große Affinität zu den Elektronen, wie das H⁺ zu den Elektronen besitzt. Pb gibt deshalb seine Elektronen zugunsten von H⁺ ab.

Oxidation: Pb → Pb²⁺ + 2 e⁻

Reduktion: 2 H⁺ + 2 e⁻ → H₂

Redox-Rkt: Pb + 2 H⁺ → H₂ + Pb²⁺

13.3.4 Bleiakku

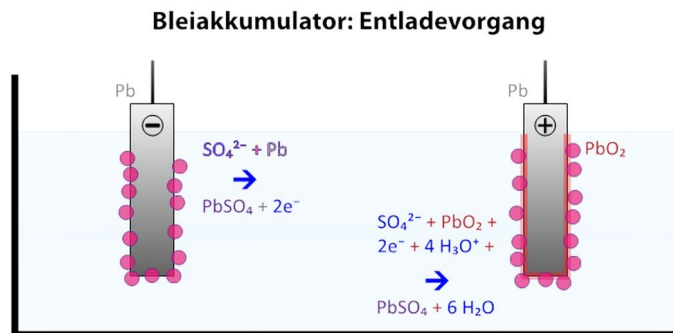
Beide Elektroden bestehen aus Blei die in eine relativ konzentrierte Schwefelsäure tauchen. Sie sind mit schwerlöslichem Bleisulfat (PbSO_4) überzogen. Im aufgeladenen Zustand findet sich am Pluspol an der Elektrode zusätzlich auch Pb(IV) in Form von PbO_2 (siehe Abb. unten!)

Bei der Entladung, d.h. wenn der Akku gerade einen Verbraucher mit Strom versorgt, kommt es zur **Komproportionierung von Pb(0) und Pb(IV) zu Pb(II)** . An beiden Elektroden entsteht PbSO_4 .

Minuspol: $\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ oder mit Gegenionen: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

Pluspol: $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$ oder mit Gegenionen: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Zusammenfassung für den Endladungsvorgang: $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$



Quelle: wikicommons. Autor: Fleshgrinder

Bei der Aufladung laufen genau die Teilreaktionen in die entgegengesetzte Richtung ab! Es kommt zur Disproportionierung von Pb(II) zu Pb und Pb(IV) .

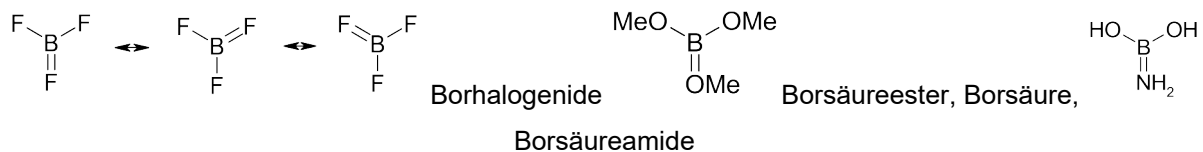
14.2.1

gestrichen

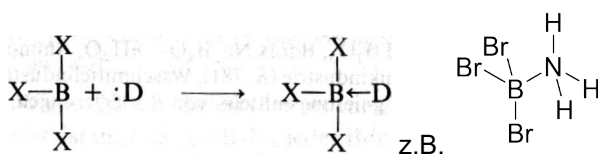
14.2.2. Beispiele und Erklärung der Lewis-Acidität von Bor

Die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^1$ des Bors zeigt, dass nur die drei Elektronen der zweiten Schale für die Ausbildung von kovalenten Bindungen zur Verfügung stehen. Dieser Elektronenmangel wird durch Ausbildung von Mehrzentrenbindungen, insbesondere einer Dreizentrenbindung, und Elektronenakzeptorverhalten (Lewis-Acidität) kompensiert. Beispiele für Elektronenakzeptorverhalten:

a) π -Rückbindung: Mit Liganden welche freie Elektronenpaare haben, ist π -Rückbindung möglich. Beispiele:



b) Adduktbildung mit Donormolekülen (Lewis-Basen)



15.1.1

Das Standardpotential von Al/Al^{3+} ist mit $U^\circ(\text{Al}/\text{Al}^{3+}) = -1,66\text{ V}$ deutlich kleiner als das von H_2/H^+ ($U^\circ = 0,0\text{ V}$) bzw. H_2/OH^- ($U^\circ = -0,82\text{ V}$). An der Kathode findet immer die Teilgleichung mit dem höchsten Potential statt, da so die Zersetzungsspannung der Elektrolyse am geringsten ist. Mit anderen Worten: Statt Al würde sich an der Kathode H_2 abscheiden. Dies gilt sinngemäß auch für alle anderen Metalle, die über Schmelzflusselektrolyse gewonnen

werden: Mg, Ca, K etc. Dass die Al in H₂O nicht unter Wasserrstoffentwicklung löst, liegt nur an der sich an der Luft sofort ausbildenden Al₂O₃-Schutzschicht.

15.1.2 Schmelzflusselektrolyse von Aluminium

Zum Aluminiumoxid wird bei der Schmelzflusselektrolyse auch ein **Zuschlag von Kryolith (= Natriumhexafluoridoaluminat(III))** zugegeben, um den Schmelzpunkt zu senken. Die Schmelze enthält Al³⁺ und O²⁻. An der Kathode entsteht Aluminium, an der Anode Sauerstoff, der allerdings mit dem Anodenmaterial (Koks) unter den heißen Reaktionsbedingungen sofort zu Kohlenstoffmonoxid und/oder Kohlenstoffdioxid reagiert.

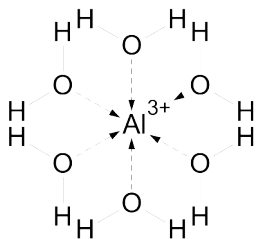
15.2.1 Oxidationsstufen von den Elementen der 3. HG

Auch in der 3. HG zeigt sich der **Effekt des inerten Elektronenpaares**. **Quervernetztes Wissen! Vgl. Fragen 11.4.2 und 13.2.1:** Das schwere Homolog Thallium neigt nicht zur Abgabe seiner 6s-Elektronen. Die Ionisierungsenergie zur Abgabe ist sehr hoch.

