

# Binnewies/Jäckel/Willner/Rayner-Canham Allgemeine und Anorganische Chemie

2. Auflage 2011, Spektrum Akademischer Verlag

## Lösungen zu den Übungen

*Hinweis:* Um die Lösungen zu einem bestimmten Kapitel aufzurufen, klicken Sie im folgenden Inhaltsverzeichnis einfach auf die Seitenzahl.

1	Einführung: Regeln und Normen erleichtern die Verständigung . . . . .	keine Übungen
2	Aufbau der Atome . . . . .	2
3	Ein Überblick über das Periodensystem . . . . .	4
4	Die Ionenbindung . . . . .	8
5	Die kovalente Bindung . . . . .	10
6	Die metallische Bindung . . . . .	16
7	Thermodynamik anorganischer Stoffe . . . . .	17
8	Reine Stoffe und Zweistoffsysteme . . . . .	24
9	Das chemische Gleichgewicht . . . . .	27
10	Säuren und Basen . . . . .	30
11	Oxidation und Reduktion . . . . .	37
12	Komplexreaktionen . . . . .	42
13	Geschwindigkeit chemischer Reaktionen . . . . .	45

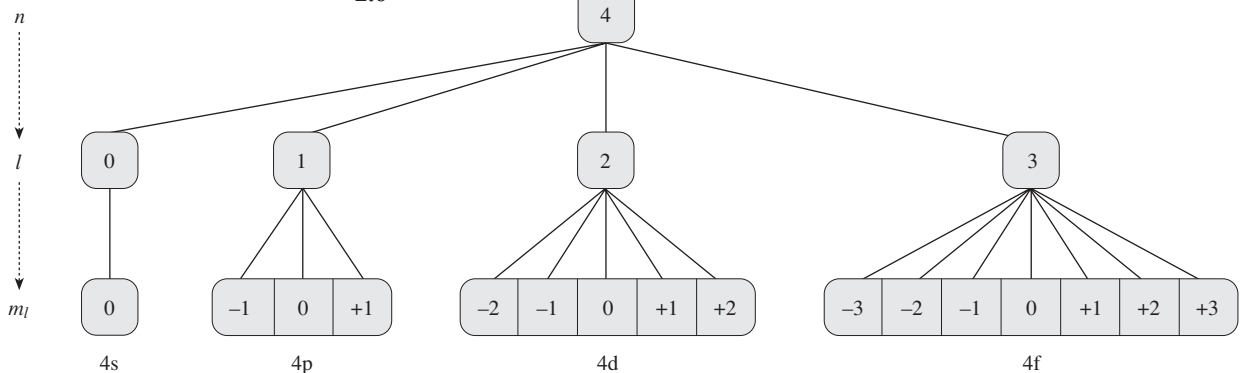
## 2

## Aufbau der Atome

## LÖSUNGEN

- 2.1 a) Strom positiv geladener Ionen bei einer Gasentladung; b) kleinste elektrische Ladung, identisch mit der Ladung eines Elektrons bzw. eines Protons; c) Bausteine der Atome; d) Bausteine der Atomkerne; e) ganze Zahl, die die Anzahl aller Nukleonen einer bestimmten Atomart oder eines Isotops angibt; f) Angabe der Ladung eines Teilchens in Vielfachen der Elementarladung und dem entsprechenden Vorzeichen (z. B.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ); g) die Tatsache, dass die Masse eines Atomkerns stets geringer ist als die Summe der Massen der Nukleonen.
- 2.2 Geiger-Müller-Zählrohr, Szintillationszähler, fotografischer Film.
- 2.3  $\gamma$ -Strahlung.
- 2.4 Es entsteht ein Atom mit einer um eins höheren Kernladungszahl.
- 2.5 a) Fläche, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen (einer bestimmten Kombination von Quantenzahlen) gleich null ist.  
b) Zwei Elektronen eines Atoms können nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen.  
c) Raumbereich in der Nähe eines Atomkerns, in dem sich ein Elektron (bestimmter Energie) mit großer Wahrscheinlichkeit aufhält.  
d) Energiegleichheit von Orbitalen (z. B. für die fünf Orbitale des 3d-Niveaus).  
e) Entartete Orbitale gleichen Typs werden mit einer maximalen Anzahl ungepaarter Elektronen gleichen Spins besetzt.

2.6



- 2.7  $n = 5$ .
- 2.8 4p, 6s.
- 2.9 Die Quantenzahl  $n$  beschreibt in erster Linie die Größe eines Orbitals. Die Quantenzahl  $l$  beschreibt die Form eines Orbitals.
- 2.10 Der Hundschen Regel entsprechend ist diese Elektronenkonfiguration energetisch günstiger als die mit zwei gepaarten Elektronen in einem der p-Orbitale. (Es muss keine Spinpaarungsenergie aufgewendet werden.)
- 2.11 Die Spinpaarungsenergie, die zur doppelten Besetzung des 2s-Orbitals aufgebracht werden muss, ist geringer als der Energieunterschied zwischen dem 2s- und dem 2p-Niveau.

## LÖSUNGEN

- 2.12** a)  $[\text{Ne}]3s^1$ ; b)  $[\text{Ar}]4s^23d^8$ ; c)  $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ ; d)  $[\text{Ar}]4s^2$ ; e)  $[\text{Ar}]4s^13d^5$ ;  
f)  $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$ .
- 2.13** a)  $[\text{Ar}]$ ; b)  $[\text{Ar}]$ ; c)  $[\text{Ar}]3d^9$ ; d)  $[\text{Ar}]$ ; e)  $[\text{Ar}]3d^7$ ; f)  $[\text{Ar}]3d^3$ .
- 2.14** a) 1+ und 3+. Thallium hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$ . Zuerst wird das 6p-Elektron abgegeben, was eine Ionenladung von 1+ ergibt. Als nächstes werden dann die 6s-Elektronen abgegeben, was zu einer Ladung von 3+ führt.
- b) 2+ und 4+. Zinn hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^2$ . Zuerst werden die zwei 5p-Elektronen abgegeben, was eine Ionenladung von 2+ ergibt. Als nächstes werden dann die 5s-Elektronen abgegeben, was zu einer Ladung von 4+ führt.
- c) 1+. Silber hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]5s^14d^{10}$ . Das 5s-Elektron wird zuerst abgegeben, was zu einer Ionenladung von 1+ führt.
- d) 4+. Zirkonium hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]5s^24d^2$ . Die Abgabe sowohl der 4s- als auch der 3d-Elektronen führt zu einer Ionenladung von 4+.
- 2.15** a) 2; b) 0; c) 6; d) 3; e) 2; f) 4.

# 3

## Ein Überblick über das Periodensystem

### LÖSUNGEN

- 3.1
  - a) Die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan bis Lutetium.
  - b) Der halbe Abstand zwischen den Kernen zweier gleichartiger Atome, die nicht aneinander gebunden sind, sich aber unmittelbar berühren.
  - c) Tatsächliche Kernladung, die auf ein Elektron in einem Atom einwirkt.
  - d) Energie, die aufgebracht werden muss, um aus dem Grundzustand eines gasförmigen, einfach positiven Ions ein Elektron zu entfernen ( $X^+(g) \rightarrow X^{2+}(g) + e^-$ ).
  - e) Energie, die aufgebracht werden muss oder frei wird, wenn einem gasförmigen Atom (in das niedrigste verfügbare Energieniveau) ein Elektron hinzugefügt wird.
  - f) Der optimale Bereich für die Aufnahme essentieller Elemente mit der Nahrung darf weder über- noch unterschritten werden.
- 3.2 Es gab in seinem Periodensystem keinen Platz für Argon, da es zu keiner der damals bekannten Gruppen gehörte (die Gruppe der Edelgase war noch nicht bekannt). Außerdem waren in Mendeleevs Periodensystem die Elemente nach der Atommasse angeordnet. Argon (39,9) hätte daher zwischen Kalium (39,1) und Calcium (40,1) eingereiht werden müssen.
- 3.3 Der Kern des Nickel-Atoms enthält mit 28 Protonen ein Proton mehr als der Kern des Cobalt-Atoms. Das einzige natürliche Cobalt-Isotop hat 32 Neutronen, während Nickel zwei häufige Isotope hat, eines mit 30 Neutronen (68 %) und eines mit 32 Neutronen (26 %). Die durchschnittliche Nucleonenzahl ist daher für Nickel-Atome etwas kleiner als für Cobalt-Atome.
- 3.4 Kupfer, Silber und Gold wurde bereits vor Jahrtausenden zu Herstellung von Münzen verwendet. (Im Alltag spielen heute Münzen aus Kupferlegierungen die größte Rolle.)
- 3.5 Kerne mit bis zu 26 Protonen entstehen durch Kernfusion in einem energieliefernden Prozess. Die Bildung schwerer Kerne erfordert jedoch Energie. Sie kann nur mit Hilfe der Energie aus einer Supernova stattfinden.
- 3.6 Elemente hoher Ordnungszahl können nur durch die Energie einer Supernova gebildet werden. Die schwereren Elemente auf diesem Planeten müssen also vor Milliarden von Jahren in solchen Explosionen entstanden sein.
- 3.7 a) Bismut; b) Technetium; c) Brom.
- 3.8 Uran und Thorium. Beide Elemente haben Isotope mit Halbwertszeiten im Bereich von  $10^9$  bis  $10^{10}$  Jahren. Ein beträchtlicher Anteil ist daher immer noch vorhanden.
- 3.9 Natrium, da es eine ungerade Anzahl an Protonen hat. Tatsächlich hat Natrium nur ein stabiles Isotop (mit 12 Neutronen, also einer geraden Anzahl), während Magnesium drei stabile Isotope hat.
- 3.10 20 (denn 20 Protonen und 20 Neutronen ergeben nach dem Schalenmodell des Atomkerns für beide Nukleonen vollbesetzte Energieniveaus).
- 3.11  $^{20}\text{Ne}$  und  $^{56}\text{Fe}$  sind Isotope mit einer geraden Anzahl sowohl an Protonen als auch an Neutronen. Da Neon ein Element mit einer niedrigen Ordnungszahl ist, liegen

im  $^{20}\text{Ne}$ -Kern genauso viele Protonen wie Neutronen vor. Warum jedoch liegt beim Eisen überwiegend das Isotop mit 30 Neutronen (zu 92 %) vor? Eine mögliche Erklärung ist, dass die durchschnittliche Anzahl an Protonen und Neutronen 28 ist  $[(26 + 30)/2]$ , also der Wert für eine voll besetzte Schale. Vielleicht ist das aber nur ein Zufall.

- 3.12**  $^{210}\text{Po}$  und  $^{211}\text{At}$  haben jeweils 126 Neutronen, also eine vollständig besetzte Schale. Die Isotope sollten deshalb besonders stabil sein.

*Hinweis:* Die hier herangezogene Regel ist nur begrenzt gültig. So ist  $^{210}\text{Po}$  zwar das langlebteste in der Natur auftretende Po-Isotop ( $t_{1/2} = 138$  Tage). Die beiden künstlich herstellbaren Isotope  $^{208}\text{Po}$  und  $^{209}\text{Po}$  haben jedoch deutlich längere Halbwertszeiten: 2,9 Jahre bzw. 102 Jahre. Bei  $^{210}\text{At}$  ist die Halbwertszeit mit 8,3 Stunden noch etwas größer als bei  $^{211}\text{At}$  (7,2 Stunden).

- 3.13** a) Einige Nichtmetalle, wie z. B. Iod, und einige Verbindungen, wie z. B.  $\text{FeS}_2$  (Pyrit), haben metallischen Glanz.  
 b) Diamant, eine Modifikation des Kohlenstoffs, hat von allen Stoffen die höchste thermische Leitfähigkeit.  
 c) Graphit, die andere häufige Kohlenstoff-Modifikation, ist ein guter elektrischer Leiter Richtung der Schichten, jedoch nicht senkrecht dazu.
- 3.14** Halbmetalle sind Elemente, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zum Teil den Metallen und zum Teil den Nichtmetallen ähneln, bzw. deren Eigenschaften zwischen denen der Metalle und denen der Nichtmetalle liegen. Charakteristisch sind insbesondere eine geringe elektrische Leitfähigkeit, die mit steigender Temperatur zunimmt.
- 3.15** a) Für Kalium. Die effektive Ladung, die auf die Außenelektronen wirkt, nimmt innerhalb einer Periode zu. Der Kovalenzradius nimmt dementsprechend ab, somit hat Calcium einen kleineren Radius als Kalium.  
 b) Für Chlor. Je mehr Elektronenschalen um den Kern angeordnet sind, desto mehr nimmt die effektive Kernladung für die Außenelektronen ab, obwohl die Anzahl an Protonen steigt. Daher hat das Chlor-Atom den größeren effektiven Radius.
- 3.16** Bei Germanium sind entsprechend der höheren Ordnungszahl die 3d-Orbitale voll besetzt. Da diese jedoch kaum abschirmend wirken, wirkt auf die Außenelektronen eine höhere effektive Kernladung und der Kovalenzradius ist im Vergleich zum Silicium nicht wesentlich größer.
- 3.17** Im Hafnium-Atom sind die nur schwach abschirmenden 4f-Orbitale entsprechend der höheren Ordnungszahl besetzt. Die effektive Kernladung, die auf die Außenelektronen (6s und 5d) wirkt, ist also vergleichsweise groß und der Kovalenzradius somit entsprechend kleiner.
- 3.18** Die Tabelle führt für die Elemente der zweiten Periode die effektive Kernladung nach den Regeln von Slater auf.

Element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2,65	3,65	4,65	5,65	6,65	7,65	8,65	9,65
2s	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85
2p			2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85

Die Berechnungen nach den vereinfachten Regeln von Slater ergeben im Vergleich zu den Berechnungen nach Clementi und Raimondi nur geringfügig unterschiedliche Werte. Der Nachteil an Slaters Methode ist, dass sie bezüglich der Abschirmung keine Unterschiede zwischen s- und p-Elektronen macht.

- 3.19** Effektive Kernladungen: 18,65 (1s); 14,85 (2s/2p); 7,75 (3s/3p); 2,20 (4s).  
**3.20** Effektive Kernladungen: 5,60 (3d) bzw. 3,60 (4s).  
**3.21** Effektive Kernladung für 3p-Elektronen: 3,50 (Al); 6,10 (Cl). Aufgrund der höheren effektiven Kernladung, die auf die Außenelektronen des Chlor-Atoms wirkt, hat das Chlor den kleineren Atomradius und die höhere erste Ionisierungsenergie.

- 3.22** a) Für Phosphor. Da die Kernladung innerhalb der Periode zunimmt, steigt auch die Ionisierungsenergie.  
 b) Für Phosphor. Je mehr Elektronenschalen um den Kern angeordnet sind, desto mehr nimmt die effektive Kernladung für die Außenelektronen ab (obwohl die Anzahl an Protonen steigt). Daher ist die Ionisierungsenergie für Arsen niedriger.
- 3.23** Zu Gruppe 2. Zwischen den Werten für die zweite und dem dritte Ionisierungsenergie besteht ein signifikanter Unterschied. Man kann daher annehmen, dass vom dritten Ionisierungsschritt an die inneren Elektronen entfernt werden. Die beiden Außenelektronen zeigen, dass das Element zu den Erdalkalimetallen gehört.
- 3.24** Elektronenkonfigurationen:  $1s^2 2s^2 2p^1$  (B);  $1s^2 2s^2 2p^2$  (C);  $1s^2 2s^2 2p^3$  (N).  
 a) Das zweite Elektron, das vom Bor-Atom entfernt wird, ist ein 2s-Elektron. Obwohl die vereinfachten Regeln von Slater besagen, dass die Abschirmung die gleiche ist wie für die 2p-Elektronen, werden in Wirklichkeit die 2s-Elektronen stärker angezogen als die 2p-Elektronen. Bor hat daher eine höhere zweite Ionisierungsenergie als Kohlenstoff.  
 b) Bei Kohlenstoff und Stickstoff erfordert der zweite Ionisierungsschritt die Entfernung eines zweiten 2p-Elektrons. Da auf die 2p-Elektronen im Stickstoff-Atom eine höhere effektive Kernladung wirkt, hat Stickstoff die höhere zweite Ionisierungsenergie.
- 3.25** Elektronenkonfigurationen:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  (Na);  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  (Mg). Da auf die 3s-Elektronen im Magnesium-Atom eine höhere effektive Kernladung wirkt, als auf das 3s-Elektron im Natrium-Atom, ist die erste Ionisierungsenergie für Magnesium höher. Wird jedoch ein zweites Elektron entfernt, so gehört dieses beim Natrium zu den inneren Elektronen der 2p-Orbitale. Daher ist die zweite Ionisierungsenergie für Natrium größer. Das dritte Elektron muss in beiden Fällen aus den 2p-Orbitalen entfernt werden, wobei jedoch auf die 2p-Elektronen im Magnesium-Atom wiederum die höhere Kernladung wirkt. Die dritte Ionisierungsenergie ist also wieder für Magnesium höher.
- 3.26** Für Magnesium. Da bei Magnesium das 3s-Niveau vollständig besetzt ist, nimmt es im Vergleich zum Natrium weniger bereitwillig ein Elektron auf (welches das 3p-Niveau besetzen müsste). Natrium hat die Konfiguration  $3s^1$ , sodass die Aufnahme eines Elektrons die vollständige Besetzung des 3s-Niveaus zur Folge hat. (Bei der Bildung eines  $\text{Na}^+$ -Ions wird Energie frei ( $-59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Für die Bildung eines  $\text{Mg}^+$ -Ions müsste dagegen Energie zugeführt werden; der Wert ist nicht bekannt.)
- 3.27** Das Vorzeichen sollte positiv sein. Da die Elektronenkonfiguration von Helium  $1s^2$  ist, würde ein zusätzliches Elektron das 2s-Orbital besetzen. Dieses Elektron würde durch die 1s-Elektronen abgestoßen und vom gut abgeschirmten Kern nur schwach angezogen. Insgesamt wäre damit ein schwach endotherm verlaufender Prozess zu vermuten. (In Tabellen wird häufig der Wert 0 angegeben. Danach müssten sich die angeführten Effekte gerade kompensieren.)
- 3.28** Die ersten vier Perioden (besonders die ersten drei). Dies sind auch die Elemente mit großer Häufigkeit auf der Erde. Eisen beispielsweise ist das häufigste Übergangsmetall und auch das einzige Übergangsmetall, das wir in unserer Ernährung in größeren Mengen benötigen.
- 3.29** Zu erwarten sind in jedem Fall Isotope mit einer vollen Neutronenschale (126). Die Antworten lauten also: a) 208; b) 209; c) 210.  
 (Man vergleiche aber den Hinweis zur Lösung von Übung 3.12!)
- 3.30** Beim Blei sind entsprechend der Ordnungszahl die nur schwach abschirmenden 4f-Orbitale besetzt. Die effektive Kernladung, die auf die Außenelektronen (6s und 6p) wirkt, ist daher stärker als für die Außenelektronen des Zinns (5s und 5p). Folglich ist die erste Ionisierungsenergie des Bleis größer als die des Zinns.
- 3.31** Alle Gase haben bei gleicher Temperatur die gleiche (mittlere) kinetische Energie ( $\frac{1}{2} m \cdot v^2$ ). Da Wasserstoff und Helium so niedrige Molekül- bzw. Atommassen

haben, ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen weit höher als bei anderen Gasen. Ein gewisser Anteil der Teilchen hat daher jeweils eine höhere Geschwindigkeit als die Fluchtgeschwindigkeit, die notwendig ist, um das Gravitationsfeld der Erde zu verlassen.