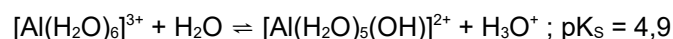
- Bor existiert als Halbmetall auch in negativen Oxidationsstufe, auch wenn keine hiervor keine bedeutenden Verbindungen existieren. Bsp: Magesiumborid MgB₂: Wie Sie erkennen ist die Oxidationsstufe nicht -V wie man aufgrund der Stellung im PSE erwarten würde (Erreichen des Edelgaszustandes). Das kommt daher, dass nicht isolierte Bor-Anionen vorkommen, sondern negativ geladene karamische Bor-Netzwerke
- Die wichtigste OZ von Al, Ga und In ist wie erwartbar +III mit zahlreichen Beispielen: AlCl₃, Al₂O₃, GaCl₃, InCl₃ (**Quervernetztes Wissen: vgl. Aufgabe 15.1.4**)
- Die wichtigste OZ von Tl ist +I. Die +III-Verbindungen sind instabil. (**Quervernetztes Wissen: vgl. Aufgabe 15.1.4**)

15.3.1

Aluminiumionen umgeben sich, wie andere Kationen auch, mit einer Hydrathülle. Al³⁺ liegt also in wässriger Lösung als Aquakomplex vor. (Al³⁺_{aq} = [Al(H₂O)₆]³⁺). Beide Elektronen der bindenden Elektronenpaare ("Komplexbindung") stammen jeweils von den Wassermolekülen. Es handelt sich demnach um eine **koordinative Bindung (dative Bindungen)**.



Das Al³⁺-Ion kann wegen seiner hohen Eigenladung gepaart mit dem kleinen Kationenradius die dativen Bindungen stark polarisieren: Es zieht die bindenden Elektronenpaare stark zu sich. Die Sauerstoffatome kompensieren den daraus resultierenden Ladungsmangel ihrerseits, in dem sie weitere Ladungsdichte von der Elektronenpaarbindung zu den H-Atomen zu sich ziehen. Die Bindungen zu den H-Atomen sind dadurch zusätzlich noch polarer als sie es aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen O und H ohnehin schon sind. Infolgedessen spaltet sich das H-Atom leicht als H⁺ ab. Der Aquakomplex reagiert damit. Der saure Charakter beruht also auf den negativen induktiven Effekt des Al³⁺ ((-)-I-Effekt):



Statt von einer **Protonendonatoreigenschaft** des Al(H₂O)₆³⁺ auszugehen, also von einer **BRÖNSTED-Säure**, kann man den gleichen Sachverhalt auch als **Elektronenpaarakzeptoreigenschaft** von Al³⁺ auffassen. Al³⁺ ist demnach auch eine **LEWIS-Säure** und reagiert beim Lösevorgang in Wasser deshalb sauer: Al³⁺ + 6 H₂O → [Al(H₂O)₅(OH)]²⁺ + H⁺_{aq}

Nicht nur Al³⁺, sondern auch anderen Aquakomplexen von hoch geladenen und kleinen Metallkationen reagieren sauer. z.B. Hexaaquaeisen(III)-Komplex: [Fe(H₂O)₆]³⁺ : pK_s = 2,2

Aufgrund der geringeren Kationenladung ist der Fe^{2+} -Aquakomplex eine schwächere Säure als der Fe^{3+} -Aquakomplex.

Andere Aquakomplexe höher geladener Metallionen reagieren kaum sauer, weil das Metallkation zu groß ist.

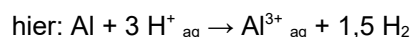
Sizes of atoms and their ions in pm

Group 1	Group 2	Group 13	Group 16	Group 17
Li^+  90 Li 134	Be^{2+}  59 Be 90	B^{3+}  41 B 82	O  73 O^{2-} 126	F  71 F^- 119
Na^+  116 Na 154	Mg^{2+}  86 Mg 130	Al^{3+}  68 Al 118	S  102 S^{2-} 170	Cl  99 Cl^- 167
K^+  152 K 196	Ca^{2+}  114 Ca 174	Ga^{3+}  76 Ga 126	Se  116 Se^{2-} 184	Br  114 Br^- 182
Rb^+  166 Rb 211	Sr^{2+}  132 Sr 192	In^{3+}  94 In 144	Te  135 Te^{2-} 207	I  133 I^- 206

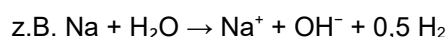
15.3.2 Lösen von als in Säuren und Basen

MERKE: Metalle lösen sich in Säuren (H^+) unter H_2 -Entwicklung. Wenn das Metall unedel ist, reicht hierfür auch die H^+ -Konzentration von neutralem H_2O ! Auch in Laugen lösen sich die Metalle unter H_2 -Entwicklung. Voraussetzung ist natürlich, dass sich keine schützende unlösliche Hydroxid-Schicht auf der Oberfläche entsteht, die den weiteren Angriff verhindert.

Aluminium ist ein Unedelmetall, mit einem negativen Standardpotential. Solche Elemente lösen sich, sofern keine Oxidschicht oder eine passivierende Schutzschicht vorhanden ist, in 1-molarer nicht-oxidierender Säure auf.



Bei besonders unedlen Metallen (z.B. Alkalimetallen), reicht schon die H^+ -Konzentration von neutralem Wasser:



Auch in alkalischen Lösungen lösen sich unedle Metalle auch auf. Vielfach bilden sich hierbei auch Hydroxidkomplexe, die den Lösevorgang unterstützen.



Al löst sich unter H_2 -Entwicklung. Zwar ist $\text{Al}(\text{OH})_3$

unlöslich, aber mit weiterem

Hinweis: Ich kann nicht erwarten, dass Sie für alle Komplexe die Ligandenzahlen (hier: 4) auswendig können. Formuliert man die passende Reaktionsgleichung mit einer anderen häufigen und plausiblen Ligandenzahl (z.B. 6), wird das auch als richtig akzeptiert, sofern keine weiteren Fehler enthalten sind. Für viele Komplexe gilt ja aber auch die 18-Elektronen-Regel, mit der man, wenn man weiß, dass sie gültig ist, auf die Ligandenzahl schließen kann.

b) In oxidierenden Säuren lösen sich einige unedle Metalle nicht, wenn sie eine schützende, feste Oxidschicht, die in der Lage ist, den weitergehenden Säureangriff zu verhindern, ausbilden. Dazu ist nicht jede Oxidschicht in der Lage. Solche schützenden Oxidschichten finden sich bei z.B. bei Al, Ni, Pb, Zn. Allgemein wird die Ausbildung von Schutzschichten – es muss nicht unbedingt eine Oxidschicht sein – **Passivierung** genannt.