- 3.32** Element 117, wir nennen es hier X, würde zur Gruppe der Halogene gehören. Es sollte bei Raumtemperatur fest sein und aus  $X_2$ -Molekülen aufgebaut sein. Es sollte das Anion  $X^-$  bilden; da es jedoch an der Grenze zu den Metallen liegt, sind auch Verbindungen mit X in positiven „Oxidationsstufen“ (insbesondere I und III) zu erwarten.

## 4

## Die Ionenbindung

## LÖSUNGEN

- 4.1** a) Verzerrung der Elektronenhülle eines Teilchens durch ein anderes geladenes Teilchen.  
 b) Lücke in einer dichtesten Packung von Atomen oder Ionen, die im Zentrum einer oktaedrischen Anordnung von sechs Bausteinen dieser Packung liegt. Eine dichteste Kugelpackung aus  $n$  Bausteinen enthält genau  $n$  Oktaederlücken.  
 c) Getrennte Betrachtung bzw. Darstellung der Position der Kationen in der Struktur einer Verbindung.  
 d) Elektrostatische Anziehung zwischen einem Ion und polaren Molekülen.  
 e) Verhältnis zwischen Kationenradius und Anionenradius ( $r(\text{Kation})/r(\text{Anion})$ ).
- 4.2** Harte, spröde Kristalle; hohe Schmelztemperaturen; Schmelze und wässrige Lösung elektrisch leitend.
- 4.3** a)  $\text{K}^+$ , da der Radius durch die inneren Orbitale (3s und 3p) bestimmt wird, während bei einem K-Atom das 4s-Orbital den Radius bestimmt.  
 b)  $\text{Ca}^{2+}$ . Die Ionen sind zwar isoelektronisch, Calcium hat jedoch ein Proton mehr, was eine höhere effektive Kernladung und damit einen kleineren Ionenradius zur Folge hat.  
 c)  $\text{Rb}^+$ . Die Ionen sind wiederum isoelektronisch, wobei der Rubidium-Kern zwei Protonen mehr hat als der Brom-Kern, was eine höhere effektive Kernladung und damit einen kleineren Ionenradius zur Folge hat.  
 d)  $\text{Br}^-$ . Die Ionen sind zwar isoelektronisch, das Bromid-Ion hat jedoch ein Proton mehr, was eine höhere effektive Kernladung und damit einen kleineren Ionenradius zur Folge hat.  
 e)  $\text{O}^{2-}$ . Aufgrund der höheren Hauptquantenzahl ergibt sich für das  $\text{S}^{2-}$ -Ion eine weitere „Elektronenschale“; das Ion ist daher größer, obwohl es eine größere Protonenzahl hat.
- 4.4** a) Für NaCl, da das Chlorid-Ion kleiner ist als das Iodid-Ion. Die Anziehungskräfte sind daher im NaCl-Kristall höher. Je stärker diese Anziehung ist, desto höher ist die Schmelztemperatur.  
 b) Für Natriumchlorid, da das Natrium-Ion kleiner ist als das Kalium-Ion. Dies führt bei gleicher Ladung zu erhöhter Stabilität der Verbindung.
- 4.5** Für das  $\text{Ag}^+$ -Ion, da es die niedrigste Ladungsdichte hat.
- 4.6**  $\text{I}^-$ , da es die geringere Ladungsdichte hat.
- 4.7** Da das Zinn(II)-Ion eine recht geringe Ladungsdichte hat, ist die Bindung im Falle von  $\text{SnCl}_2$  vorwiegend ionisch. Die hohe Ladungsdichte von Zinn(IV) hat eine kovalente Bindung bei  $\text{SnCl}_4$  und damit eine niedrige Schmelztemperatur zur Folge.
- 4.8** Für Magnesiumchlorid. Das Kupfer(II)-Ion hat keine Edelgaskonfiguration, was nach der dritten Regel von Fajans eher zu kovalentem Bindungsverhalten und damit zu einer niedrigeren Schmelztemperatur führt. Eine alternative Erklärung ergibt sich aus der beim Kupfer(II)-chlorid geringeren Differenz der Elektronegativitäten und dem dadurch bedingten höheren kovalenten Anteil an der Bindung.



- 4.9** Nein. Ionische Verbindungen lösen sich nicht in unpolaren Lösemitteln, da der Löseprozess Ion/Dipol-Wechselwirkungen erfordert. Die Moleküle eines unpolaren Lösungsmittels haben kein Dipolmoment.
- 4.10** Die Anziehung zwischen dem zweifach positiven Calcium-Kation und dem zweifach negativen Carbonat-Anion ist wesentlich stärker als die Ion/Dipol-Wechselwirkungen, die zwischen den Ionen und den Wasser-Molekülen auftreten würden.
- 4.11** Magnesiumchlorid. Das kleinere, zweifach positiv geladene Magnesium-Ion hat eine signifikant höhere Ladungsdichte als das größere, einfach positive Natrium-Ion.
- 4.12**  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Wie die meisten zweifach oder dreifach positiven Kationen lagert das Eisen(II)-Ion sechs Wasser-Moleküle an. Sulfate mit zweifach positiven Kationen bilden häufig Heptahydrate, bei denen ein Wasser-Molekül mit dem Sulfat-Ion verbunden ist. Die exaktere Schreibweise wäre daher  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- 4.13** Ionen werden als geladene, nicht kompressible und nicht polarisierbare Kugeln betrachtet. Sie tendieren dazu, sich mit einer möglichst hohen Anzahl entgegengesetzt geladener Ionen zu umgeben. Das Anzahlverhältnis Kationen/Anionen insgesamt entspricht der Stöchiometrie der Verbindung.
- 4.14** Die Koordinationszahl hängt in erster Linie vom Radienquotienten ab.
- 4.15** Die Anionen sind im Allgemeinen wesentlich größer als die Kationen; es ist daher sinnvoller, das Gitter als eine Packung von Anionen zu betrachten, in deren Lücken die Kationen sitzen.
- 4.16** a) Fluorit-Struktur; b) Natriumchlorid-Struktur; c) Zinksulfid-Struktur.
- 4.17** Mit Natrium. Große, niedrig geladene Anionen werden durch große Kationen mit niedriger Ladungsdichte stabilisiert.
- 4.18** Im festen Zustand besteht eine ionische Bindung, bei der jedes Ion sechs nächste Nachbarn aufweist. In der Gasphase gibt es eine ionisch/kovalente Bindung zwischen jeweils nur zwei Atomen (bzw. Ionen). Bei gleichen Bindungspartnern führt eine höhere Koordinationszahl praktisch immer auch zu einem größeren Bindungsabstand.
- 4.19** Die Schmelztemperaturen ionischer Verbindungen hängen von der Gitterenergie ab. Natriumfluorid hat eine höhere Gitterenergie, da das Fluorid-Ion kleiner ist als das Chlorid-Ion im Natriumchlorid. Daher hat Natriumfluorid die höhere Schmelztemperatur.
- Die Kohlenstoffverbindungen dagegen sind kovalente Verbindungen mit kleinen Molekülen. Ihre Schmelztemperaturen hängen von der Stärke der intermolekularen Kräfte ab. Bei ähnlichen Struktur- und Bindungsverhältnissen wachsen diese Kräfte mit zunehmender molarer Masse an.
- 4.20** a) Kupfer(II)-chlorid. Da beide Kupfer-Ionen in niedrigen Oxidationsstufen vorliegen, spielt Kovalenz keine große Rolle. Die höhere Ladungsdichte des Kupfer(II)-Ions hat eine höhere Gitterenergie des Chlorids und damit eine höhere Schmelztemperatur für  $\text{CuCl}_2$  zur Folge.
- b) Blei(II)-chlorid. Die sehr hohe Ladungsdichte des Blei(IV)-Ions bewirkt, dass die Bindung in  $\text{PbCl}_4$  überwiegend kovalent ist und die Verbindung daher eine niedrige Schmelztemperatur hat. Das überwiegend ionische Blei(II)-chlorid hat eine hohe Schmelztemperatur.
- 4.21**  $\text{CaTiO}_3$
- 4.22** Die Radienverhältnisse sind 0,32 (LiAt), 0,516 (NaAt), 0,676 (KAt), 0,738 (RbAt) und 0,804 (CsAt). Daher sollte LiAt Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur annehmen, NaAt und KAt Natriumchlorid-Struktur und RbAt und CsAt Caesiumchlorid-Struktur.

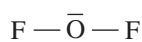
## 5

## Die kovalente Bindung

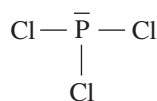
## LÖSUNGEN

- 5.1 a) Tendenz von Atomen, sich mit *acht* Valenzelektronen, also acht Elektronen auf der äußeren Schale, zu umgeben. Diese, auch Edelgaskonfiguration genannte Anordnung, ist energetisch besonders stabil. Zwingend gilt diese Regel nur für Elemente zweiten Periode.
- b) Akronym für das Modell der Valenzelektronenpaar-Abstoßung (Valence Shell Electron Pair Repulsion), eine Methode zur Vorhersage der Molekülstruktur. Grundlage des Modells ist die Vorstellung, dass diejenige Molekülstruktur die energetisch günstigste ist, bei der die Abstoßung zwischen den Elektronen möglichst gering ist.
- c) Kräfte, die zwischen den Atomen innerhalb eines Moleküls wirksam sind, in erster Linie also die kovalenten Bindungen zwischen den Atomen. Zu den intramolekularen Kräften gehören aber auch Anziehungs- und Abstoßungseffekte zwischen verschiedenen funktionellen Gruppen eines Moleküls (z.B. intramolekulare Wasserstoffbrücken) sowie Einflüsse des Raumbedarfs von Elektronenpaaren oder Gruppen auf den Bau des Moleküls.
- d) Elemente und Verbindungen, in denen alle Atome eines Kristalls durch kovalente Bindungen verbunden sind. Typische Beispiele hierfür sind Diamant und Siliciumdioxid (Quarz).
- e) Ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, innerhalb einer chemischen Bindung Elektronen anzuziehen.
- f) Intermolekulare Bindung zwischen einem stark elektronegativen Fluor-, Sauerstoff- oder Stickstoff-Atom und einem positivierten Wasserstoff-Atom eines benachbarten Moleküls.
- g) Unter Hybridisierung versteht man die Vermischung von Atomorbitalen eines Zentralatoms, die zur Bildung von Hybridorbitalen führt. Die Hybridorbitale werden so gewählt, dass eine maximale Überlappung mit Atomorbitalen anderer Atome unter Ausbildung einer kovalenten Bindung möglich ist.
- h) Akronym für Linear Combination of Atomic Orbitals, eine Theorie zur Deutung der Bindung in kovalenten Molekülen, die davon ausgeht, dass sich die Wellenfunktionen für Molekülorbitale als Summe und Differenz der Wellenfunktionen von Atomorbitalen ergeben.
- i) Ein Molekülorbital, bei dem die Elektronendichte rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie zwischen den beiden an der Bindung beteiligten Atomkernen verteilt ist.

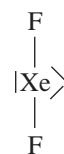
5.2



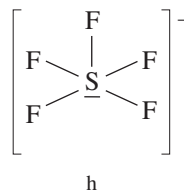
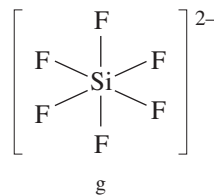
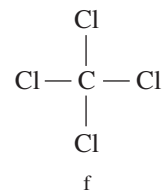
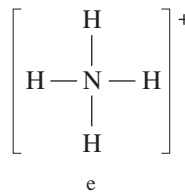
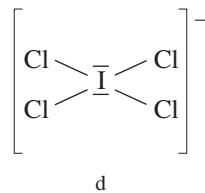
a



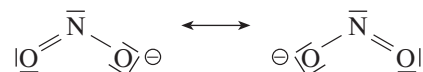
b



c



5.3 a)

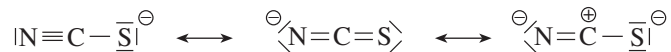


Die durchschnittliche Bindungsordnung beträgt für beide Bindungen 1,5.

b) Strukturformel siehe Lehrbuch S. 413

Die durchschnittliche Bindungsordnung beträgt für alle drei Bindungen 4/3.

5.4



Die sinnvollsten Strukturen sind die mit nur einer Formalladung.

5.5 Bei einer Struktur mit drei Einfachbindungen treten keine Formalladungen auf. Eine Struktur mit einer Doppelbindung führt zu einer positiven Formalladung an dem betreffenden Fluor-Atom. Das ist aber aufgrund der hohen Elektronegativität von Fluor sehr unwahrscheinlich.

5.6 Nachfolgend die erwarteten Strukturen (in Klammern Polyeder, von dem sich der Aufbau ableitet):

a) gewinkelt (Tetraeder)

e) tetraedisch (Tetraeder)

b) trigonal-pyramidal (Tetraeder)

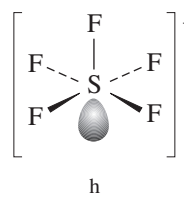
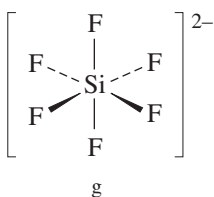
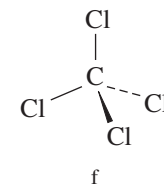
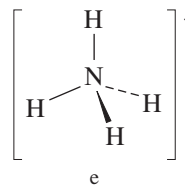
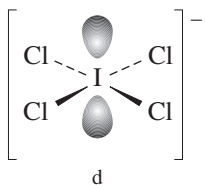
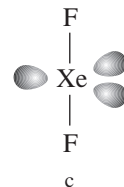
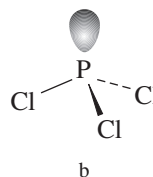
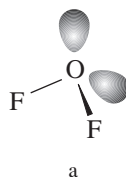
f) tetraedisch (Tetraeder)

c) linear (trigonale Bipyramide)

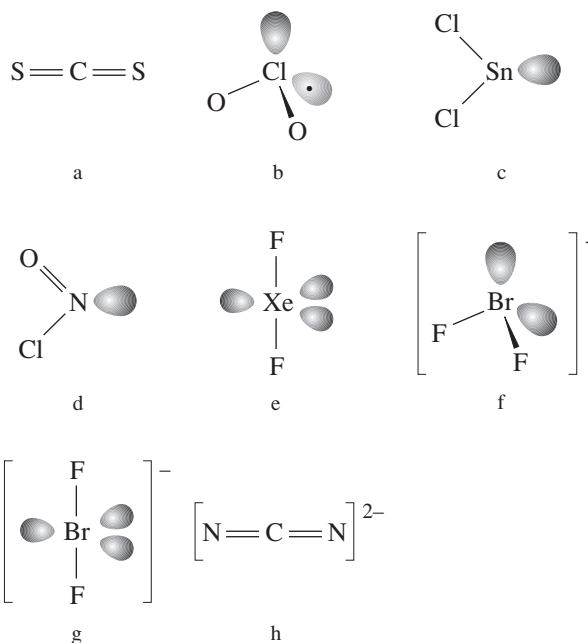
g) oktaedrisch (Oktaeder)

d) quadratisch-planar (Oktaeder)

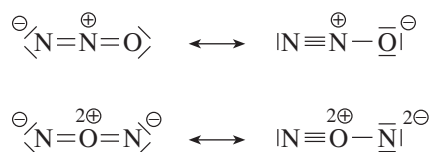
h) quadratisch-pyramidal (Oktaeder)



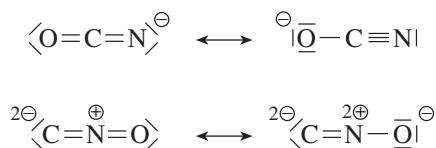
- 5.7 a)  $\text{CS}_2$ : linear, b)  $\text{ClO}_2$ : gewinkelt ( $<120^\circ$ ), c)  $\text{SnCl}_2$ : gewinkelt ( $<120^\circ$ ),  
 d)  $\text{NOCl}$ : gewinkelt ( $<120^\circ$ ), e)  $\text{XeF}_2$ : linear, f)  $\text{BrF}_2^+$ : gewinkelt ( $<109,5^\circ$ ),  
 g)  $\text{BrF}_2^-$ : linear, h)  $\text{CN}_2^{2-}$ : linear



- 5.8 Für  $\text{OF}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{SF}_5^-$   
 5.9 Nach dem VSEPR-Modell hat das bindende Elektronenpaar der As-F-Bindung wegen der hohen Elektronegativität des Fluor-Atoms einen geringeren Raumbedarf als das der As-Cl-Bindung. Das freie Elektronenpaar am Arsen-Atom kann deshalb im  $\text{AsF}_3$  einen größeren Raumbereich einnehmen.  
 5.10 Das Ion ist isoelektronisch zu  $\text{NO}_2$ ; es wäre dementsprechend gewinkelt; Bindungswinkel  $>120^\circ$ .  
 5.11 Wenn wir für beide Strukturen die Formalladungen ermitteln, so ergeben sich für die Anordnung NNO zwei Möglichkeiten, in denen jeweils zwei Atome eine einfache Formalladung aufweisen. Die beiden möglichen Strukturen für NON haben jeweils insgesamt vier Formalladungen.