16.1.2 Herstellung von Erdalkalimetallen

Die Erdalkalimetalle liegen alle oxidiert als M^{2+} vor. Es dominieren 2 Möglichkeiten

1. Kathodische Reduktion im Rahmen einer Schmelzflusselektrolyse. Eine Elektrolyse in wässriger Lösung scheidet selbstverständlich aus. Warum, müssen sie selber wissen.

So wird hergestellt.:Mg aus $MgCl_2$. Be aus $BeCl_2$. Auch Ca aus $CaCl_2$ (in seltenen Fällen)

2. Reduktion mit geeigneten Reduktionsmittel

So wird hergestellt: Ca aus CaO mit Koks, Mg aus MgO mit Ferrosilicium (Fe_xSi_y), Ba aus BaO mit Aluminium

16.3.1 technischer Kalkkreislauf, Branntkalk und gelöchter Kalk

- Bergmännisch abgebauter Kalkstein wird zu Calciumoxid (**Branntkalk**) gebrannt: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
- Der Branntkalk wird mit H_2O „gelöscht“: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ („gelöschter Kalk“)

Merksatz: Metalloxide geben mit Wasser Basen! Nichtmetalloxide geben mit Wasser Säuren!

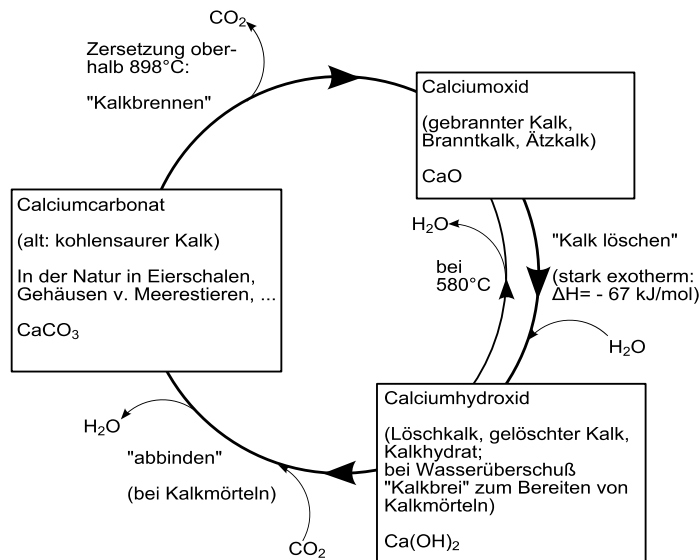
- Gelöschter Kalk** bindet durch CO_2 -Aufnahme langsam wieder zu $CaCO_3$ ab: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$.

Gelöschter Kalk (Kalkmilch) wird exzessiv im Bau genutzt . Streicht man Kalkmilch beispielsweise auf die Wände, so bindet es durch Aufnahme von CO_2 wieder zu weißem $CaCO_3$ ab („**Weißeln von Wänden**“).



Abendstimmung auf [Oia](#) auf Santorini. Alles weiß. (Q: wikicommons. A: Karol M und Ralf Bender)

- Gibt man zum gelöschten Kalk noch Sand dazu, dann kann das $Ca(OH)_2$ das sich im Lauf der Zeit (u.U. mehrere Jahre!) vollständig in $CaCO_3$ umwandelt, als Bindemittel die Sandkörner verbinden (Kalkmörtel). Es entsteht eine durchgehende zusammenhaltende Schicht. Mörtel verbindet Mauersteine und dient zum Verputzen von Wänden und Decken.



Q: wikicommons. A: Teelittle

Benennen Sie die Verbindungen des *technischen Kalkkreislaufs* (systematischer Name + Trivialname!) und geben Sie die Reaktionsgleichungen für die jeweiligen Stoffumwandlungen an. Erklären Sie die Verwendung der beiden aus Kalkstein gewonnenen Verbindungen in der Bauindustrie.

16.3.2 Wasserhärte

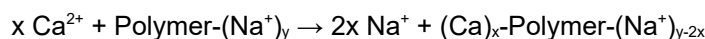
Gesamthärte: Summe der Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen-Stoffmengenkonzentrationen. Angabe im mmol/L.

Temporäre Härte (=Carbonat-Härte): Diejenige Stoffmengenkonzentration an Erdalkalimetallkationen (Ca^{2+} o. Mg^{2+}), für die HCO_3^- -Ionen im Wasser gelöst als Gegenionen zur Verfügung stehen. Der Name *temporäre Härte* kommt daher, dass dieser Teil der Härte durch Erwärmen als Ausfällung entfernt werden kann (z.B. durch Abfiltrieren): $\text{M}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Beispiel: Ein Wasser das 5 mmol/L Ca^{2+} , 0,8 mmol/L Mg^{2+} und 4 mmol/L HCO_3^- enthält, besitzt eine Gesamthärte von 5,8 mmol/L und eine temporäre Härte von 3,8 mmol/L.

Möglichkeiten zur Enthärtung im Labor, d.h. zur Inaktivierung von Erdalkalimetallionen:

1. Spuren an EDTA zugeben
2. Kationenaustauscher: Wasser fließt durch das Austauschmaterial. Dabei werden die Erdalkalimetallionen am Material gebunden und dafür die äquivalente Menge Na^+ ins Wasser entlassen:



Ein wichtiges Beispiel für solches Austauschmaterial sind Zeolithe.

3. Umkehrosmose, Destillation oder andere Verfahren zur Entfernung von Ca^{2+} und Mg^{2+} .

17.1.1 Großtechnische Herstellung von Li und Na

So unedle Metalle wie Natrium und Kalium, aber auch die anderen Alkalimetalle, können nicht aus wässriger Lösung gewonnen werden, da sie ja sofort mit H_2O abreagieren würden ($\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$). Li und Na werden deshalb mittels Schmelzflusselektrolyse hergestellt, häufig unter Zusatz von anderen Salzen um den Schmelzpunkt zu senken. Zur Na-Synthese nutzt man meistens Steinsalz und erhält als Nebenprodukt Chlor. Hauptsyntheseweg für Chlor ist ja die Chloralkalielektrolyse [vgl. Aufgabe 4.1.4 und die dazugehörige Lösung zu 4.1.4].