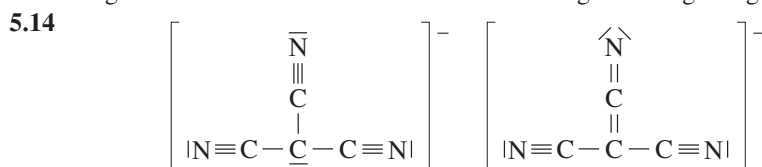
- 5.12 a) Die beiden Anordnungsmöglichkeiten der Elektronen im Cyanat-Ion ( $\text{OCN}^-$ ) haben jeweils nur eine formale Ladung. Die Elektronenanordnungen für das Isocyanat-Ion ( $\text{CNO}^-$ ) haben mindestens zwei negative und eine positive Formalladung. Die Anordnung der Atome im Cyanat-Ion ist also weitaus ungünstiger.



- b) In den beiden möglichen Elektronenanordnungen für das  $\text{CON}^-$ -Ion treten jeweils fünf Formalladungen auf! Es ist also sehr unwahrscheinlich, dass ein solches Teilchen gebildet wird.



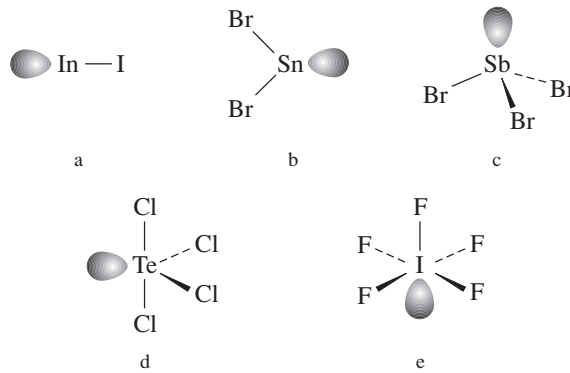
- 5.13** Wir betrachten für beide Fälle die Bindungsordnung der entstehenden Ionen mithilfe eines MO-Diagramms entsprechend Abbildung 5.45:  $\text{NO}^+$  und  $\text{CN}^-$  enthalten beide eine Dreifachbindung während  $\text{NO}^-$  und  $\text{CN}^+$  jeweils eine Doppelbindung enthalten. Die erste Reaktion ist daher energetisch begünstigt.



Die erste Abbildung zeigt die konventionelle Bindungsdarstellung für dieses Teilchen. Von dieser Basis ausgehend sollten die Elektronenpaare tetraedrisch um das Zentralatom angeordnet sein, was für das gesamte Molekül eine trigonal-pyramidale Geometrie zur Folge hätte. Die planare Anordnung deutet an, dass das  $\pi$ -Bindungssystem sich über das gesamte Molekül erstreckt. Die zweite Abbildung zeigt eine der Grenzstrukturen, in der ein konjugiertes  $\pi$ -System vorliegt.

- 5.15** Für Iodchlorid, denn es ist ein polares Molekül. Die beiden Moleküle haben dieselbe Anzahl an Elektronen, die Dispersionskräfte tragen also in beiden Fällen gleichermaßen zu den intermolekularen Kräften bei. Iodchlorid jedoch hat ein permanentes Dipolmoment, das zu stärkeren Wechselwirkungen führt.
- 5.16** Polar:  $\text{OF}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ;  $\text{SF}_5^-$ -Ion. Unpolar:  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{ICl}_4^-$ -Ion,  $\text{NH}_4^+$ -Ion,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ -Ion.
- 5.17** Generell zu erwarten ist für Molekülverbindungen, dass jeweils das Halogenid mit der größeren Anzahl an Halogenatomen eine höhere Siedetemperatur hat da, mehr Elektronen und somit stärkere Dispersionskräfte vorliegen. Eine mögliche Erklärung für die Ausnahme im Falle von  $\text{SbCl}_3$  ist, dass Antimon schon einen deutlich metallischen Charakter aufweist. So ergibt sich für  $\text{SbCl}_3$  ein beträchtlicher ionischer Bindungsanteil und entsprechende Eigenschaften, während die Bindung im  $\text{SbCl}_5$  überwiegend kovalent ist. In  $\text{PF}_3$  und  $\text{PF}_5$  hingegen liegen ganz überwiegend kovalente Bindungen vor.
- 5.18** a) Für Selenwasserstoff, da diese Verbindung mehr Elektronen enthält und daher die Dispersionskräfte größer sind. Die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen sind zwar etwas schwächer als bei Schwefelwasserstoff, dies ist jedoch der weniger entscheidende Faktor.
- b) Für Ammoniak, da im Ammoniak benachbarte Moleküle durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind, sodass stärkere intermolekulare Kräfte zu einer höheren Siedetemperatur führen als beim Phosphan. Im Phosphan liegen nur Dipol/Dipol-Wechselwirkungen vor.
- c) Für Arsan, da die größere Elektronenzahl zu stärkeren Dispersionskräften als beim Phosphan führt. Die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen sind zwar etwas schwächer als im Phosphan, dies ist jedoch der weniger entscheidende Faktor.

5.19



Mögliche Hybridisierung: a)  $sp$ ; b)  $sp^2$ ; c)  $sp^3$ ; d)  $sp^3d$ ; e)  $sp^3d^2$

5.20 a) Es liegen  $sp$ -Hybridorbitale vor, die die lineare Anordnung erklären.

b) Es liegen  $sp^3$ -Hybridorbitale vor, die die tetraedrische Anordnung erklären.

5.21 a)  $sp^3$ ; b)  $sp^3$ ; c)  $sp^3d$ ; d)  $sp^3d^2$ ; e)  $sp^3$ ; f)  $sp^3$ ; g)  $sp^3d^2$ ; h)  $sp^3d^2$

5.22 a) Die Bindungsordnung wäre  $1/2$  und das Ion wäre paramagnetisch (vgl. Lehrbuch Abb. 5.38)

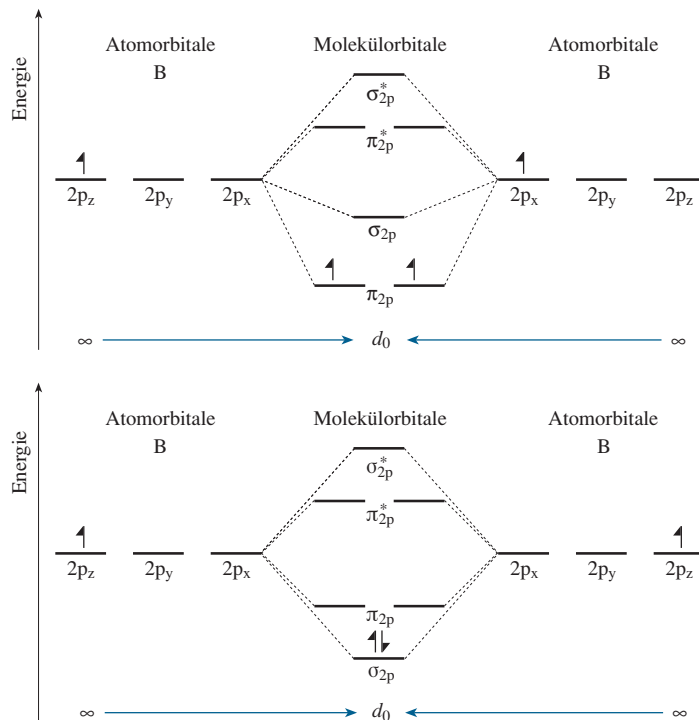
b) Nein, denn es ergeben sich ebenso viele voll besetzte bindende wie antibindende Molekülorbitale, also eine Bindungsordnung von null (vgl. Lehrbuch Abb. 5.39).

c) Bindungsordnung  $2 \frac{1}{2}$ . Elektronenkonfiguration KK  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^1$  (vgl. Lehrbuch Abb. 5.43).

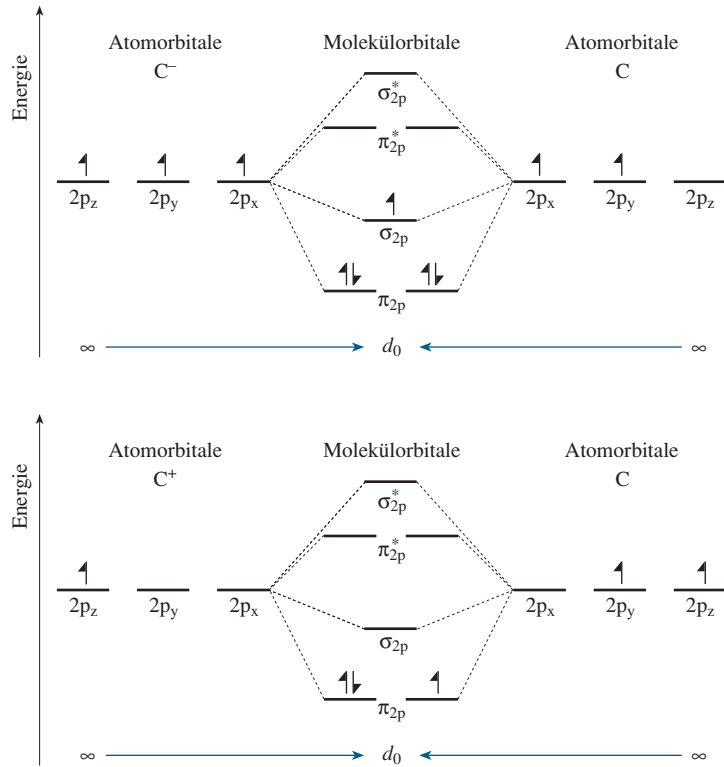
Bindungsordnung  $2 \frac{1}{2}$ . Elektronenkonfiguration KK  $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^1$ .

5.23  $\text{NO}^+$ : Es handelt sich um eine Dreifachbindung.  $\text{NO}^-$ : Es handelt sich um eine Doppelbindung (vgl. Lehrbuch Abb. 5.43).

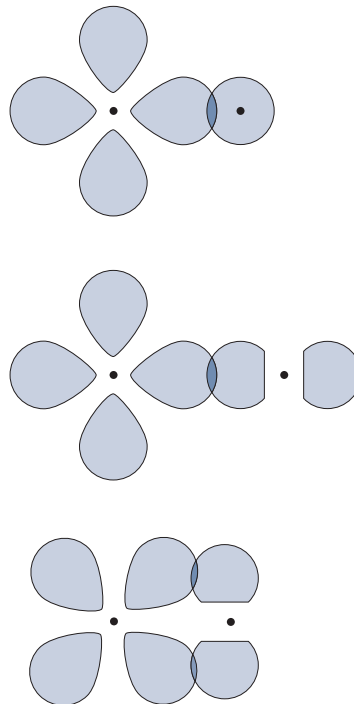
5.24 Es handelt sich um eine Einfachbindung. Orientiert man sich bezüglich der Abstufung der Orbitalenergie an den vorangehenden Elementen so sind zwei ungepaarte Elektronen zu erwarten. Bei einer Energieabfolge wie bei den schwereren Elementen der zweiten Periode wären gepaarte Elektronen zu vermuten. Im ersten Fall sollte das Molekül paramagnetisch sein. Im zweiten Fall wird ein diamagnetisches Molekül erwartet.



5.25 Die Bindungsordnungen sind  $2 \frac{1}{2}$  und  $1 \frac{1}{2}$ .



5.26 Die folgenden Abbildungen stellen die Überlappung eines s-Orbitals mit einem typischen d-Orbital zu einer  $\sigma$ -Bindung, die Überlappung eines p-Orbitals mit einem typischen d-Orbital zu einer  $\sigma$ -Bindung und die Überlappung eines p-Orbitals mit einem typischen d-Orbital zu einer  $\pi$ -Bindung dar. Die Atomkerne sind durch schwarze Punkte dargestellt.



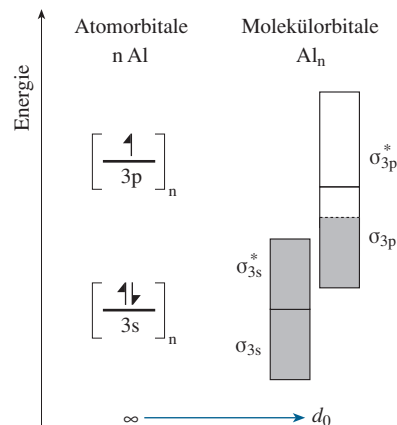
# 6

## Die metallische Bindung

### LÖSUNGEN

- 6.1 Hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, hohes Reflexionsvermögen.  
 6.2 Eisen, Kupfer, Aluminium und Zink  
 6.3 Die Überlappung des 3s- und des 3p-Bandes hat zur Folge, dass Elektronen aus dem vollständig besetzten 3s-Band in das 3p-Band übergehen und sich so im ganzen Kristall frei bewegen können. Man vergleiche dazu Abbildung 6.4 im Lehrbuch.

6.4



- 6.5 Damit metallisches Verhalten auftreten kann, müssen die Orbitale sehr vieler Atome überlappen. In der Gasphase bewegen sich jedoch einzelne Metallatome oder auch kleine Moleküle.  
 6.6 Unter einer n-Dotierung versteht man die Substitution eines kleinen Anteils der Atome eines Halbleiters durch Atome, die ein Valenzelektron mehr aufweisen als ein Atom des Halbleiters. Bei der p-Dotierung hat das Dotierungs-Atom ein Elektron weniger.  
 6.7 Unter einem Defektelektron versteht man das Fehlen eines Elektrons in der kovalenten Bindung in einem Halbleiter. Dieses „Elektronenloch“ kann sich rasch von Atom zu Atom durch das Gitter bewegen; es ermöglicht so eine „Löcherleitung“. Man sagt auch, ein Defektelektron sei über das gesamte Gitter *delokalisiert*.  
 6.8 Die Eigenschaft, als Gleichrichter wirken zu können.  
 6.9 Die kubisch dichteste Packung, die hexagonal dichteste Packung und das kubisch innenzentrierte Gitter.  
 6.10 Die beiden dichtesten Packungen unterscheiden sich in der Lage der dritten Schicht: In der hexagonal dichtesten Packung liegt die dritte Schicht genau oberhalb der ersten Schicht (Schichtenfolge AB), während in der kubisch dichtesten Packung erst die vierte Schicht mit der ersten übereinstimmt (Schichtenfolge ABC).



## 7

# Thermodynamik anorganischer Stoffe

## LÖSUNGEN

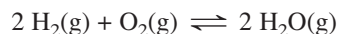
- 7.1 a) Enthalpieänderung bei der Spaltung eines Stoffes in gasförmige Atome. Da bei diesem Prozess Bindungen gebrochen werden müssen, haben alle Atomisierungsenthalpien ein positives Vorzeichen; b) thermochemische Größe, die ein Maß für die Ordnung in einem chemischen System darstellt; c) Enthalpieänderung bei der Bildung eines Stoffes aus den Elementen in ihren Standardzuständen ( $p = 1000$  hPa,  $T$  meist 298 K) (die Standardbildungsenthalpie wird üblicherweise auf eine Stoffmenge von einem Mol bezogen); d) Enthalpieänderung für das Aufbrechen einer (kovalenten) Bindung. Da Energie aufgewendet werden muss, haben alle Werte ein positives Vorzeichen. Bei mehreren gleichartigen Bindungen erhält man eine *mittlere* Bindungsenthalpie, wenn man den Gesamtbetrag, der zum Bruch aller Bindungen notwendig ist, durch die Zahl der Bindungen dividiert. e) Enthalpieänderung für den Übergang eines gasförmigen Ions in ein (in wässriger Lösung vorliegendes) hydratisiertes Ion.

- 7.2 Die Entropie nimmt ab, da sich die Anzahl gasförmiger Teilchen bei der Reaktion verringert:



Da die Entropie abnimmt, muss auch die Reaktionsenthalpie negativ sein, damit die Reaktion ablaufen kann.

- 7.3 Das Gleichgewicht der exotherm verlaufenden Reaktion



liegt bei Raumtemperatur weit auf der rechten Seite. Die Teilchenzahl verringert sich und damit nimmt die Entropie ab. Also muss die Reaktionsenthalpie (exotherme Reaktion) für die Gleichgewichtslage verantwortlich ist. Erst bei sehr hohen Temperaturen überwiegt der negative Entropieterm ( $T\Delta S^0$ ) den Enthalpieterm, was entsprechend der Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  bei einer negativen Reaktionsenthalpie zu einer positiven freien Enthalpie führt. Mit steigender Temperatur findet also zunehmend die Rückreaktion, die Zersetzung von Wasser, statt.

- 7.4 a)  $\Delta H_f^0 = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 $\Delta S_f^0 = 70 - 131 - 0,5 \cdot 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $= -163,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,1635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta G_f^0 = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \cdot (-0,1635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$   
 $= -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Reaktion kann bei Raumtemperatur und normalem Druck weitgehend ablaufen.

- b)  $\Delta H_f^0 = 33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 $\Delta S_f^0 = 240 - 0,5 \cdot 192 - 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $= -61 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,061 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta G_f^0 = 33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (298 \text{ K})(-0,061 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$   
 $= 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Reaktion kann bei Raumtemperatur und normalem Druck nicht merklich ablaufen.

**7.5** Die Dreifachbindung im Kohlenstoffmonoxid-Molekül ist stärker sein als die im isoelektronischen Stickstoff-Molekül, da Kohlenstoffmonoxid ein polares Molekül ist und somit zum kovalenten Anteil der Bindung eine elektrostatische Anziehung hinzukommt.