- [nicht für Prüfung wichtig, aber interessant]: Kalium wird **nicht mehr** schmelzflusselektrolytisch hergestellt. Das funktioniert zwar und wurde früher praktiziert, hat aber das Nachteil, dass größere Mengen des reduzierten K sich nicht abtrennen, sondern in der Salzschnmelze gelöst bleiben. Das erschwert technisch

die Abtrennung. Statt dessen, reduziert man K^+ in KCl mit elementarem Na, bei gleichzeitiger Abdestillation des K (*Verschiebung der GG-Lage ständig nach rechts*): $KCl + Na \rightleftharpoons NaCl + K(g)$

- Großtechnisch werden allerdings nur geringe Mengen elementarer Alkalimetalle benötigt.

17.1.2 Aufbewahrung und Entsorgung von Alkalimetallen

a) In nicht-protischen Flüssigkeiten! Üblich sind Alkan(gemische), wie n-Heptan oder Petroleum. Mit protischen Flüssigkeiten kommt es zur Deprotonierung:

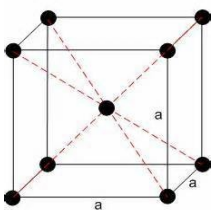


b) Durch Einbringen in niedere bis mittelkettige Alkohole, vorzugsweise Isopropanol und n-Propanol. Sie reagieren dann langsam unter H_2 -Bildung und Alkoholat-Bildung ab. Kalium reagiert heftiger als Natrium. Deshalb bei diesem lieber Butanol nutzen.

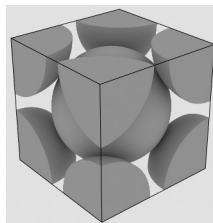
Reaktionsgleichung: siehe auch Analogien zur Teilaufgabe a)! Es entstehen in schwach exothermer Reaktion Alkoholate (Alkoxide). Bsp: $Na + ButOH \rightarrow Na^+ + ^-OBut + H_2$ Bildung von Natriumbutanolat.

17.2.1 Kubisch-raumzentrierte Kugelpackung

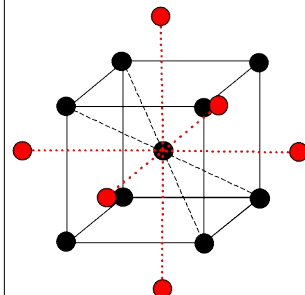
Die Elementarzelle ist kubisch raumzentriert (synonym: kubisch-innenzentriert):



Darstellung der Elementarzelle mit Punkten



Darstellung der Elementarzelle mit Kugeln



Elementarzelle mit der Sphäre der übernächsten Nachbarn (rot). Sie sind nur ca. 15,5% weiter entfernt als die nächsten Nachbarn (schwarz)

Legt man in alle drei Raumrichtungen diesen Elementarzelltyp aneinander, so resultiert eine Kugelpackung die **NICHT** dichtest gepackt ist. Die Raumauffüllung beträgt nur 68%. Bei dichtesten Kugelpackungen resultiert eine Raumauffüllung von 74% (siehe Unterrichtsunterlagen vom 1. und 2. Lehrjahr).

Die Koordinationszahl ist bei der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung mit $CN = 8$ oberflächlich betrachtet bedeutend geringer als die der dichtesten Kugelpackungen ($CN = 12$). Allerdings ist eine übernächste Sphäre von 6 Atome nur ca. 15,5% weiter entfernt als die unmittelbar angrenzenden, nächsten 8 Nachbaratome. Diese übernächste Sphäre umgibt die mittlere Kugel oktaedrisch.

In der kubisch-raumzentrierten Form kristallisieren die Alkalimetalle, sowie die Metalle wie Chrom, Vanadium, Wolfram und Eisen.



Das **Atomium**, ein Wahrzeichen Brüssels: 165-milliardenfache Vergrößerung der **kubisch-raumzentrierten Elementarzelle** des Eisens.

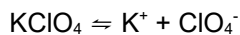
Q: wikicommons. A: Zairon

17.2.2 Erklärung der niedrigen Smp/Sdp und der Weichheit der Alkalimetalle

Die Metallbindung zwischen den Atomen ist schwach. Zum gemeinsamen Elektronengas trägt nur ein einzelnes Außenelektron pro Atom bei. Die Metallbindung kann also leicht aufgebrochen werden. Hinzu kommt noch, dass die Atome im Vergleich zu den schwereren Vertretern der identischen Periode noch relativ groß sind. Es resultieren geringe Dichten und leichte Verschiebbarkeit der Atomschichten gegeneinander.

17.3.1

$$a) \quad c(K^+) \cdot c(ClO_4^-) = c(KClO_4) = \frac{\beta(KClO_4)}{M(KClO_4)} = \frac{17 \text{ g/L}}{138,549 \text{ g/mol}} \approx 0,1227 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



$$K_L = c(K^+) \cdot c(ClO_4^-) = 0,1227 \text{ mol/L} \cdot 0,1227 \text{ mol/L} \approx 0,0151 \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

b)

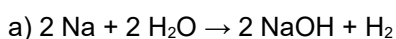
Da das Volumen verdoppelt wird: Die anfängliche ClO_4^- -Konzentration liegt bei $c = 1,5 \text{ mol/L}$, die von K^+ bei $c = 0,025 \text{ mol/L}$

	$KClO_4$	$\rightleftharpoons K^+$	$+ ClO_4^-$
c(X) zu Beginn (vor Fällung)	-	0,025	1,5
c(X) im Gleichgewicht	x	0,025 - x	1,5 - x

$$(0,025 - x) \cdot (1,5 - x) = 0,0151 \Rightarrow 0 = x^2 - 1,5025 \cdot x + 0,0224 \Rightarrow x_1 \approx 1,4874 \text{ mol/L} \text{ und } x_2 \approx 0,0151 \text{ mol/L}$$

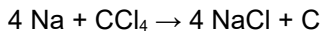
Die GG-Konzentration beträgt also $c(K^+) \approx 0,025 \text{ mol/L} - 0,0151 \text{ mol/L} \approx 0,0099 \text{ mol/L}$. Aufgrund des relativ hohen Löslichkeitsprodukts ist die Trennung also nicht so gut.

17.3.2



Das Wasser wird chemisch zersetzt. NaOH löst sich in den meisten org. Flüssigkeiten nicht oder nur schlecht und sammelt sich als Salz am Boden des Gefäßes, so dass es leicht abgetrennt werden kann. $\Rightarrow$ nur geringe Verunreinigung der Flüssigkeit durch Fremdionen.