**7.6** Bindungsenthalpien der aufgebrochenen Bindungen  $4(\text{S-S}) + 8(\text{H-S})$ :

$$(4 \cdot 265 + 8 \cdot 367) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 3996 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bindungsenthalpien der geknüpften Bindungen  $8(\text{S-S}) + 4(\text{H-H})$ :

$$(8 \cdot 265 + 4 \cdot 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 3864 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Danach sollte die Reaktionsenthalpie etwa folgenden Wert haben:

$$\Delta H_{\text{R}}^0 \approx (3996 - 3864) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**7.7** Bindungsenthalpien der aufgebrochenen Bindungen  $4(\text{C-H}) + 4(\text{F-F})$ :

$$4 \cdot 416 + 4 \cdot 159) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bindungsenthalpien der geknüpften Bindungen  $4(\text{C-F}) + 4(\text{H-F})$ :

$$4 \cdot 492 + 4 \cdot 570) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4248 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Danach sollte die Reaktionsenthalpie etwa folgenden Wert haben:

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = (2300 - 4248) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1948 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Reaktionsentropie sollte nahe bei null liegen, da sowohl auf der Produkt- als auch auf der Eduktseite vier Mol Gas vorliegen. Das Gleichgewicht liegt also ganz auf der rechten Seite. Beachten Sie, dass der stark exotherme Verlauf der Reaktion in erster Linie durch die schwache F-F-Bindung und die starke H-F-Bindung zu Stande kommt.

**7.8** Betrachtet man die Absolutwerte der Gitterenthalpien ergibt sich folgende Reihenfolge: Natriumchlorid, Lithiumfluorid, Magnesiumoxid. LiF hat eine höhere Gitterenthalpie als NaCl, da die Ionen kleiner sind. MgO hat die höchste Gitterenthalpie dieser drei Stoffe, da die Ladungen der Ionen höher sind.

**7.9** Die ersten drei Terme sind  $[6/1 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3}] = 2,13$ . Wir müssen also weitere Terme einbeziehen, um uns dem Grenzwert 1,748 zu nähern.

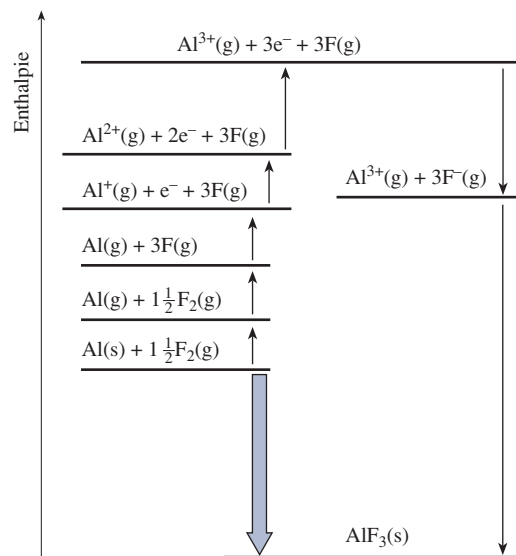
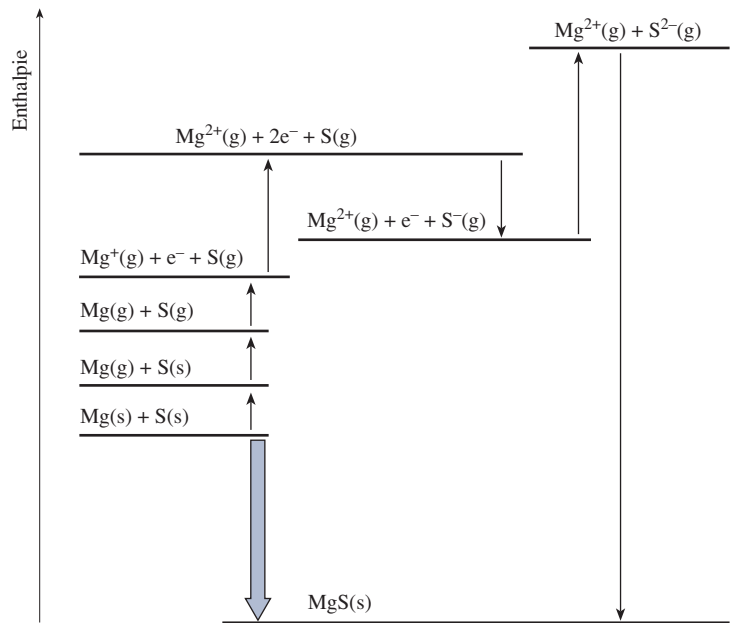
**7.10 a)** Wir verwenden die Formel aus dem Lehrbuch, Seite 131. Im Caesiumchlorid haben sowohl das Caesium- als auch das Chlorid-Ion die Koordinationszahl acht. Der Ionenradius des Caesium-Ions (Koordinationszahl 8) beträgt 188 pm (Anhang C). Für das Chlorid-Ion enthält der Anhang C nur eine Angabe für die Koordinationszahl 6 (167 pm). Wenn wir mit diesen Werten rechnen, müssen wir also einen kleinen Fehler bei der Berechnung des Abstands in Kauf nehmen. Der so berechnete Wert beträgt 355 pm (experimenteller Wert 356 pm). Der Madelung-Faktor ist 1,763 (Tabelle 7.3), der Bornsche Exponent  $(12 + 9)/2 = 10,5$ . Bei Verwendung dieser Werte ergibt sich folgender Wert für die Gitterenergie:

$$E_{\text{G}} = -624146 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -624 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ Die Gitterenthalpie bei } 298 \text{ K beträgt demnach } -624 + 3 = -621 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ (Siehe hierzu Randspalte, Lehrbuch S. 131)}$$

b) Mit den Zahlenwerten für die Ionenradien (126 pm ( $\text{Ca}^{2+}$ ) bzw. 117 pm ( $\text{F}^{-}$ )), den Madelungfaktor (2,519) und den Bornschen Exponenten (8) ergibt sich für die Gitterenergie folgender Wert:

$$E_{\text{G}} = -25199339 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ Die Gitterenthalpie bei } 298 \text{ K beträgt demnach } -2520 + 3 = -2517 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

## 7.11

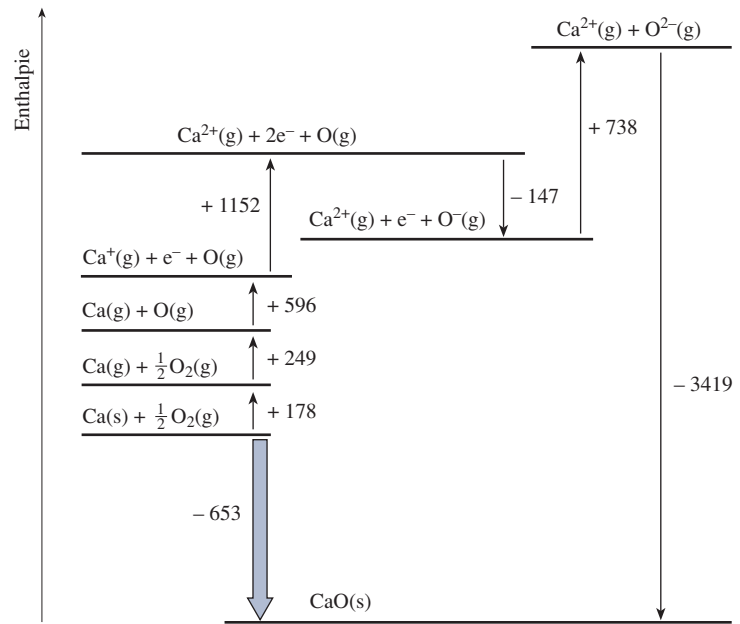


## 7.12 Born-Haber-Kreisprozess:

$$\Delta H^0(\text{NaH}) = \Delta H^0(\text{Na(g)}) + \Delta H^0(\text{H}) + I_1(\text{Na}) + E_A(\text{H}) + E_G(\text{NaH})$$

$$E_A(\text{H}) = (-56 - 107 - 218 - 502 - (-804)) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 7.13

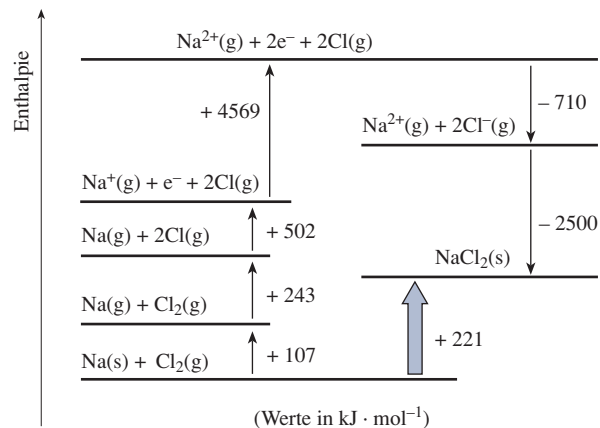
(Werte in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Man erhält aus dem Born-Haber-Kreisprozess für die Bildungsenthalpie von Calciumoxid einen Wert von  $-653 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Dies stimmt gut mit dem tabellierten Wert von  $-635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  überein. Für ein  $\text{Ca}^+\text{O}^-$  würde sich  $\Delta H^0$  aus einem Kreisprozess folgendermaßen ergeben:

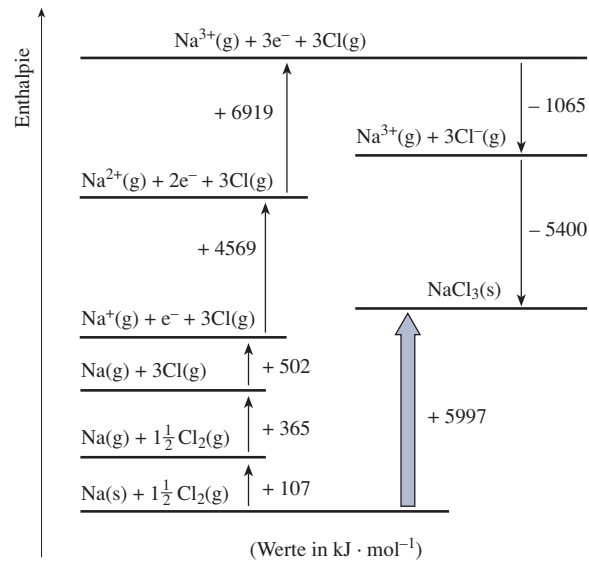
$$\Delta H^0 = (178 + 249 + 596 - 147 - 800) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Da die Reaktionsentropie für die Bildung von CaO negativ ist, kann  $\text{Ca}^+\text{O}^-$  thermodynamisch nicht stabil sein.

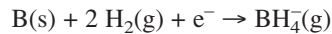
## 7.14

(Werte in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Wie ersichtlich, ergeben sich für die Bildungsenthalpien von  $\text{NaCl}_2$  und  $\text{NaCl}_3$  stark positive Werte. Obwohl die Absolutbeträge der Gitterenthalpien durch die höher geladenen Ionen weit größer sind, reicht dies nicht aus, um die Ionisierung von ein oder zwei (inneren) 2p-Elektronen zu kompensieren.



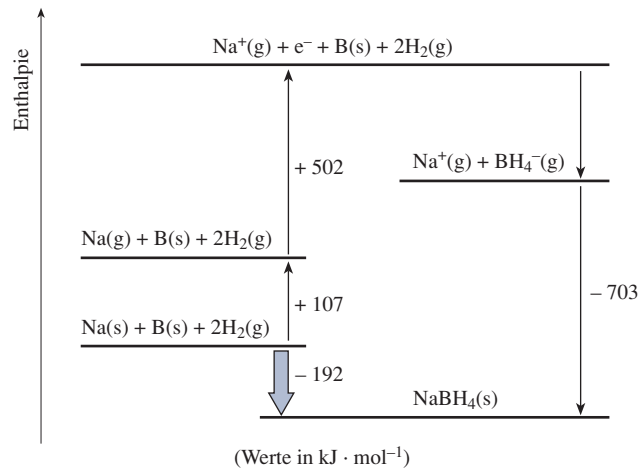
**7.15** Gesucht ist die Enthalpieänderung für die folgende Reaktion:



Man erhält diese Größe über ein über ein dem Born-Haber-Kreisprozess ähnliches Diagramm.

$$-192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (107 + 502 + \Delta H^0(\text{BH}_4^-(\text{g})) - 703) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^0(\text{BH}_4^-(\text{g})) = -98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**7.16** Da Magnesiumoxid aus zweifach geladenen Ionen besteht, hat es eine weit höhere Gitterenergie (Absolutbetrag) als Magnesiumchlorid, das aus einem zweifach und einem einfach geladenen Ion besteht. Die zum Aufbrechen des Gitters aufzubringende Energie wird bei Magnesiumoxid größer sein als die Energie, die bei der Hydratation frei wird.

**7.17**  $\Delta H_L^0(\text{LiCl}) = (862 - 520 - 378) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_L^0(\text{MgCl}_2) = (2523 - 1921 - 2 \cdot 378) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Magnesiumchlorid hat durch seine größere Kationenladung eine weit höhere Gitterenthalpie als Lithiumchlorid. In ähnlicher Weise hat das zweifach positive Magnesium-Ion eine weit höhere Hydratationsenthalpie als das einwertige Lithium-Ion.

Die Gitterenthalpie von  $\text{MgCl}_2$  ist etwa drei mal so groß wie die von  $\text{LiCl}$ , während die Hydratationsenthalpie des Magnesium-Ions fast vier mal so groß wie die des Lithium-Ions ist.

**7.18 Schwefeldioxid:**

$$\Delta H_f^0 = -297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S_f^0 = (248 - 32 - 205) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,011 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0 = -297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \cdot (0,011 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Schwefeltrioxid:

$$\Delta H_f^0 = -396 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\Delta S_f^0 = (257 - 32 - 1,5 \cdot 205) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -82,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,0825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_f^0 = -396 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \cdot (-0,0825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -371 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- a) Die Entropieänderung ist negativ, da die Anzahl der Gasteilchen im Verlauf der Reaktion abnimmt.
- b) Die Bildung von Schwefeltrioxid ist bei 298 K thermodynamisch bevorzugt.
- c) Schwefeldioxid.
- d) Wenn Schwefeldioxid gebildet wird, obwohl Schwefeltrioxid das thermodynamisch bevorzugte Produkt ist, müssen kinetische Faktoren eine Rolle spielen. Die Bildung von Schwefeltrioxid erfordert also eine hohe Aktivierungsenergie.

**7.19** Die Gitterenergie (Absolutbetrag) von Calciumchlorid ist weitaus größer als die von Kaliumchlorid. Dieses wird durch die höhere Hydratationsenergie des Calciumchlorids nicht kompensiert.

**7.20** a) Die Lösungsentropie von NaCl und AgCl sollten ganz ähnliche Zahlenwerte aufweisen, denn das Auflösen der beiden Verbindungen erfolgt mit derselben Änderung der Teilchenzahl. Also wird auch die freie Lösungsenthalpie von Silberchlorid größer sein als von Natriumchlorid.

$$\Delta G_L^0 = \Delta H_L^0 - T\Delta S_L^0.$$

Die freie Lösungsenthalpie hängt unmittelbar mit dem Löslichkeitsprodukt zusammen; ein höherer Wert für  $\Delta G_L^0$  bedeutet ein geringeres Löslichkeitsprodukt. AgCl muss also schlechter löslich sein als NaCl.

b) Natriumchlorid:

Die Gitterenthalpie beträgt:

$$-4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-406 - 378) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -788 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Silberchlorid:

Die Gitterenthalpie beträgt:

$$-66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-473 - 378) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -917 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

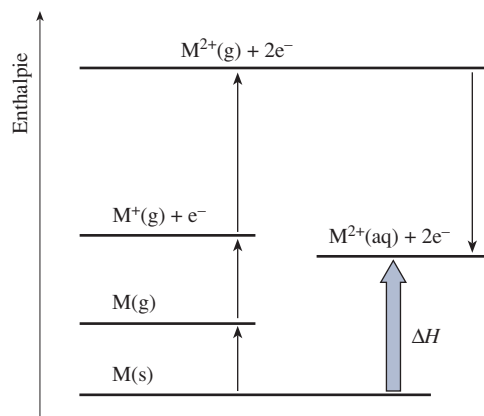
c) Natriumchlorid:

Wir verwenden die Formel aus dem Lehrbuch, Seite 131. Mit einem Teilchenabstand von 281,5 pm bei Raumtemperatur und einem Bornschen Exponenten von 8 ergibt sich eine Gitterenergie bei 298 K von  $-755 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , also eine recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für die Gitterenthalpie. (Auf die geringen Unterschiede zwischen Gitterenergie und -enthalpie und die Umrechnung von 0 K auf 298 K verzichten wir an dieser Stelle; dies ist im Einzelnen auf S. 131 im Lehrbuch erläutert.)

Silberchlorid:

Mit einem Teilchenabstand von 277,5 pm bei Raumtemperatur und einem Bornschen Exponenten von 9,5 ergibt sich eine Gitterenergie von  $-783 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , also ein deutlich zu kleiner Wert (Absolutbetrag) verglichen mit dem experimentell bestimmten Wert für die Gitterenthalpie. Wahrscheinlich hat die Bindung im Silberchlorid einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil, wie es die Regeln von Fajans für eine  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration des  $\text{Ag}^+$ -Ions vorhersagen würden.

7.21 Folgendes Diagramm lässt sich konstruieren:



Setzt man die Werte für Magnesium ein, so gilt:

$$\Delta H^0 = (147 + 744 + 1\,457 - 1\,921) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 427 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Setzt man die Werte für Blei ein, so gilt:

$$\Delta H^0 = (195 + 722 + 1\,457 - 1\,481) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 893 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der einzige signifikante Unterschied besteht in den Hydratationsenthalpien der beiden Ionen. Wenn wir die Ladungsdichte betrachten, so stellen wir fest, dass die Ladungsdichte des Magnesium-Ions weit größer ist als die des Blei(II)-Ions. Es besteht daher eine stärkere Anziehung (was eine exothermere Reaktion zur Folge hat) zwischen dem Magnesium-Ion und den Wasser-Molekülen, als dies für den entsprechenden Prozess beim Blei(II)-Ion der Fall ist (man kann auch die unterschiedlichen Ionenradien anführen, da die Ladungen gleich sind).

7.22 Für alle Lanthanoide ist die dritte Ionisierungsenergie relativ gering – gering genug, um durch die höhere Gitterenergie bei einem dreifach positiven Ion kompensiert zu werden. Die vierte Ionisierungsenergie ist dagegen zu hoch, um durch einen entsprechenden Anstieg der Gitterenergie ausgeglichen zu werden.

7.23  $\Delta H_R^0 = 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) - 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})) = -3\,316 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bei dieser Überlegung bleibt die Schmelzenthalpie von Eisen unberücksichtigt. Da diese nur  $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  beträgt, ist der Fehler gering.

7.24 Metalle „wollen“ die Elektronen sicherlich nicht „loswerden“, was aus den hohen positiven Werten für die Ionisierungsenergien hervorgeht. Die Elektronenaffinität der Nichtmetall-Atome ist in der Regel negativ, die Bildung mehrfach negativ geladener Nichtmetall-Anionen ist jedoch stets endotherm.

## 8

# Reine Stoffe und Zweistoffsysteme

## LÖSUNGEN

- 8.1** Das Volumen  $V$  des Gases und seine Stoffmenge  $n$  liegen fest. Gefragt ist nach der Druckänderung bei Temperaturerhöhung. Es gilt das allgemeine Gasgesetz  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  sowohl für  $T_1 = 298,15 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) als auch für  $T_2 = 773,15 \text{ K}$  ( $500^\circ\text{C}$ )  $p_1 \cdot V = n \cdot R \cdot T_1$ ;  $p_2 \cdot V = n \cdot R \cdot T_2$   
Nach Division und Umstellung ergibt sich:

$$p_2 = p_1 \cdot (T_2/T_1) = 600 \text{ hPa}(773,15 \text{ K}/298,15 \text{ K}) = 1\,556 \text{ hPa}$$

- 8.2** Wir verwenden das allgemeine Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad n = \frac{m}{M}$$

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$m = \frac{M \cdot p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$m = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 200\,000 \text{ hPa} \cdot 10 \text{ l} / (83,144 \text{ hPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K})$$

$$m = 2\,626 \text{ g}$$

- 8.3** Wir verwenden das allgemeine Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad n = \frac{m}{M}$$

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}$$

$$M = 0,0335 \text{ g} \cdot 83,144 \text{ hPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 398,15 \text{ K} / (620 \text{ hPa} \cdot 0,1 \text{ l})$$

$$M = 17,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 8.4** Unter einem idealen Gas versteht man ein Gas, bei dem das Eigenvolumen der Gasteilchen vernachlässigbar gering ist und bei dem keine Kräfte zwischen den Gasteilchen wirksam sind. Abweichungen zeigen insbesondere die Gase, deren Moleküle ein permanentes Dipolmoment aufweisen. Mit Abweichungen muss insbesondere bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken gerechnet werden.

- 8.5** Wir verwenden das allgemeine Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad n = \frac{m}{M}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

$$\text{H}_2: \quad \rho = 800 \text{ hPa} \cdot 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (83,144 \text{ hPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K})$$

$$= 0,066 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{SF}_6: \quad \rho = 800 \text{ hPa} \cdot 146,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (83,144 \text{ hPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K})$$

$$= 4,79 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$



- 8.6** Wir verwenden das allgemeine Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad n = \frac{m}{M}$$

$$M = \left( \frac{m}{V} \right) \frac{R \cdot T}{p}$$

$$= 0,7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 83,144 \text{ hPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 383,15 \text{ K} / 830 \text{ hPa}$$

$$= 26,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 8.7** Wir verwenden das Grahamsche Gesetz:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$M_1 = 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1,173^2 = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 8.8** Zunächst wird berechnet, welches Volumen  $V_2$  das Gas in der Stahlflasche bei einem Druck  $p_2$  von 1 050 hPa einnehmen würde.

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

$V_2 = (p_1/p_2) V_1 = (20 \cdot 10^6 \text{ Pa} / 1050 \cdot 10^2 \text{ Pa}) 10 \text{ l} = 1905 \text{ l}$ . Davon verbleiben 10 l in der Stahlflasche. Zur Verfügung stehen also 1 895 Liter. Dies entspricht 1 895 l / 2,5 l = 758 Ballons.

- 8.9** Unter dem Joule-Thomson-Effekt versteht man die Tatsache, dass sich die Temperatur realer Gas bei der Expansion durch eine Düse ändert; in der Regel kühlen sie sich ab. Der Joule-Thomson-Effekt wird zur Erzeugung tiefer Temperaturen und zur Verflüssigung von Gasen genutzt.

- 8.10** In dem Kolben, der zusätzlich flüssiges Wasser enthält steigt der Druck viel stärker an, da der Dampfdruck des flüssigen Wassers exponentiell mit der Temperatur zunimmt, der Druck nach dem allgemeinen Gasgesetz jedoch nur linear mit der Temperatur ansteigt.

- 8.11** Wir verwenden zur Lösung die Clausius-Clapeyronsche Gleichung:

$$\ln \left( \frac{p}{p^0} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{verd}}^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{\text{verd}}^0}{R}$$

Wir kennen die Siedetemperatur beim Standarddruck von 1 000 hPa (373,15 K) und können daraus die Verdampfungsentropie berechnen

$$\Delta S_{\text{verd}}^0 = R \cdot \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) + \frac{\Delta H_{\text{verd}}^0}{T} = R \cdot \ln(1) + \frac{44\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{373,15 \text{ K}}$$

$$= 117,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Mit diesen Werten kann nun die Siedetemperatur für jeden Druck berechnet werden:

$$T = \frac{\Delta H_{\text{verd}}^0}{\Delta S_{\text{verd}}^0 - R \cdot \ln \left( \frac{p}{p^0} \right)}$$

$$T = \frac{44\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{117,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \left( \frac{150}{1\,000} \right)}$$

$$= 329,2 \text{ K} = 56^\circ \text{C}$$

- 8.12** Die Viskosität einer Flüssigkeit sinkt mit steigender Temperatur.

- 8.13** Mit Röntgenbeugungsuntersuchungen: Kristalline Feststoffe zeigen charakteristische Beugungsmuster, amorphe Feststoffe hingegen nicht.

- 8.14** Ein Stoff kann dann sublimiert werden, wenn der äußere Druck niedriger ist als der Druck am Tripelpunkt.

- 8.15** Ein Manometer dient hier dazu, den Füllstand der Flasche anzuzeigen. Es erfüllt nur dann einen Zweck, wenn es sich um ein komprimiertes Gas handelt (*Beispiele*:  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , He, Ar), da nach dem allgemeinen Gasgesetz der Druck proportio-

nal zur Stoffmenge des Gases ist. Bei einem verflüssigten Gas misst man hingegen den Dampfdruck der Flüssigkeit, der unabhängig von der Menge der flüssigen Phase ist (Beispiele:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , Butan).

- 8.16** Natriumchlorid zeigt die größere Wirkung, da in einem Kilogramm Natriumchlorid mehr Teilchen enthalten sind als in der gleichen Menge Kaliumchlorid.

**8.17**  $b(\text{NaCl}) = 27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} / 58,44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,46 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$b(\text{MgCl}_2) = 3,8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} / 95,21 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

In Bezug auf die Teilchenzahlen gilt:

$$b = (2 \cdot 0,46 + 3 \cdot 0,04) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1,04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Mit der kryoskopischen Konstante von Wasser ergibt dies folgende Änderung der Schmelztemperatur:

$$\Delta T = -1,04 \cdot 1,852 \text{ K} = -1,9 \text{ K}$$

Meerwasser kann also erst bei  $-1,9^\circ\text{C}$  gefrieren.

- 8.18** Unter Umkehrosmose versteht man die Konzentrierung einer Lösung durch Anwendung eines äußeren Drucks. Das Lösemittel wandert unter dem Einfluss des Drucks, der höher sein muss als der osmotische Druck dieser Lösung durch eine semipermeable Membran in eine verdünntere Lösung.

Dieses Verfahren wird zum Beispiel in der Lebensmittelindustrie zur Konzentrierung von Fruchtsäften und Molken sowie bei der Entsalzung von Meerwasser und der Herstellung von entmineralisiertem Wasser verwendet.

- 8.19** Am Kolonnenkopf reichert sich stets die am tiefsten siedende Fraktion an, in diesem Fall das Azeotrop.

- 8.20** In fast allen Fällen führt die Verunreinigung eines Stoffs zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur. Nur wenn die Hauptkomponente und die Verunreinigung beim Erstarren Mischkristalle bilden, kann es auch zu einer Erhöhung kommen.

- 8.21** Wir verwenden die Beziehung:

$$\begin{aligned} \Delta T &= k_{\text{kr}} \cdot b = k_{\text{kr}}(n/m(\text{Lm})); (\text{Lm} \cong \text{Lösemittel}) \\ &= k_{\text{kr}}(m/M) / m(\text{Lm}) \\ M &= k_{\text{kr}} \cdot m / (\Delta T \cdot m(\text{Lm})) \\ &= 0,512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2,5 \text{ g} / (0,113 \text{ K} \cdot 0,1 \text{ kg}) \\ &= 113,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- 8.22** Zwei Stoffe können dann in jedem Verhältnis Mischkristalle bilden, wenn sie isotyp sind, die Gitterbausteine etwa gleich groß sind und zusätzlich eine chemische Ähnlichkeit besteht.

- 8.23** Die Trennwirkung bei der Gaschromatographie beruht zum einen auf der unterschiedlichen Löslichkeit der zu trennenden Gase in der stationären Phase und zum Anderen in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit.

- 8.24** Das Nernstsche Verteilungsgesetz besagt, dass sich ein gelöster Stoff so zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten verteilt, dass der Quotient der Konzentrationen in beiden Lösemitteln konstant ist. Dieser Quotient, der Verteilungskoeffizient, hängt für ein gegebenes System von zwei Lösemitteln nur von der Temperatur ab.

# 9

## Das chemische Gleichgewicht

### LÖSUNGEN

- 9.1 a)  $K_c = c(\text{CO}_2)$   
 b)  $K_c = c^2(\text{CO})/c(\text{CO}_2)$   
 c)  $K_c = c(\text{Hg}) \cdot \sqrt{c(\text{O}_2)}$   
 d)  $K_c = \sqrt{c(\text{O}_2)}$   
 e)  $K_c = \sqrt{c(\text{O}_2)}$   
 f)  $K_c = c(\text{I}_2)$
- 9.2 a) Keine Auswirkung.  
 b) Es wird mehr  $\text{I}_2$  gebildet.  
 c) Es wird mehr Ammoniak gebildet.  
 d) Keine Auswirkung.  
 e) Es wird mehr Nitrosylchlorid ( $\text{NOCl}$ ) gebildet.
- 9.3 Die Konzentration der Hydronium-Ionen wird geringer.

$$K_c = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

Weil die Massenwirkungskonstante unabhängig von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ist, muss  $c(\text{H}^+)$  kleiner werden, wenn  $c(\text{Ac}^-)$  größer wird.

- 9.4 Die Dissoziation eines Stoffes ist ein endothermer Vorgang. Entsprechend dem Prinzip des kleinsten Zwangs verschiebt sich bei einem endothermen Vorgang die Gleichgewichtslage mit steigender Temperatur auf die rechte Seite, hier auf die Seite der Iod-Atome.
- 9.5 a) Die Gleichgewichtslage verschiebt sich auf die Seite der Ausgangsstoffe, weil die Bildung der Reaktionsprodukte unter Teilchenzahlvergrößerung abläuft.  
 b) Kein Einfluss auf die Gleichgewichtslage.  
 c) Die Gleichgewichtslage verschiebt sich zu Gunsten des Kohlenstoffmonoxids.  
 d) Die Auswirkung ist die gleiche wie bei einer Druckerhöhung, das Gleichgewicht verschiebt sich auf die Seite der Ausgangsstoffe.
- 9.6 Natriumhydrogensulfat dissoziiert wie fast alle Salze praktisch vollständig in Kation und Anion ( $\text{Na}^+(\text{aq})$  und  $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ ). Die Dissoziation des Hydrogensulfat-Anions erfolgt jedoch nur teilweise nach folgendem Gleichgewicht:



$$K_c = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{HSO}_4^-)}$$

Gleichzeitig gelten die Beziehungen:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_4^{2-})$$

$$c_0(\text{HSO}_4^-) = c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Damit ergibt sich:

$$K_c = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c_0(\text{HSO}_4^-) - c(\text{H}^+)}$$

$$1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - c(\text{H}^+)}$$

$$\begin{aligned}
c^2(\text{H}^+) &= 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} (0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - c(\text{H}^+)) \\
c^2(\text{H}^+) + 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot c(\text{H}^+) - 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} &= 0 \\
c_{1,2}(\text{H}^+) &= -0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \pm \sqrt{0,64 \cdot 10^{-4} \cdot \text{l}^{-2} + 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} \\
c(\text{H}^+) &= 0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}
\end{aligned}$$

- 9.7 Die durch die Reaktion gebildete Stoffmenge an Eisen ist entsprechend der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung genauso groß wie die Stoffmenge des gebildeten Kohlenstoffdioxids (jeweils in mol). Zu berechnen ist also die Gleichgewichtskonzentration an  $\text{CO}_2$ . Es gelten die Beziehungen:

$$\begin{aligned}
K_c &= \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})} \\
c_0(\text{CO}) &= c(\text{CO}) + c(\text{CO}_2)
\end{aligned}$$

Zusammengefasst ergibt dies:

$$\begin{aligned}
K_c &= \frac{c(\text{CO}_2)}{c_0(\text{CO}) - c(\text{CO}_2)} \\
K_c \cdot c_0(\text{CO}) - K_c \cdot c(\text{CO}_2) &= c(\text{CO}_2) \\
c(\text{CO}_2) &= \frac{K_c \cdot c_0(\text{CO})}{1 + K_c} \\
c(\text{CO}_2) &= \frac{0,4 \cdot 0,35 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1 + 0,4} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}
\end{aligned}$$

Aus der Konzentration  $c$  lässt sich die Stoffmenge  $n$  berechnen.  $n = c \cdot V$ ; die Stoffmenge an  $\text{CO}_2$  beträgt also  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 2 \text{ l} = 0,2 \text{ mol}$ . Es entstehen demnach auch  $0,2 \text{ mol} \cong 11,17 \text{ g}$  Eisen im Gleichgewicht.

- 9.8 Zunächst ist aus den thermodynamischen Daten der Reaktion die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  zu berechnen:

$$\begin{aligned}
\ln K &= - \frac{87\,900 \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 498 \text{ K}} \\
&\quad + \frac{179,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 0,324; \quad K = 1,38
\end{aligned}$$

$$\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}); \quad K_p = \frac{p(\text{PCl}_3) \cdot (p(\text{Cl}_2))}{p(\text{PCl}_5)}$$

$$K = 1,38 = \frac{\frac{p_0}{p_0} \cdot \frac{p_0}{p_0}}{\frac{p(\text{PCl}_5)}{p_0}} = \frac{K_p}{p_0}$$

$$K_p = K \cdot p_0 = 1,38 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  entstehen beim Zerfall von  $\text{PCl}_5$  genau im Verhältnis 1:1. Also gilt als weitere Gleichung die folgende Beziehungen:

$$p(\text{PCl}_3) = p(\text{Cl}_2)$$

Weiterhin muss gelten, dass die Summe der Gleichgewichtsdrücke von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PCl}_3$  gleich dem Anfangsdruck von  $\text{PCl}_5$  ist:

$$p_0(\text{PCl}_5) = p(\text{PCl}_5) + p(\text{PCl}_3)$$

$p_0(\text{PCl}_5)$  ergibt sich aus der allgemeinen Gasgleichung:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = (m/M) \cdot R \cdot T$$

$$p_0(\text{PCl}_5) = \frac{1,5 \text{ g}}{208,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 498,15$$

11

$$= 29\,836 \text{ Pa}$$

damit ergibt sich:

$$1,38 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \frac{p^2(\text{PCl}_3)}{29\,836 \text{ Pa} \cdot p(\text{PCl}_3)}$$

$$p^2(\text{PCl}_3) + 1,38 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot p(\text{PCl}_3) - 41,174 \cdot 10^8 \text{ Pa}^2 = 0$$

$$p_{1,2}(\text{PCl}_3) = -0,69 \cdot 10^5 \text{ Pa} \pm \sqrt{47,61 \cdot 10^8 \text{ Pa}^2 + 41,174 \cdot 10^8 \text{ Pa}^2}$$

$$= -0,69 \cdot 10^5 \text{ Pa} \pm 9,423 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Nur die Anwendung des Plus-Zeichens führt zu einem physikalisch sinnvollen (positiven) Zahlenwert:

$$p(\text{PCl}_3) = 25\,230 \text{ Pa}$$

Der Druck des gebildeten Chlors hat den gleichen Zahlenwert. Der Gleichgewichtsdruck von  $\text{PCl}_5$  ergibt sich zu  $p(\text{PCl}_5) = 29\,836 \text{ Pa} - 25\,230 \text{ Pa} = 4\,606 \text{ Pa}$ .