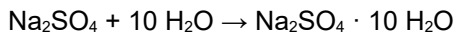
b) Unter leicht zeitverzögerter Detonation (maximal wenige Sekunden,) bildet sich Natriumchlorid.



Ursache vieler schwerer Laborunfälle! Merke: Halogenierte Lsg.mittel dürfen nicht mit Na getrocknet werden.

Auch halogenärmere Varianten reagieren zu NaCl und organischen Produkten. z.B. $2 \text{ ClCH}_3 + 2 \text{ Na} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3 + 2 \text{ NaCl}$. Ähnliche Reaktionen werden unter milderen Bedingungen (z.B. andere Halogene als Cl) auch präparativ genutzt: Wurtz-Synthese.

c) Natriumsulfat (wasserfrei) ist ein sehr gutes hygroskopisches Pulver, dass bis zu 10 Kristallwassermoleküle aufnimmt. Es wird löffelweise zu der zu trocknenden Flüssigkeit gegeben.



17.3.3.

a) Der Sauerstoffanteil bei der Verbrennung an Luft nimmt zu. Li verbrennt noch zu gewöhnlichem Li_2O , Natrium schon zu Na_2O_2 , während die höheren Alkalimetalle (K, Rb, Fr) beim Verbrennen an der Luft **Hyperoxide** bilden (MO_2).

b) Bildung von Wasserstoff.

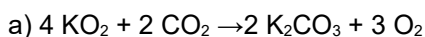
c) Das schaffen Sie alleine!

d) Es bilden sich Hydride (mit H^-)

17.3.4

Es werden 2 Kristallgitter zerstört. Das von Eis und das des Salzes, beides sind endotherme Vorgänge. Natürlich dürfen keine Salze eingesetzt werden, die exotherm hydratisieren.

17.3.5

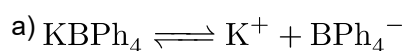


Man überzeuge sich davon, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt. In Hyperoxid hat jedes O-Atom die Oxidationszahl: - 0,5

b) Für 2 Moleküle absorbiertes CO_2 , werden 3 Moleküle O_2 freigesetzt (Koeffizientenverhältnis aus a). Mit anderen Worten: Wird z.B. eine Stoffmenge von 2 mol CO_2 absorbiert, so wird eine Stoffmenge von 3 mol O_2 freigesetzt. Pro mol nimmt ein Gas (egal welches) bei den gegebenen Rahmenbedingungen (Druck, Temperatur) stets das gleiche Volumen ein. Da hier aber eine größere Gasmenge entsteht als absorbiert wird, wird auch mehr Gasvolumen gebildet als absorbiert wird => Damit es nicht zu einem Überdruck kommt, muss ein entsprechendes Molekül eingebaut sein.

c) Volumen des pro Stunde gebildeten CO_2 berechnen. Dieses Volumen anschließend mit $pV = nRT$ in eine Stoffmenge umrechnen. Über das Koeffizientenverhältnis der Reaktionsgleichung kann man anschließend auf $n(\text{KO}_2)$ schließen. Diese Stoffportion muss dann nur noch in die Masse umgerechnet werden.

17.3.6



$$K_L = c(\text{K}^+) \cdot c(\text{BPh}_4^-)$$

Mit $c(\text{K}^+) = c(\text{BPh}_4^-) = c(\text{KBPh}_4)$ folgt

$$c(\text{KBPh}_4) = \sqrt{K_L} = \sqrt{2,19 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}} \approx 1,47986 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

b)

$$c(\text{K}^+) = \beta(\text{K}^+) \cdot M(\text{K}^+) = 0,002 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 39,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 2,0460 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_L = c(\text{K}^+) \cdot c(\text{BPh}_4^-) \Rightarrow c(\text{BPh}_4^-) = \frac{K_L}{c(\text{K}^+)} \approx \frac{2,19 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}}{2,0460 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \approx 1,07 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

c) $3845 \text{ mg KBPh}_4 \triangleq 0,0107300 \text{ mol KBPh}_4$

In der gesamten Probelösung: $n(\text{K}^+) = 4 \cdot 0,0107300 \text{ mol} \approx$

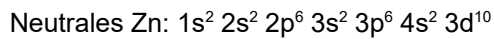
$$\beta = M(KBPh_4) \cdot c(KBPh_4) = 1,47986 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 358,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \approx 0,053 \frac{\text{g}}{\text{L}} \approx 53 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

0,04292 mol K⁺ (1,678 g) bzw. 0,02146 mol K₂O (2,014 g).
Das sind bezogen auf die Ausgangsmasse (10,1 g)
w(K⁺) = 16,6% bzw. w(K₂O) = 20,0%

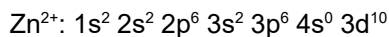
18.2.1

So etwas muss man auch mit einem einfachen Periodensystem können, ohne dass darauf Elektronenkonfigurationen notiert sind.

neutrales Zn besitzt 30 Elektronen. Also besitzt Zn²⁺ 28 Elektronen. Die werden nach den HUND'schen Regeln und dem Pauli-Prinzip auf die Orbitale verteilt.



Beim Zn²⁺ wird die d10-Konfiguration beibehalten, weil voll gefüllte Unterschalen besonders stabil sind.



Die Konsequenz ist, dass Zn²⁺-Komplexe zumeist farblos sind, weil d-d-Elektronenübergänge nicht stattfinden können (siehe Arbeitsblätter zur Komplexchemie!)

18.2.2 18-Elektronenregel.

Zn²⁺ besitzt 10 Elektronen in der Valenzschale (vgl. Antwort auf 18.2.1) . Hinzu kommen die 4 dativen (koordinativen) Komplexbindungen, die jeweils weitere 2 Elektronen in den Einflussbereich bringen. Hiermit ist also die 18-Elektronenregel erfüllt!