- 9.9** Zunächst ist aus den thermodynamischen Daten der Reaktion die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  zu berechnen:

$$\ln K = -\frac{57\,100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}} + \frac{175,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$= -1,9258; \quad K = 0,146$$

$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g}); \quad K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

$$K = \frac{\left(\frac{p(\text{NO}_2)}{p_0}\right)^2}{\frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)}{p_0}} = \frac{K_p}{p_0}$$

$$K_p = 0,146 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 14,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Zusätzlich zum Massenwirkungsgesetz gilt die Beziehung:

$$p_{\text{ges}} = p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2)$$

Damit ergibt sich:

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p_{\text{ges}} - p(\text{NO}_2)}$$

$$p^2(\text{NO}_2) + K_p \cdot p(\text{NO}_2) - K_p \cdot p_{\text{ges}} = 0$$

$$p_{1,2}(\text{NO}_2) = -7,3 \cdot 10^3 \text{ Pa} \pm \sqrt{53,29 \cdot 10^6 \text{ Pa}^2 + 14,6 \cdot 10^7 \text{ Pa}^2}$$

Nur die Anwendung des Plus-Zeichens führt zu einem physikalisch sinnvollen (positiven) Zahlenwert

$$p(\text{NO}_2) = -7\,300 \text{ Pa} \pm 14\,117 \text{ Pa} = 6\,817 \text{ Pa}$$

Für die Volumenanteile gilt somit:  $\varphi(\text{NO}_2) = 68,17 \%$ ;  $\varphi(\text{N}_2\text{O}_4) = 31,83 \%$

- 9.10** Beim Auflösen von Calciumcarbonat entstehen Calcium-Ionen und Carbonat-Ionen. Die Carbonat-Ionen reagieren in einem zweiten, mit dem Löslichkeitsgleichgewicht gekoppelten Gleichgewicht mit den Hydronium-Ionen zu Hydrogencarbonat-Ionen und zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Auf diese Weise werden die Carbonat-Ionen ständig dem Löslichkeitsgleichgewicht entzogen, Calciumcarbonat löst sich auf. Das Sulfat-Ion hingegen ist das Anion einer starken Säure, es reagiert nicht in nennenswertem Umfang mit den Hydronium-Ionen. Die Löslichkeit von Calciumsulfat wird durch die Säure nicht beeinflusst.
- 9.11** Silberchlorid bildet mit Chlorid-Ionen leicht lösliche  $[\text{AgCl}_2]^-$ -Ionen. Diese Komplexbildungsreaktion wirkt der Löslichkeitsverminderung durch gleichionigen Zusatz entgegen und überwiegt bei höheren Konzentrationen an Chlorid-Ionen. Natriumchlorid hingegen bildet keine derartigen Komplexe.
- 9.12** Metalloxide enthalten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Diese bilden mit Hydronium-Ionen Wasser, werden also dem Löslichkeitsgleichgewicht entzogen, das Metalloxid löst sich auf.

## 10

## Säuren und Basen

## LÖSUNGEN

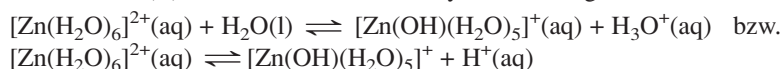
- 10.1** a) Zwei Spezies, die sich um ein Wasserstoff-Ion unterscheiden bilden ein konjugiertes Säure/Base-Paar (z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ ).  
 b) Die gleichzeitige Bildung der protonierten und der deprotonierten Spezies einer Verbindung.  

$$\text{HA} + \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^+ + \text{A}^-$$
  
 c) Ein amphoterer Teilchen kann sich je nach Reaktionspartner sowohl als Säure als auch als Base verhalten. Wasser beispielsweise reagiert mit Säuren als Base und bildet Hydronium-Ionen. Mit Basen ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) reagiert es als Säure und bildet Hydroxid-Ionen.  
 d) Gleichgewichtskonstante für die Dissoziation einer Säure. Die Säurekonstante (einer einprotonigen Säure) ist gleich dem Produkt aus Hydronium-Ionen-Konzentration und Konzentration der konjugierten Base dividiert durch die Konzentration der Säure im Gleichgewichtszustand.  
 e) Alle Säuren, die stärker sind als die durch Protonierung des Lösemittels entstandene Säure, geben ihr Proton praktisch vollständig an das Lösemittel ab. Ganz entsprechend werden alle Basen, die stärker sind als die sich vom Lösemittel ableitende Base praktisch vollständig protoniert. *Beispiel:* Das Amid-Ion ( $\text{NH}_2^-$ ) ist eine stärkere Base als das  $\text{OH}^-$ -Ion. Löst man  $\text{NaNH}_2$  in Wasser, so wird das  $\text{NH}_2^-$ -Ion vollständig in  $\text{NH}_3$  überführt.  
 f) Säure, die mehr als ein azides Wasserstoff-Atom enthält.
- 10.2** a)  $\text{ClNH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{ClNH}_3^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$   
 b)  $\text{HSO}_3\text{F}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_3\text{F}^-(\text{aq})$
- 10.3**  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+(\text{solv}) + \text{HSO}_4^-(\text{solv})$
- 10.4** a) Das Ammonium-Ion,  $\text{NH}_4^+$ ; b) das Amid-Ion,  $\text{NH}_2^-$ .
- 10.5**  $\text{HF}(\text{solv}) + \text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{solv}) + \text{F}^-(\text{solv})$
- 10.6**  $\text{HF}(\text{solv}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{F}^+(\text{solv}) + \text{HSO}_4^-(\text{solv})$   
 HF reagiert als Base und das  $\text{H}_2\text{F}^+$ -Ion ist die konjugierte Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert als Säure und das  $\text{HSO}_4^-$ -Ion ist die konjugierte Base.
- 10.7** a)  $\text{HSeO}_4^-$ (Säure)/ $\text{SeO}_4^{2-}$ (konjugierte Base);  $\text{H}_2\text{O}$ (Base)/ $\text{H}_3\text{O}^+$ (konjugierte Säure)  
 b)  $\text{HSeO}_4^-$ (Base)/ $\text{H}_2\text{SeO}_4$ (konjugierte Säure);  $\text{H}_2\text{O}$ (Säure)/ $\text{OH}^-$ (konjugierte Base).
- 10.8** Schwefelsäure. Durch die größere Anzahl an elektronegativen Sauerstoff-Atomen werden die Elektronen stärker aus der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung weggezogen, die Bindung wird schwächer, die Säurestärke steigt.
- 10.9** Das folgende Gleichgewicht liegt weitgehend auf der linken Seite:  

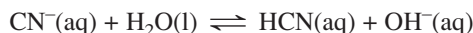
$$\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$$
  
 Das höher geladene Phosphat-Ion bildet mit dem Kupfer(II)-Ion jedoch eine stabilere Verbindung (höhere Gitterenergie, geringere Löslichkeit) als das niedriger geladene Hydrogenphosphat-Ion.  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  fällt deshalb aus.  
 Insgesamt läuft die folgende Gleichgewichtsreaktion ab:  

$$3 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$$

- 10.10** Ähnlich wie hydratisierte Eisen(III)-Ionen und Aluminium-Ionen kann auch das hydratisierte Zink(II)-Ion ein Proton aus der Hydrathülle abgeben:



- 10.11** Das Cyanid-Ion reagiert als Protonenakzeptor:

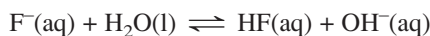


Da die Lösung stark alkalisch ist, liegt das Reaktionsgleichgewicht offenbar auf Seiten der Produkte. Das Cyanid-Ion ist also eine starke Base; Cyanwasserstoff muss dementsprechend eine schwache Säure sein.

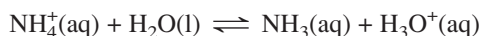
- 10.12**  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$   
 $\text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

Die Gleichgewichtslage von stufenweise ablaufenden Protolysereaktionen verlagert sich mit zunehmender Anzahl der Protolyseschnitte immer mehr auf die Seite der Ausgangsstoffe. Daher wird das zweifach protonierte Kation  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  in der geringsten Konzentration vorliegen:

- 10.13** a) Alkalisch. Das hydratisierte Kalium-Ion wird unverändert vorliegen. Das Fluorid-Ion jedoch ist die konjugierte Base einer mittelstarken Säure, sodass sich folgendes Gleichgewicht einstellt:



b) Sauer. Das Chlorid-Ion – als konjugierte Base einer sehr starken Säure – liegt unverändert vor. Das Ammonium-Ion dagegen ist die konjugierte Säure einer schwachen Base, sodass sich folgendes Gleichgewicht einstellt:



c) Sauer. Das Aluminium-Ion ist ein kleines, hoch geladenes Kation. Es ist von sechs Wasser-Molekülen umgeben. Eines der insgesamt zwölf Wasserstoff-Atome besitzt im Sinne der folgenden Reaktionsgleichung eine beträchtliche Azidität:



d) Neutral. Das hydratisierte Natrium-Ion wird unverändert vorliegen; das Iodid-Ion ist die konjugierte Base einer sehr starken Säure, sodass es auch nicht mit Wasser reagiert.

- 10.14**  $\text{Y}^-$  muss die stärkere Base sein, da die Lösung von NaY einen höheren pH-Wert hat als die Lösung von NaX. HX ist folglich die stärkere Säure.

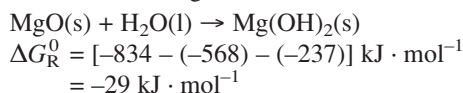
- 10.15**  $\text{A}^-$  muss aufgrund des kleineren  $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wertes die stärkere Base sein. HA ist also die schwächere und HB die stärkere Säure.

- 10.16** a)  $\text{N}_2\text{O}_5$ ; b)  $\text{CrO}_3$ ; c)  $\text{I}_2\text{O}_5$ .

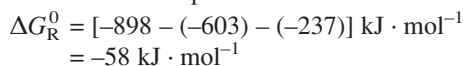
- 10.17** a)  $\text{K}_2\text{O}$ ; b)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

- 10.18** a)  $\text{SiO}_2$  (Säure),  $\text{Na}_2\text{O}$  (Base)  
 b)  $\text{NOF}$  (Säure),  $\text{ClF}_3$  (Base)  
 c)  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (Säure),  $\text{PF}_3$  (Base)  
 d)  $\text{PCl}_5$  (Säure),  $\text{ICl}$  (Base)  
 e)  $\text{POCl}_3$  (Säure),  $\text{Cl}^-$  (Base)  
 f)  $\text{Li}_3\text{N}$  (Säure),  $\text{NH}_3$  (Base)

- 10.19** Wir betrachten die folgende Reaktion:

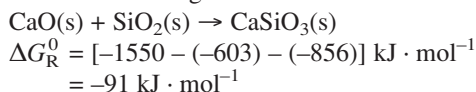


Die Werte für die entsprechende Reaktion des Calciumoxids sind:



Calciumoxid ist also eine stärkere Base als Magnesiumoxid.

- 10.20** Wir betrachten die folgende Reaktion:



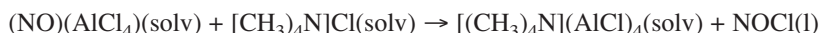
Die Werte für die entsprechende Reaktion des Kohlenstoffdioxids sind:

$$\begin{aligned}\Delta G_R^0 &= [-1130 - (-603) - (-394)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Kohlenstoffdioxid ist also eine stärkere Säure als Siliciumdioxid.

Die Reaktion von  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{SiO}_2$  verläuft endotherm ( $\Delta H_R^0 > 0$ ). Da aufgrund der Bildung von gasförmigem Kohlenstoffdioxid die Entropie stark zunimmt ( $\Delta S_R^0 > 0$ ), ist bei genügend hoher Temperatur  $T \cdot \Delta S_R^0 > \Delta H_R^0$ . Entsprechend der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt sich dann für  $\Delta G_R^0$  ein negativer Wert.

- 10.21**  $\text{NO}^+$  ist eine Lewis-Säure, also ein Elektronenpaarakzeptor;  $\text{Cl}^-$  ist entsprechend eine Lewis-Base, bzw. ein Elektronenpaardonator (bei der Bildung von  $\text{NOCl}$ ).



- 10.22**  $\text{BrF}_3(\text{l}) + \text{BrF}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+(\text{solv}) + \text{BrF}_4^-(\text{solv})$

- 10.23**  $\text{NH}_3(\text{l}) + \text{NH}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{solv}) + \text{NH}_2^-(\text{solv})$

$$K_c = c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-) = 10^{-30} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung gilt  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_2^-)$ .

$$\Rightarrow c(\text{NH}_4^+) = 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

- 10.24** a)  $\text{CN}^-(\text{solv}) + \text{HF}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{solv}) + \text{F}^-(\text{solv})$



Das Gleichgewicht a) liegt stärker auf der rechten Seite (als im wässrigen Medium), da Fluorwasserstoff (als Protonendonator) eine stärkere Säure ist als Wasser. Gleichgewicht b) dagegen liegt stärker auf der linken Seite (als im wässrigen Medium), da Fluorwasserstoff eine schwächere Base ist als Wasser.

- 10.25** a) Größer als eins, da das Silber-Ion und das Cyanid-Ion weiche Ionen sind, während und das Chlorid-Ion hart ist.

b) Kleiner als eins, da sowohl das Quecksilber- als auch Iodid-Ion weich sind, während das Chlorid-Ion hart ist.

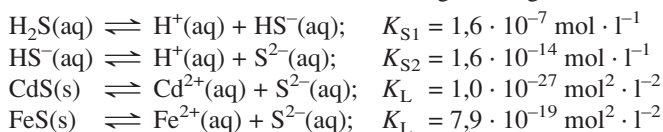
c) Größer als eins. Die Edukte sind weich/hart- bzw hart/weich-Kombinationen, sodass als Produkte hart/hart- und weich/weich-Kombinationen zu erwarten sind.

- 10.26** a)  $\text{ThO}_2$ , b)  $\text{PtAs}_2$ , c)  $\text{CaF}_2$ , d)  $\text{MgSO}_4$ , e)  $\text{CoS}$ .

- 10.27**  $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{B}(\text{OH})_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + [\text{B}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$

- 10.28** Dimethylsulfoxid muss offenbar eine weichere Base als Wasser sein. Die weiche Säure Kupfer(I) wird von Dimethylsulfoxid-Molekülen sehr viel besser solvatisiert als von Wasser-Molekülen, während das sehr viel härtere Kupfer(II)-Ion von Wasser-Molekülen besser solvatisiert wird.

- 10.29** Wir stellen zunächst die relevanten Reaktionsgleichungen auf:



Dann addieren wir die beiden Protolysereaktionen:

$$\begin{aligned}\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) &\rightleftharpoons 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}); & K_S &= K_{S1} \cdot K_{S2} = 2,6 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \\ & & &= \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}\end{aligned}$$

Die Auflösung nach der Konzentration der Sulfid-Ionen ergibt:

$$\begin{aligned}c(\text{S}^{2-}) &= 2,6 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} / (1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \\ &= 2,6 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ K_L &= c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})\end{aligned}$$



Bei einer Konzentration  $c(\text{M}^{2+})$  von  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ergibt sich als Produkt der Konzentrationen von Metall- und Sulfid-Ionen folgender Wert:

$$(0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot (2,6 \cdot 10^{-23} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) = 2,6 \cdot 10^{-25} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

Dieser Wert ist größer als  $K_L$  für Cadmiumsulfid, aber kleiner als  $K_L$  für Eisensulfid. Cadmiumsulfid wird also ausfallen, Eisensulfid nicht.

- 10.30** Damit Zinn(II)-sulfid gefällt werden kann, muss  $c(\text{Sn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$  größer sein als  $K_L = 1,3 \cdot 10^{-26} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ .

$$1,3 \cdot 10^{-26} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} = (10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot c(\text{S}^{2-})$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 1,3 \cdot 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Durch Addition der beiden Protolysereaktionen ergibt sich:

$$\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}); \quad K_S = K_{S1} \cdot K_{S2} = 2,6 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

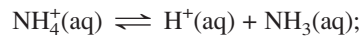
$$= \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$$K_S = K_{S1} \cdot K_{S2} = 2,6 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

$$c^2(\text{H}^+) = \frac{2,6 \cdot 10^{-21} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1,3 \cdot 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,2 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{0,2 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 0,45 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}, \text{ pH} = 0,35$$

- 10.31** Das Ammonium-Ion ist eine schwache Säure mit einem  $\text{p}K_S$ -Wert von 9,37. Es dissoziiert entsprechend der folgenden Gleichung:



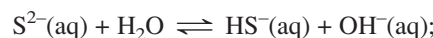
$$K_S = 4,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)}$$

Da die Säurekonstante sehr klein ist, können wir annehmen, dass die Gleichgewichtskonzentration der Ammonium-Ionen gleich der Anfangskonzentration ist. Die Konzentration der Hydronium-Ionen ist gleich der Konzentration an Ammoniak. Damit gilt:

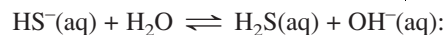
$$c(\text{H}^+) = \sqrt{4,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5$$

- 10.32** Die Sulfid-Ionen können in zwei Stufen mit Wasser reagieren:



$$K_B(\text{S}^{2-}) = \frac{K_W}{K_S(\text{HS}^-)} = 0,63 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$



$$K_B(\text{HS}^-) = \frac{K_W}{K_S(\text{H}_2\text{S})} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Nur die erste Protolysereaktion läuft also in nennenswertem Umfang (aber nicht vollständig) ab. Zur Berechnung der  $\text{OH}^-$ -Ionen-Konzentration verwenden wir deshalb die im Text hergeleitete Formel:

$$c(\text{OH}^-) = -\frac{K_B}{2} \pm \sqrt{\frac{K_B^2}{4} + K_B \cdot c_0(\text{A}^-)}$$

$$= -\frac{0,63 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{2} \pm \sqrt{\frac{(0,63 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2}{4} + 0,63 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$0,16 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 0,8$$

$$\text{pH} = 13,2$$

- 10.33** Zu berechnen ist der pH-Wert der durch die Neutralisation entstehenden Salze:  
 a)  $\text{HCOONa}$  ist das Salz aus einer mittelstarken Säure und einer starken Base. Nach Tabelle 10.2 ist das Formiat-Ion also eine schwache Base, für deren pOH-Wert die folgende Näherungsgleichung gilt:

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \left( \text{p}K_{\text{B}} - \lg \frac{c_0(\text{A}^-)}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \right) = \frac{1}{2} (10,45 - \lg 0,1) = 5,7$$

$$\text{pH} = 8,3$$

- b) Zu berechnen ist der pH-Wert einer Ammoniumchlorid-Lösung ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Wir verwenden die Näherungsgleichung für die Protolyse einer schwachen Säure:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( \text{p}K_{\text{S}} - \lg \frac{c_0(\text{HA}^-)}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \right) = \frac{1}{2} (9,37 - \lg 0,1)$$

$$\text{pH} = 5,2$$

Als Indikatoren eignen sich z. B. Kresolrot a) bzw. Methylrot b).

- 10.34** Der pH-Wert einer Pufferlösung ist durch die Henderson-Hasselbalch-Gleichung gegeben:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$$4,5 = 4,65 + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$$-0,15 = \lg c(\text{Ac}^-) - \lg c(\text{HAc})$$

$$\lg c(\text{Ac}^-) = -0,15 + \lg c(\text{HAc}) = -1,15$$

$$c(\text{Ac}^-) = 0,071 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

zu 100 mL Lösung müssen demnach 0,0071 mol Natriumacetat gegeben werden, um den pH-Wert von 4,5 einzustellen.

- 10.35** a) Es handelt sich um eine Pufferlösung aus einer schwachen Base und ihrem Salz, für deren pOH-Wert die folgende Beziehung gilt:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{B}} + \lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3)}$$

$$\text{pOH} = 4,63 + \lg \frac{\frac{0,05 \text{ mol}}{0,5 \text{ l}}}{\frac{0,1 \text{ mol}}{0,5 \text{ l}}} = 4,63 - 0,3 = 4,33$$

$$\text{pH} = 9,67$$

- b) Beide Säuren sind sehr starke Säuren. Es gilt daher:

$$c(\text{H}^+) = c_0(\text{HCl}) + c_0(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} + 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 0,5$$

- c) Die Konzentration der Hydronium-Ionen, die aus der Essigsäure stammen, kann hier vernachlässigt werden. Es gilt daher:

$$c(\text{H}^+) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

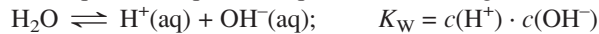
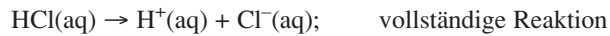
$$\text{pH} = 1,3$$

- 10.36** a)  $\text{pH} = -\lg \frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 1$

b)  $\text{pH} = -\lg \frac{10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 5$

- c) Bei dieser „akademischen“ Frage muss bedacht werden, dass bei derart geringen Konzentrationen die Hydronium-Ionen, die durch die Autoprotolyse des Wassers entstehen, mit berücksichtigt werden müssen. Die beiden Protolyse-

reaktionen dürfen jedoch nicht getrennt voneinander betrachtet werden, da es sich um miteinander gekoppelte Gleichgewichte handelt:



Es gilt die Elektroneutralitätsbedingung:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Cl}^-) + \frac{K_W}{c(\text{H}^+)}$$

$$c^2(\text{H}^+) - c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) - K_W = 0$$

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \frac{c(\text{Cl}^-)}{2} \pm \sqrt{\frac{c^2(\text{Cl}^-)}{4} + K_W} \\ &= \frac{10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{10^{-14}}{4} + 10^{-14}\right) \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} \\ &= (5 \cdot 10^{-8} \pm 1,118 \cdot 10^{-7}) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ \text{pH} &= 6,8 \end{aligned}$$



Für diese recht schwache Säure gilt folgende Näherungsgleichung:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( \text{p}K_S - \lg \frac{c_0}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \right)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6,8 - \lg 1)$$

$$\text{pH} = 3,4$$

$$c(\text{H}^+) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 4 \cdot 10^{-4} \cong 0,04\%$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( \text{p}K_S - \lg \frac{c_0}{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \right)$$

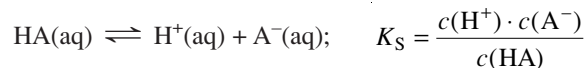
$$= \frac{1}{2} (6,8 + 3)$$

$$\text{pH} = 4,9$$

$$c(\text{H}^+) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 0,013 \cdot 100 \cong 1,3\%$$

**10.38** Zunächst berechnen wir die Säurekonstante:



Es gilt die Elektroneutralitätsbedingung:

$$K_S = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}; \quad c(\text{HA}) = c_0(\text{HA}) - c(\text{A}^-) = c_0(\text{HA}) - c(\text{H}^+)$$

$$K_S = \frac{(0,03 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2}{0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 0,03 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$= \frac{9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{0,097 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c_0(\text{HA})}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}} = 0,3 \cong 30\%$$

$$\mathbf{10.39} \quad \text{B(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB(aq)} + \text{OH}^-(\text{aq}); \quad K_{\text{B}} = \frac{c(\text{HB}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

$$c(\text{B}) = c(\text{OH}^-); \quad c(\text{B}) = c_0(\text{B}) - c(\text{HB}) = c_0(\text{B}) - c(\text{OH}^-)$$

$$K_{\text{B}} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0(\text{B}) - c(\text{OH}^-)}$$

$$\text{pH} = 12,8$$

$$\text{pOH} = 1,2$$

$$c(\text{OH}^-) = 0,063 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_{\text{B}} = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 0,063 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$K_{\text{B}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

**10.40** Wir verwenden die Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$$\begin{aligned} \text{p}K_{\text{S}} = \text{pH} - \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} &= 5,4 - \lg \frac{8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} \\ &= 5,4 + 0,4 = 5,8 \end{aligned}$$

# 11

## Oxidation und Reduktion

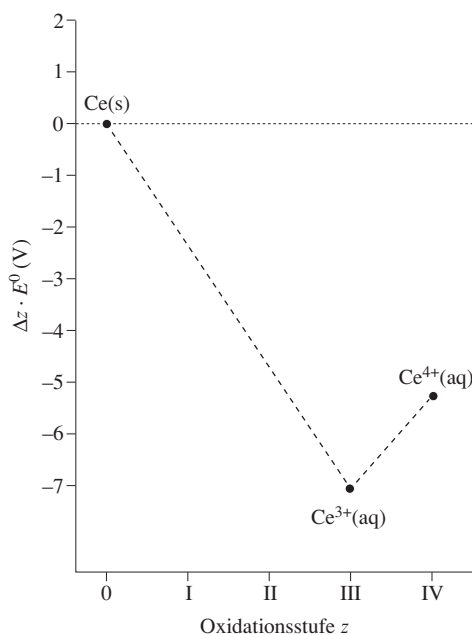
### LÖSUNGEN

- 11.1** a) Substanz, die in der Lage ist, eine andere zu oxidieren, wobei sie selbst reduziert wird. Ursprünglich verstand man unter einem Oxidationsmittel einen Stoff, der Sauerstoff abgeben kann. Im heutigen Begriffssystem handelt es sich um Stoffe, bei denen eine Atomart – durch Aufnahme von Elektronen – in eine niedrigere Oxidationsstufe übergehen kann.  
b) formal zugeordneter Zahlenwert, der angibt, wie viele Elektronen ein Atom mehr oder weniger besitzt als im elementaren Zustand. Bei mehratomigen Teilchen werden die Bindungselektronen jeweils vollständig dem Bindungspartner mit der höheren Elektronegativität zugeordnet. Die sich so ergebenden (hypothetischen) Ladungszahlen der einzelnen Atome werden als Oxidationszahlen durch römische Zahlen gekennzeichnet. Ein voran gestelltes Minuszeichen zeigt an, dass das betrachtete Ion (formal) negativ geladen wäre.
- 11.2** Frost-Diagramme erlauben auf einfache Art und Weise eine Aussage über die relative Stabilität von Ionen verschiedener Oxidationsstufen eines Elements in wässrigen Lösungen. Schwierigkeiten können sich ergeben, wenn die äußeren Bedingungen weitab von Standardbedingungen liegen oder energetisch mögliche Reaktionen nur sehr langsam bzw. praktisch gar nicht ablaufen.
- 11.3** a)  $4[N_{\text{OX}}(\text{P})] + 6 \cdot (-\text{II}) = 0$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{P})] = \text{III}$   
 b)  $3 \cdot \text{I} + [N_{\text{OX}}(\text{P})] + 4 \cdot (-\text{II}) = 0$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{P})] = \text{V}$   
 c)  $3 \cdot \text{I} + [N_{\text{OX}}(\text{P})] = 0$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{P})] = -\text{III}$   
 d)  $[N_{\text{OX}}(\text{P})] + 4 \cdot \text{I} = \text{I}$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{P})] = -\text{III}$   
 e)  $[N_{\text{OX}}(\text{P})] + 1 \cdot (-\text{II}) + 3 \cdot (-\text{I}) = 0$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{P})] = \text{V}$
- 11.4** a) Mit einem weniger elektronegativen Atom als Bindungspartner (hier Iod) hat Chlor immer die Oxidationsstufe  $-\text{I}$  (Regel 4).  
 b)  $2[N_{\text{OX}}(\text{Cl})] + 1 \cdot (-\text{II}) = 0$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{Cl})] = \text{I}$   
 c)  $2[N_{\text{OX}}(\text{Cl})] + 7 \cdot (-\text{II}) = 0$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{Cl})] = \text{VII}$   
 d)  $1 \cdot \text{I} + [N_{\text{OX}}(\text{Cl})] = 0$   
 $[N_{\text{OX}}(\text{Cl})] = -\text{I}$  (siehe auch Regel 4).
- 11.5** a)  $-\text{II}$ ; b)  $\text{II}$ ; c)  $-\text{I}$ ; d)  $\text{VI}$ ; e)  $-\text{II}$ .
- 11.6** S (IV), O ( $-\text{II}$ ), Cl ( $-\text{I}$ )  
 Unter Berücksichtigung der S/O-Doppelbindung und des freien Elektronenpaars am Schwefel-Atom ergeben sich keine Formalladungen.
- 11.7**  $-\text{I}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{III}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{VII}$ .
- 11.8** VIII. Auch VI, IV und II.

- 11.9** a) Für Magnesium von 0 nach II, für Eisen von II nach 0.  
 b) Für Stickstoff von V nach II, für Schwefel von –II nach 0.  
 c) Für Nickel von II nach 0, für Kohlenstoff von 0 nach II.  
 d) Für Mangan von VII nach II, für Schwefel von IV nach VI.
- 11.10** a)  $\text{H}_2\text{MoO}_4(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 b)  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + 10 \text{H}^+(\text{aq}) + 8 \text{e}^-$
- 11.11** a)  $\text{S}^{2-}(\text{aq}) + 8 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8 \text{e}^-$   
 b)  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + 4 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^-$
- 11.12** a)  $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$   
 b)  $6 \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{Ag}^+(\text{aq}) + 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 c)  $5 \text{HBr}(\text{aq}) + \text{HBrO}_3(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Br}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 d)  $2 \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 11.13** a)  $6 \text{CeO}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 6 \text{Ce}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{IO}_3^-(\text{aq})$   
 b)  $\text{Al}(\text{s}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{Al}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$   
 c)  $12 \text{V}(\text{s}) + 10 \text{ClO}_3^-(\text{aq}) + 18 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{HV}_2\text{O}_7^{3-}(\text{aq}) + 10 \text{Cl}^-(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 d)  $2 \text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 4 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 11.14** a)  $\text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$   
 $E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,16 \text{ V}$   
 $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
 $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$   
 $\text{MnO}_2(\text{s})$  ist demnach ein wesentlich stärkeres Oxidationsmittel als  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ .  
 Die Reaktion kann ablaufen.  
 Eine genauere Aussage über die Lage des Redoxgleichgewichts lässt sich machen, wenn man die freie Standard-Reaktionsenthalpie berechnet. Man betrachtet dazu zunächst die beiden Halbzellenreaktionen (in Bezug auf die Standard-Wasserstoffhalbzelle):  
 $E^0(\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}) = -0,16 \text{ V}$   
 $\Rightarrow \Delta G^0 = -2 \cdot F \cdot E^0 = 30,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$   
 $\Rightarrow \Delta G^0 = -2 \cdot F \cdot E^0 = -237,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta G^0$  für die Gesamtreaktion ist also negativ. Die Gleichgewichtskonstante ist viel größer als 1, die Reaktion kann daher unter Standardbedingungen praktisch vollständig ablaufen.
- b)  $E^0(\text{H}^+/\frac{1}{2} \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$   
 $E^0(\frac{1}{2} \text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,1 \text{ V}$   
 $\text{H}^+(\text{aq})$  ist ein wesentlich schwächeres Oxidationsmittel als  $\text{Br}_2(\text{aq})$ . Die Reaktion kann nicht ablaufen.
- c)  $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ V}$   
 $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$   
 $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$  ist ein wesentlich stärkeres Oxidationsmittel als das zu bildende  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ . Die Reaktion kann also ablaufen.
- d)  $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V}$   
 $E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$   
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  ist ein schwächeres Oxidationsmittel als das zu bildende  $\text{Cu}^+(\text{aq})$ . Die Reaktion kann deshalb nicht ablaufen.
- e)  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$   
 $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$   
 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  ist ein wesentlich stärkeres Oxidationsmittel als das zu bildende  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ . Die Reaktion kann daher ablaufen.

- 11.15** a) Für das Redoxpaar  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ist  $E^0 = 1,36 \text{ V}$ .  
 Verschiedene Oxidationsmittel kommen in Frage. Eines davon ist  $\text{MnO}_4^-$ :  
 $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ .
- b) Für das Redoxpaar  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  ist  $E^0 = -0,41 \text{ V}$ .  
 Verschiedene Reduktionsmittel kommen in Frage. Eines davon ist Zink:  
 $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ .
- 11.16** a) Ein Oxidationsmittel  
 b) Es kommen nur Oxidationsmittel mit sehr hohem Standardpotential in Frage, z.B. elementares Fluor.
- 11.17** a) Mithilfe der Reaktion  $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$  können viele Stoffe oxidiert werden.  
 b) Mithilfe der Reaktion  $\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^-$  können viele Stoffe reduziert werden.
- 11.18**  $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s})$ ;  
 $\Delta G^0 = -3 \cdot 96\,485 \cdot 1,50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4\,342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\text{Au}(\text{s}) \rightarrow \text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ ;  
 $\Delta G^0 = -1 \cdot 96\,485 \cdot (-1,69) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 163,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 Man erhält:  
 $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+(\text{aq})$ ;  
 $\Delta G^0 = (-434,2 + 163,1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -271,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 also ist  $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z \cdot F} = \frac{271\,100 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,40 \text{ V}$
- 11.19**  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$ ;  $E^0 = -0,13 \text{ V}$   
 $E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg 1,5 \cdot 10^{-5}$
- 11.20** Da der pH-Wert größer ist als 7, ist es sinnvoll, mit dem Standardreduktionspotential für alkalische Lösungen zu arbeiten.  
 $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{OH}^-(\text{aq})$ ;  $E^0 = 0,59 \text{ V}$   
 $\text{pOH} = 14 - 9 = 5$ , also ist  $c(\text{OH}^-) = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
 $E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{3} \lg \frac{1}{(10^{-5})^4} = 0,98 \text{ V}$
- 11.21**  $\text{pH} = 7$ , also ist  $c(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $p(\text{O}_2) = 200 \text{ hPa}$   
 $E = 1,23 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{4} \lg \left( (10^{-7})^4 \cdot \frac{200 \text{ hPa}}{1000 \text{ hPa}} \right) = 0,81 \text{ V}$

## 11.22

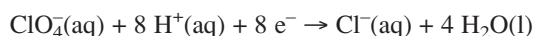


Die in wässriger Lösung thermodynamisch stabilste Oxidationsstufe ist III. Das Metall ist ein starkes Reduktionsmittel, das Cer(IV)-Ion hingegen ein starkes Oxidationsmittel.

- 11.23**  $\Delta H^0 = [6(-230) - (-1141) - 3 \cdot (-286)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 619 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  
 $\Delta S^0 = [6(-11) + 2 \cdot 24 - 81 - 3 \cdot 70] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -309 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .  
 $\Delta G^0 = [619000 - 298 \cdot (-309)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 711082 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 711,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0 \Rightarrow E^0 = \frac{711000 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}}{6 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V}$$

- 11.24** Für die Reduktion von Perchlorat ergibt sich folgende Teilgleichung:



$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{8} \lg \frac{c(\text{ClO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Cl}^-)}; \quad E^0 = 1,20 \text{ V}$$

Bei pH = 14 ist das Reduktionspotential um  $\frac{0,059 \text{ V}}{8} \log (10^{-14})^8$  gegenüber

pH = 0 verändert ( $c(\text{ClO}_4^-) = c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Es ergibt sich ein Wert von  $E = 0,37 \text{ V}$ . Das Perchlorat-Ion ist also bei pH = 0 ein stärkeres Oxidationsmittel.

- 11.25** Eine Temperaturänderung wirkt sich entsprechend der Nernstschen Gleichung aus:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \lg c(\text{Ag}^+).$$

Da  $c(\text{Ag}^+)$  kleiner ist als  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , ist das logarithmische Glied in der Nernstschen Gleichung negativ. Temperaturerhöhung führt so also zu einer Potentialerniedrigung. Zum Anderen ist das Löslichkeitsprodukt und damit  $c(\text{Ag}^+)$  temperaturabhängig. Welcher der beiden Effekte den größeren Einfluss auf das Potential hat, kann nicht ohne weiteres vorausgesagt werden.

- 11.26** Zu Beginn der Stromentnahme ist die Spannung gleich der Differenz der Standardpotentiale:  $0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,10 \text{ V}$ . Wenn Strom entnommen wird, steigt die Konzentration der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. In gleichem Umfang sinkt die Konzentration der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen. Die transportierte Ladung beträgt  $1,5 \cdot 100 \cdot 60 \text{ A} \cdot \text{s} = 9000 \text{ A} \cdot \text{s}$ . Dies entspricht nach dem 2. Faradayschen Gesetz einem Stoffumsatz von  $9000 / (2 \cdot 96485) \text{ mol} = 0,047 \text{ mol}$ . Zu Beginn lagen  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0,1 \text{ l} = 0,1 \text{ mol}$  vor. Nach der angegebenen Zeit also  $0,147 \text{ mol Zn(II)}$  bzw.  $0,053 \text{ mol Cu(II)}$ .



in je 100 ml. Die Konzentrationen betragen:  $c(\text{Zn}^{2+}) = 1,47 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,53 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die Anwendung der Nernstschen Gleichung ergibt eine Zellspannung von  $(0,34 - 0,008) \text{ V} - (-0,76 + 0,005) \text{ V} = 1,087 \text{ V}$

- 11.27** Die Anwendung der Nernstschen Gleichung ergibt:

$$\lg a(\text{Ag}^+) = \frac{(0,77 - 0,80)}{0,059} = -0,508 \text{ bzw. } a = 0,31.$$

Dies entspricht einem Aktivitätskoeffizienten von 0,31.