18.3.1 Lösung von Zink in Cadmium in Laugen

Besonders unedle Metalle lösen sich nicht nur in Säuren sondern auch in H₂O. Wir erinnern uns beispielsweise: 2 Na + 2 H₂O → 2 Na⁺ + H₂ + 2 OH⁻

Analoges gilt auch für Zn und Cd: Zn + 2 H₂O → Zn²⁺ + H₂ + 2 OH⁻ . Da eine Lösung entstehen soll, darf man allerdings nicht einfach Zinkhydroxid entstehen lassen (Zn²⁺ + 2 OH⁻), denn wie fast alle Metallhydroxide ist diese Verbindung schwerlöslich. Es würde keine Lösung entstehen. Mit einem Überschuss an OH⁻ entsteht jedoch der lösliche Hydroxido-Komplex umwandeln: Zn + 2 H₂O + 2 OH⁻ → [Zn(OH)₄]²⁻ + H₂

Analoge Reaktion gilt auch für das Cadmium: Cd + 2 H₂O + 2 OH⁻ → [Cd(OH)₄]²⁻ + H₂

Hinweis: Mit der Koordinationszahl 4 in den Komplexen ist auch die 18-Elektronenregel erfüllt.

18.3.2 Amphoterie des Zinks

Amphotere: Stoffe, die sowohl als Säuren als auch als Basen reagieren können.

In Säuren löst sich das Zn(OH)₂: Zn(OH)₂ + 2 H⁺ → Zn²⁺ + 2 H₂O. Hier hat Zn(OH)₂ als Base reagiert.

Mit Basen löst sich Zn(OH)₂ auch: Zn(OH)₂ + 2 OH⁻ → [Zn(OH)₄]²⁻. Hier reagiert das Zn²⁺ als Lewis-Säure, d.h. als Elektronenpaarakzeptor.

18.3.3 Zinkoxid

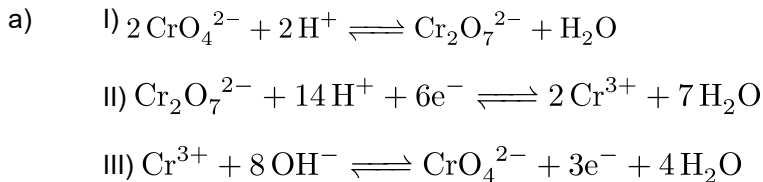
ZnO besitzt starken Absorptionsvermögen für UV-Strahlung, so dass es in Sonnenschutzsalben und anderen UV/Sonnen-Schutzprodukten verwendet wird. Auch in anderen Salben (Zinksalben) und Pflastern (Leukoplast) findet es Verwendung. Grund: Führt zur gewünschten Austrocknung der Haut bei nässenden Wunden, Fußpilz und nässenden Ekzemen.

Eine weitere bedeutende Anwendung ist als Hilfsstoff bei der Vulkanisation, also der Gummiherstellung aus Kautschuk.

18.3.5 Farblosigkeit vieler Zinksalze

Zn^{2+} -Ionen besitzen eine volle 3d-Unterschale. Elektronenkonfiguration: $[\text{Ar}] 4s^0 3d^{10}$. Ein d-d-Übergang von Elektronen ist damit nicht möglich. Vgl. auch Antwort auf *Frage 22.1*

19.1



b) Dichromat-Ionen sind orange, sie lassen also bevorzugt Licht im rötlich und gelben Spektralbereich durch. In diesem Spektralbereich ist also die Absorbanz besonders niedrig. Dies ist beim linken Spektrum der Fall.

Chrom(III)-Ionen sind hingegen grün und zeigen im Spektralbereich 480 nm - 575 nm eine geringe Absorbanz. Das dazugehörige UV/VIS-Spektrum zeigt dort ein Minimum.

c) Das Spektrum rechts zeigt das Absorptionsmaximum bei ca. 440 nm. Der molare Absorptionskoeffizient beträgt ca. $34 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ (grafisch abgelesen). Eine Lösung mit $c = 1 \text{ mol/L}$ besitzt **rechnerisch** eine Absorbanz von $A = 34$.

$c(\text{Cr}^{3+}) = \frac{A}{d \cdot \epsilon} \approx \frac{1}{1 \text{ cm} \cdot 34 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} \approx 0,029 \text{ mol/L}$. Für 0,5 Liter müssen also ca. 0,0147 mol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ -Nonahydrat eingewogen werden, das sind ca. 5,8 Gramm. Auffüllen im Messkolben auf 500 mL.

d) Die Lösung muss um den Faktor $F = 1,154$ verdünnt werden. Das heißt $250 \text{ mL} : 1,154 = 216,64 \text{ mL}$ der Ausgangslösung auf 250 mL Gesamtvolumen verdünnen.

19.2 Aluminothermie Chrom

Merke: Man muss wissen, was „*aluminothermisch*“ bedeutet. Alles andere kann man herleiten.

Aluminothermische Verfahren nutzen die Reduktionskraft von elementarem Al bzw. seine Affinität zu O. Das Al geht dabei in Al_2O_3 über und reduziert das Metalloxid zum Metall. Die Reaktion ist stark exotherm und muss durch extrem hohe Temperaturen gestartet werden (z.B. „Zündkirsche“, „brennendes Magnesiumstück“ o.ä.).

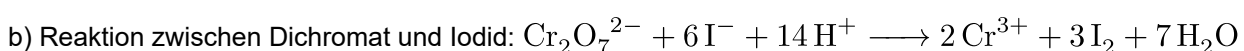


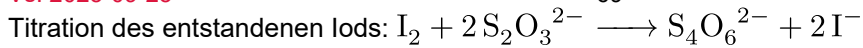
Neben dem gewünschten Metall fällt auch noch **Schlacke** an. Das sind all die nichtmetallischen Nebenprodukte (hauptsächlich: Al_2O_3), die anschließend abgeklopft werden.

Weitere Metalle die aluminothermisch gewonnen werden: Fe (aus Fe_2O_3 : hier wird auch von **Thermitverfahren** gesprochen), Mn (aus MnO_2), Ti (aus TiO_2), Roh-Si (aus SiO_2)

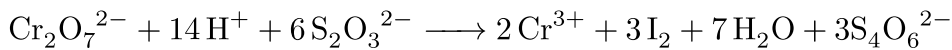
19.3 Iodometrie Dichromat

a) Durch das entstehende Iod färbt sich die Lösung nach Zugabe von Kaliumiodid dunkelbraun. Bei der Titration mit Thiosulfat-Maßlösung wird kurz vor dem Umschlagpunkt Stärke als Indikator zugegeben. Mit dem noch vorhandenen I_2 entsteht der Iod-Stärke-Komplex mit der blauen Farbe. Der Umschlagpunkt ist erreicht, wenn auch die letzten Iodmoleküle abreagiert haben. Nun ist die grüne Farbe der Chrom(III)-Ionen zu sehen.



//*3 (um I₂ anzupassen)

Zusammenfassung der beiden Rktgl.



Zugegebene Thiosulfat-Stoffmenge am Umschlagpunkt: $n(S_2O_3^{2-}) = c \cdot V = 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 0,0188 L = 0,00188 mol$

Vorgelegene Dichromat-Stoffmenge: $n(Cr_2O_7^{2-}) = 0,00188 mol : 6 \approx 0,00031333 mol$ (wegen Koeff.verhältnis)

Ist-Konzentration der Kaliumdichromatlösung: $c(K_2Cr_2O_7) = \frac{n}{V} = \frac{0,00031333 mol}{0,02 L} \approx 0,015667 \frac{mol}{L}$

Titer: $t = \frac{c_{ist}}{c_{Soll}} = \frac{0,015667 \frac{mol}{L}}{0,016667 \frac{mol}{L}} \approx 0,9400$

20.1

fehlt noch

20.2

$$K_L = 10^{-pK_L} \approx 1,622 \cdot 10^{-10} \frac{mol^2}{L^2}$$

a)

$$K_L = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = x^2 \approx 1,622 \cdot 10^{-10} \frac{mol^2}{L^2} \Rightarrow x = c(Ag^+) = c(Cl^-) = c(AgCl) \approx 1,274 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{L} (1,826 \frac{mg}{L})$$

$$V(Lsg) = \frac{m(AgCl)}{\beta(AgCl)} \approx \frac{10 mg}{1,826 \frac{mg}{L}} \approx 5,47 L \quad . \quad 10 mg \text{ lösen sich also in ca. } 5,47 \text{ Liter Wasser.}$$

b) Hier ist c(Cl-) konstant 0,1 mol/L. Da schon Cl- gelöst vorliegt, wird das AgCl noch schlechter darin löslich sein. Das heißt es wird ein größeres Volumen an Flüssigkeit benötigt, um 10 mg darin zu lösen.

$$K_L = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-)$$

$$1,622 \cdot 10^{-10} \frac{mol^2}{L^2} = c(Ag^+) \cdot 0,1 \frac{mol}{L} \Rightarrow c(Ag^+) \approx 1,622 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{L} (0,000233 \frac{mg}{L})$$

Dies entspricht auch der AgCl-Konzentration die darin gelöst werden kann:

$$c(AgCl) \approx 1,622 \cdot 10^{-9} \frac{mol}{L} (0,000233 \frac{mg}{L})$$

$$V(Lsg) = \frac{m(AgCl)}{\beta(AgCl)} \approx \frac{10 mg}{0,000233 \frac{mg}{L}} \approx 43000 L (43 m^3)$$

c) AgCl löst sich unter Komplexbildung, genauer unter Bildung des Diamminsilber(I)-Komplexes.

21.1.1 Eisenerze

Hier muss man sich daran erinnern, dass Fe(II) sehr oxidationsempfindlich ist. Reine Fe(II)-Salze sind in der Natur deshalb selten. Stattdessen überwiegen Vertreter, in der Fe zumindest teilweise als Fe(III) vorkommt.

Eisen(II,III)-oxid (Magnetit, Magneteisenstein): Fe_3O_4

Eisen(III)-oxid (Hämatit): Fe_2O_3

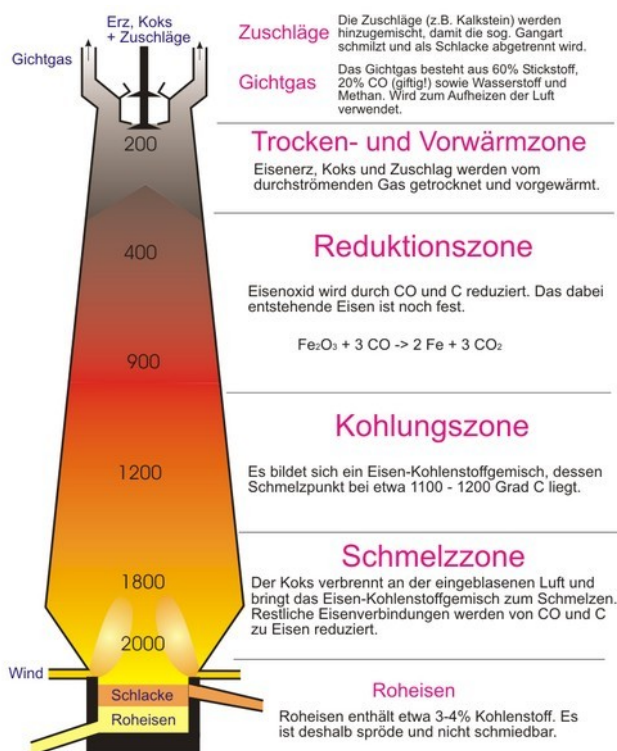
21.1.2 Hochofenprozess

Hochofenprozess: Eisenerze, z.B. Magneteisenstein Fe_3O_4 , werden mit dem billigsten großtechnischen Reduktionsmittel, dem **Koks** zu Fe reduziert. Die hohen Temperaturen die erforderlich sind, werden ebenfalls durch Verbrennung des Koks mit eingeblasener Luft erzielt. Mit dem überschüssigen C in der Schmelze, stellt sich auch hier das BOUDOUARD-Gleichgewicht ein: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$

Reduktionsmittel für die Eisenerze sind sowohl CO als auch C-Anteile im flüssigen Gemisch.

Gesamtprozess für die Reduktionsarbeit: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{C} \rightarrow 3 \text{Fe} + 2 \text{CO}_2$

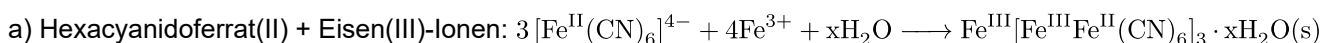
Von oben wird der Hochofenturm beschickt, von unten wird *abgestochen und angefeuert*. Man achte auf das Temperaturprofil (das muss man natürlich nicht auswendig können, es dient nur zum besseren Verstehen):



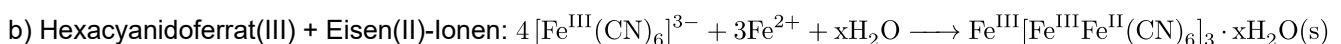
Quelle: Wikipedia

21.3.1 Berliner Blau

Berliner-Bau entsteht als schwerlösliches Salz aus Hexacyanidoferrat-Komplexen mit einem Überschuss an Eisenionen, nach einer dieser beiden Möglichkeiten



ODER



Vereinfachte Summenformel: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – prüfen Sie nach, dass auch die Produkte diese Summenformel besitzen!