- 11.28** Die gesamte elektrische Ladung beträgt  $2 \cdot 10 \cdot 60 \text{ A} \cdot \text{s} = 1200 \text{ A} \cdot \text{s}$ . Hiermit können  $1200 \text{ A} \cdot \text{s} / (2 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,0062 \text{ mol}$  Zink abgeschieden werden. Dies sind 0,405 g bzw.  $0,057 \text{ cm}^3$ . Dies ergibt auf einer Fläche von  $2 \cdot 2 \cdot 2 \text{ cm}^2$  (Vorder- und Rückseite) eine Schichtdicke von  $0,057 \text{ cm}^3 / 8 \text{ cm}^2 = 0,07 \text{ mm}$ .

- 11.29** Lösungen siehe Lehrbuchtext auf den Seiten 253 bis 255.

- 11.30** Der Kurvenverlauf entspricht schematisch dem in Abbildung 11.6 dargestellten. Erhöht man den pH-Wert, sinkt das Potential des Permanganats mit der Folge, dass der Sprung am Äquivalenzpunkt nicht mehr so groß ist und die Kurve bei niedrigerem Potential endet.

- 11.31**  $\text{As}_2^{III}\text{S}_3^{II}(\text{s}) + 20 \text{ H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{ As}^V\text{O}_4^{3-}(\text{aq}) + 3 \text{ S}^{VI}\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 40 \text{ H}^+(\text{aq}) + 28 \text{ e}^-$   
 $\text{N}^V\text{O}_3^-(\text{aq}) + 4 \text{ H}^+(\text{aq}) + 3 \text{ e}^- \rightarrow \text{N}^{II}\text{O}(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$   
 $3 \text{ As}_2^{III}\text{S}_3^{II}(\text{s}) + 4 \text{ H}_2\text{O} + 28 \text{ N}^V\text{O}_3^-(\text{aq}) \rightarrow 6 \text{ As}^V\text{O}_4^{3-}(\text{aq}) + 9 \text{ S}^{VI}\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 8 \text{ H}^+(\text{aq}) + 28 \text{ N}^{II}\text{O}(\text{g})$

## 12

## Komplexreaktionen

## LÖSUNGEN

- 12.1** a) Ion oder Dipolmolekül, das über ein freies Elektronenpaar an ein zentrales Metallion (bzw. Metallatom) gebunden ist.  
 b) Anzahl der an ein Metallatom bzw. Metallion gebundenen Liganden (bzw. Ligandoratome).  
 c) Komplex der mindestens einen mehrzähligen Liganden aufweist.  
 d) Erhöhte Stabilität von Chelaten im Vergleich zu Komplexen mit chemisch ähnlichen einzähligen Liganden. Hauptursache ist die mit der Chelatbildung verknüpfte Zunahme der Entropie.
- 12.2** a) Tetraaquadichloroeisen(III)-Ion, b) Pentaquahydroxoaluminium(III)-Ion, c) Tetracyanozinkat(II)-Ion, d) Hexafluoronickelat(IV)-Ion, e) Caesiumtetrachlorocuprat(II), f) Kaliumtetrafluoroargentat(III), g) Natriumtetrafluoroberyllat(II), h) Hexaamminnickel(II)-chlorid, i) Tetraaquadichlorochrom(III)-chlorid-Dihydrat, j) Dicyanoaurat(I)-Ion, k) Kaliumtetracyanomercurat(II), l) Kaliumhexacyanoferrat(II), m) Pentacarbonylisen(0), n) Kaliumhexafluorocobaltat(III), o) Pentaamminchlorocobalt(III)-sulfat, p) Pentaamminaquacobalt(III)-bromid, q) Kaliumtetracarbonylchromat(–III), r) Kaliumhexafluoronickelat(IV), s) Tetraamminkupfer(II)-perchlorat.
- 12.3** a)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , b)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$ , c)  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , d)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , e)  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ , f)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ , g)  $[\text{CoSCN}(\text{en})_2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$ , h)  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , i)  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3$ , j)  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ , k)  $\text{Pd}[\text{PdF}_6]$ , l)  $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , m)  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 12.4** Die Entfärbung beruht auf der größeren Stabilität des Fluoro-Komplexes. Durch die Säurezugabe werden jedoch die in der Lösung frei vorhandenen und schließlich auch die koordinierten Fluorid-Ionen protoniert ( $\text{p}K_{\text{S}}(\text{HF}) = 3,2$ ). Der Fluoro-Komplex wird dadurch „zerstört“. Da HSCN eine wesentlich stärkere Säure ist ( $\text{p}K_{\text{S}} = 0,8$ ), werden die  $\text{SCN}^-$ -Ionen nur in geringen Ausmaß protoniert. Es kann sich deshalb wieder der Thiocyanato-Komplex bilden, sobald die Fluorid-Ionen durch Protonierung unwirksam werden.

**12.5**

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{10 \text{ g}}{169,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0589 \text{ mol}$$

$$n(\text{KCN}) = \frac{25 \text{ g}}{65,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,384 \text{ mol}$$

$$n(\text{CN}^-):n(\text{Ag}^+) = 0,384:0,0589 = 6,53:1$$

Durch den hohen Cyanid-Überschuss wird die Konzentration an  $\text{Ag}^+(\text{aq})$  noch geringer als in einer reinen Lösung von  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ .

$$12.6 \quad a) \quad n(\text{CuSO}_4) = \frac{0,64 \text{ g}}{159,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,36 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 20 \text{ mmol}$$

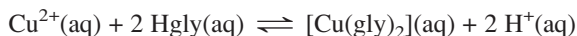
Ein Mol des Salzes enthält 5 mol Wasser-Moleküle:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$   
Zur Struktur des Pentahydrats vergleiche man S. 710 des Lehrbuches.

$$b) \quad n(\text{CoCl}_2) = \frac{0,55 \text{ g}}{129,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,2 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,45 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 25 \text{ mmol}$$

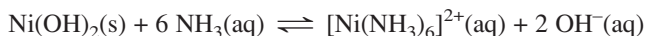
Ein Mol des Salzes enthält 6 mol Wasser-Moleküle:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
Zur Struktur des Hexahydrats vergleiche man S. 700 des Lehrbuches.

- 12.7 a) Die Bildung des blauen Bis(glycinato)-Kupfer(II)-Ions erfolgt in einer pH-abhängigen Gleichgewichtsreaktion:



Die Zugabe von Natronlauge führt zu einer Farbvertiefung, weil durch die Neutralisation der Hydronium-Ionen die Lage des Gleichgewichts nach rechts verschoben wird.

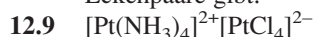
- b) Das schwerlösliche Nickel(II)-hydroxid löst sich unter Komplexbildung:



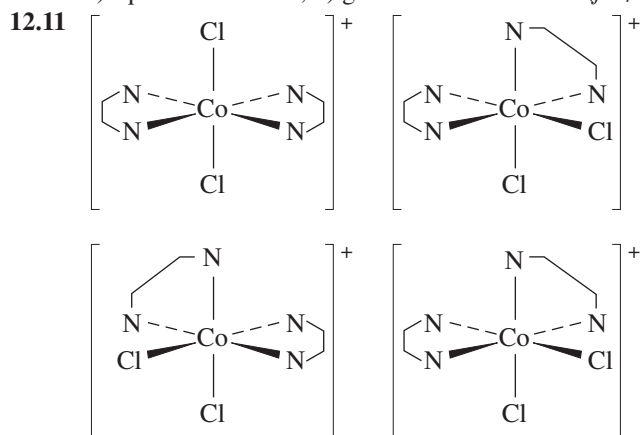
Bei Zugabe von 1,2-Diaminoethan bildet sich der stabilere Chelat-Komplex:



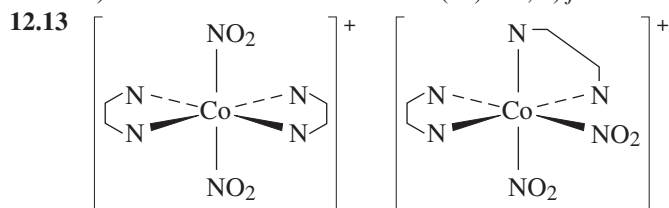
- 12.8 Isomere können nicht auftreten, da es beim Tetraeder keine unterscheidbaren Eckenpaare gibt.



- 12.10 a) optische Isomerie, b) geometrische Isomerie (*fac/mer*)



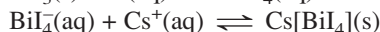
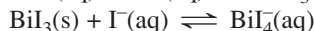
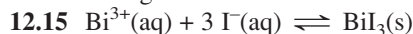
- 12.12 a) Tetraammin-*cis*-dichlorochrom(III)-Ion, b) *fac*-Triammintrichlorochrom(III)



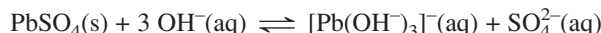
- 12.14 a)  $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{dmg}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Hdmg})_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$

Bei einem quadratisch planaren Nickel-Komplex hat das Zentralion die Koordinationszahl vier. Ein Nickel-Ion reagiert also mit zwei Molekülen Dimethylglyoxim. (Die Struktur ist in Abbildung 12.9 des Lehrbuchs dargestellt.)

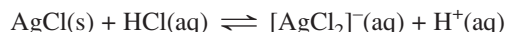
b) Bei der Bildung des Komplexes gibt jedes Dimethylglyoxim-Molekül ein Proton ab. Daher verschiebt sich in stark saurer Lösung das Gleichgewicht zugunsten der Edukte.



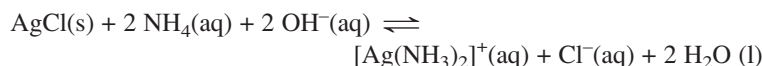
12.16 a) Bleisulfat löst sich unter Komplexbildung:



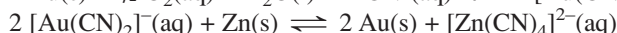
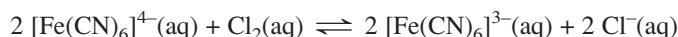
b) Silberchlorid löst sich unter Komplexbildung:



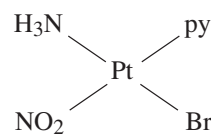
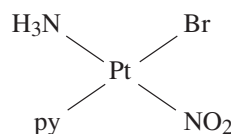
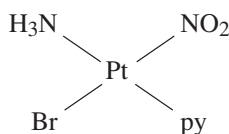
c) Ammonium-Ionen protolysieren mit Hydroxid-Ionen. Dabei entsteht Ammoniak, das mit Silberchlorid unter Komplexbildung reagiert:



d) Als starkes Oxidationsmittel oxidiert Chlor das Zentralion:



12.18 Bei einem tetraedrischen Komplex mit vier verschiedenen Liganden gibt es nur zwei Isomere: zwei optisch aktive Spiegelbild-Isomere. Bei quadratisch planaren Komplexen mit vier verschiedenen Liganden sind somit drei Isomere möglich:



12.19  $M(\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 268,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Der Massenverlust von 6,7% entspricht demnach einer Verringerung um  $M = 0,067 \cdot 268,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , also der Abgabe eines Wasser-Moleküls pro Formeleinheit. Die Leitfähigkeitsverminderung zeigt an, dass das Wasser-Molekül als Ligand gebunden war und bei der Reaktion durch ein Chlorid-Ion ersetzt wurde:



$$12.20 \quad \text{a) } c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{15,2 \text{ ml} \cdot 20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}}{100 \text{ ml}} = 3,04 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{2,7 \text{ ml} \cdot 20 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}}{100 \text{ ml}} = 0,54 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

b)  $1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  an Erdalkalimetallionen entspricht  $5,6^\circ\text{d}$ . Die Gesamthärte beträgt  $3,58 \cdot 5,6^\circ\text{d} = 20^\circ\text{d}$ .

$$12.21 \quad \frac{384 \text{ mV}}{29,5 \text{ mV}} = 13. \text{ Die Konzentration der hydratisierten Kupfer-Ionen ist demnach}$$

um 13 Zehnerpotenzen kleiner als in der Halbzelle mit der wässrigen Kupfernitrat-Lösung ( $c(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Für die Gleichgewichtskonzentration in der ammoniakhaltigen Halbzelle gilt somit:

$$c(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})) = 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\beta_4 = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)} = \frac{0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1^4 \text{ mol}^4 \cdot \text{l}^{-4}} = 10^{13} \text{ mol}^{-4} \cdot \text{l}^4$$

## 13

Geschwindigkeit  
chemischer Reaktionen

## LÖSUNGEN

**13.1** Das Volumen von Gasen ist stark von den äußeren Bedingungen wie Druck und Temperatur abhängig. Bei Konzentrationen ist das nicht der Fall.

**13.2** a)  $v = k \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{NO}_2)$ ; 2.Ordnung

b)  $v = k \cdot c^2(\text{NOCl})$ ; 2.Ordnung

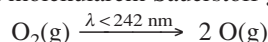
c)  $v = k \cdot c^2(\text{NO}_2)$ ; 2.Ordnung

**13.3** Wegen des großen Überschusses an Hydroxid-Ionen ändert sich deren Konzentration während der Reaktion praktisch nicht. Deshalb erweckt es den Anschein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration des Farbstoffs abhängt, also scheinbar eine Reaktion 1.Ordnung vorliegt. Über den Einfluss der Konzentration der Hydroxid-Ionen kann unter diesen Bedingungen keine Aussage getroffen werden. Daher spricht man von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung.

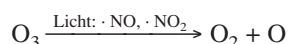
**13.4** a) Es handelt sich um eine Reaktion zweiter Ordnung.

b) Der Stoßpartner nimmt die bei der Reaktion freiwerdende Energie auf. Ohne Beteiligung des Stoßpartners entstünde ein sehr energiereiches  $\text{SO}_3$ -Teilchen. Man kann es sich vereinfacht als Molekül mit gelockerten S/O-Bindungen vorstellen. Solche Bindungen können leicht durch Lichteinwirkung gespalten werden.

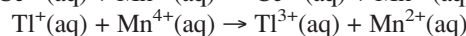
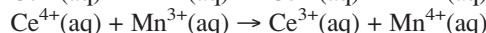
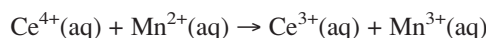
c) Sauerstoff-Atome können in der Atmosphäre durch photolytische Spaltung von molekularem Sauerstoff gebildet werden:



Sie können auch beim Zerfall von Ozon-Molekülen entstehen:

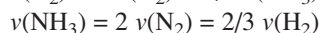
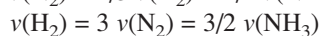


**13.5** Teilschritte:



Diese Reaktionsfolge auf der Basis von Stößen zwischen jeweils zwei Teilchen verläuft insgesamt viel schneller als die nichtkatalysierte Reaktion mit einem Dreierstoß:  $2 \text{ Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{Tl}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ Ce}^{3+}(\text{aq}) + \text{Tl}^{3+}(\text{aq})$ .

**13.6**  $v(\text{N}_2) = 1/3 v(\text{H}_2) = 1/2 v(\text{NH}_3)$



Aufgrund der Definition  $v = dc/dt$  ergibt sich die Einheit  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- 13.7** Die beiden Temperaturen  $T_1 = 300 \text{ K}$  und  $T_2 = 310 \text{ K}$  setzt man in die Arrhenius-Gleichung ein:

$$k_1 = A \cdot e^{-E_A/R \cdot T_1}; \quad k_2 = A \cdot e^{-E_A/R \cdot T_2}$$

Division der beiden Gleichungen und Logarithmieren ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{k_1}{k_2} &= \frac{e^{-E_A/R \cdot T_1}}{e^{-E_A/R \cdot T_2}} \Rightarrow \\ \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) &= \ln \frac{e^{-E_A/R \cdot T_1}}{e^{-E_A/R \cdot T_2}} = \ln e^{-E_A/R \cdot T_1} - \ln e^{-E_A/R \cdot T_2} \\ &= -\frac{E_A}{R \cdot T_1} - \left(-\frac{E_A}{R \cdot T_2}\right) = \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \end{aligned}$$

Die Umrechnung in den dekadischen Logarithmus erfordert eine Division durch 2,303 ( $\ln 10 = 2,303$  bzw.  $\ln x = 2,303 \lg x$ ):

$$\begin{aligned} \lg \frac{k_1}{k_2} &= \frac{E_A}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\ \lg \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4,6 \cdot 10^{-3}} &= \frac{E_A}{2,303 \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{310 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}}\right) \\ E_A &= 1,18 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**13.8** a)  $v(\text{Br}_2) = \frac{(0,01 - 0,001) \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{50 \text{ s}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

b)  $v(\text{CO}_2) = v(\text{Br}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

c)  $v(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 v(\text{Br}_2) = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

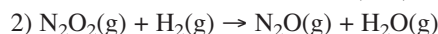
**13.9** a)  $v = \frac{\Delta c(\text{I}_2)}{\Delta t} = \frac{10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{5 \text{ s}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

b)  $v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{I}_2) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

c)  $v(\text{I}^-) = 2 \cdot v(\text{I}_2) = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

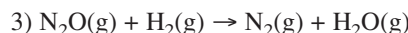
**13.10** 1)  $2 \text{ NO(g)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$

„schnelles“ Gleichgewicht:  $K_2 = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_2)}{c^2(\text{NO})}$



langsamer geschwindigkeitsbestimmender Schritt:  $v = k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{H}_2)$

Dabei ist  $c(\text{N}_2\text{O}_2)$  proportional zum Quadrat der NO-Konzentration



$v = k_3 \cdot c(\text{N}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_2); \quad k_3 \gg k_2$