Bedeutung der Formel $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$: Die Cyanido-Liganden koordinieren verbrückend sowohl mit den C-Atomen als auch mit den N-Atomen. Während die Eisen(III)-Ionen von den N-Atomen koordiniert werden $[\text{Fe}(\text{NC})_6]$, koordinieren die C-Atome gleichzeitig die Eisen(II)-Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. So können 6 Cyanid-Liganden gleichzeitig Eisen(III) und Eisen(II) oktaedrisch koordinieren.

Erklärung der Farbigkeit: Durch Absorption von EM-Strahlung im sichtbaren Bereich wird die reversible Verschiebung von Ladungsdichte zwischen Fe(II) und Fe(III) innerhalb des Komplexes erfolgen. Es handelt sich also um einen **Charge-Transfer-Komplex** (vgl. auch Aufgabe [22.1](#))

21.3.2

Alle SCN⁻-haltigen Komplexe des Fe³⁺ sind blutrot. z.B., Diaquatetrathiocyanatoeisen(III). Auch die Entstehung dieses Komplexes ist schon eine Ligandenaustauschreaktion, denn in einer wässrigen Fe³⁺-Lösung liegen Hexaaquaeisen(III)-Komplexe vor (häufig abgekürzt durch Fe³⁺_{aq}). Fluoridionen sind offensichtlich stärkere Komplexbildner als Thiocyanat-Ionen, denn sie können diese Verdrängen. Mit einem Überschuss an Fluorid-Ionen entstehen Hexafluoridoferrat-Komplexe.

Bitte gültige Reaktionsgleichungen selbst formulieren!

[22.1](#). Farbigkeit von Übergangsmetallionen in wässriger Lösung

Beim Lösen umgeben sich alle Metallionen (Hauptgruppenmetallionen und Übergangsmetallionen) mit einer „Hydrathülle“, dies ist ein anderes Wort für die Aqualiganden-Sphäre. Die H₂O-Liganden umgeben die Metallionen i.d.R. oktaedrisch oder tetraedrisch. Durch die Annäherung der Liganden an die d-Orbitale der Metallionen, wird deren *Entartung* aufgehoben. (Zur Wdh: „Entartet“ bedeutet, dass die Orbitale einer Unterschale (z.B. die drei 2p-Orbitale oder die fünf 3d-Orbitale energetisch absolut gleich und ununterscheidbar sind). Die Aufhebung der Entartung resultiert daraus, dass die oktaedrisch oder tetraedrisch angenäherten Liganden einigen d-Orbitalen räumlich näher kommen als anderen. Die d-Orbitale die räumlich näher an einem Liganden sind, sind energiereicher. Es resultiert eine **Ligandenfeldaufspaltung**. Je nach Ligandenart ist die energetische Aufspaltung größer oder kleiner, die Energiedifferenz zwischen den d-Orbitalen liegt aber in der Regel im Bereich sichtbarer EM-Strahlung. Sind solche d-Orbitale besetzt (nur bei Übergangsmetallionen der Fall!), so können die Elektronen durch Absorption von passendem Licht reversibel in die energetisch höheren d-Orbitale angeregt werden (sofern dort noch Platz ist. Vgl. Aufgabe 18.3.5).

vgl. auch Handout zum Thema „Nebengruppenelemente“ und auch die Unterrichtsunterlagen aus den ersten beiden Lehrjahren.

22.2 Charge-Transfer-Komplexe

Vgl. auch Unterrichtsunterlagen zu diesem Thema. Guter und leicht verständlicher Artikel:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Charge-Transfer-Komplexe>

Zusammenfassung: In jedem Fall erfolgt eine Ladungsübertragung zwischen verschiedenen Atomen/Teilchen. Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten:

Möglichkeit 1: Übertragung Ligand → Metall. Liganden können reversibel Ladungsdichte auf das metallische Zentralion übertragen, besonders wenn dieses hoch geladen ist bzw. eine große Oxidationszahl besitzt. Bei dieser Art der CT-Komplexe wird die Ladung/Elektronen in leere d-AO des Zentralteilchens eingebaut. **Beispiel Oxido-Komplexe, d.h. O²⁻ als Ligand. Prominente Vertreter: $[\text{CrO}_4]^{2-}$ oder $[\text{MnO}_4]^-$.** Auch diese Molekülonen können

als Komplexe aufgefasst werden, auch wenn sie typischerweise nicht mit der Komplexnomenklatur angesprochen werden. Man sagt meistens ja nicht „*Tetraoxidochromat(VI)*“, sondern einfach „*Chromat*“. Die Übertragung erfolgt durch Absorption von EM-Strahlung im sichtbaren Bereich. Charge-Transfer-Komplexe sind häufig besonders intensiv gefärbt. So kann ein Krümel KMnO_4 mehrere Liter Wasser intensiv färben.

Möglichkeit 2: Übertragung Metall $\rightarrow$ Ligand. Das Zentralteilchen überträgt Ladungsdichte reversibel auf die Liganden. Die Ladung entstammt von d-AO des Zentralteilchens und erfolgt in leere Molekülorbitale des Liganden. Dieser Typ tritt auf, wenn das Zentralteilchen nicht so hoch geladen ist, z.B. die Oxidationszahl 0 besitzt, und so Ladungsdichte/Elektronen an den Liganden reversibel abtreten kann. Beispiel: Metallcarbonyle, z.B. <https://de.wikipedia.org/wiki/Dicobaltoctacarbonyl>

Möglichkeit 3: Übertragung Metall $\rightarrow$ Metall. Übertragung von Ladungsdichte von Metall zu Metall. Beispiel: **Berliner Blau.** Siehe Antwort zu Frage 21.3.1

Möglichkeit 4: Übertragung Ligand $\rightarrow$ Ligand.

Möglichkeit 5: Lösungsmittel-Chargetransferkomplexe. Das Lösungsmittel überträgt reversibel Ladungsdichte auf die gelösten Teilchen. Beispiel: Iod in Benzin gelöst.