

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.

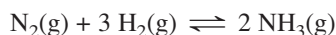
14	Wasserstoff	2
15	Die Elemente der Gruppe 1: Die Alkalimetalle	5
16	Die Elemente der Gruppe 2: Die Erdalkalimetalle	9
17	Die Elemente der Gruppe 13	14
18	Die Elemente der Gruppe 14: Die Kohlenstoffgruppe	18
19	Die Elemente der Gruppe 15	27
20	Die Elemente der Gruppe 16: Die Chalkogene	33
21	Die Elemente der Gruppe 17: Die Halogene	38
22	Die Elemente der Gruppe 18: Die Edelgase	43
23	Einführung in die Chemie der Übergangsmetalle	46
24	Die Nebengruppenelemente	49
25	Lanthanoide, Actinoide und verwandte Elemente	56

14

Wasserstoff

LÖSUNGEN

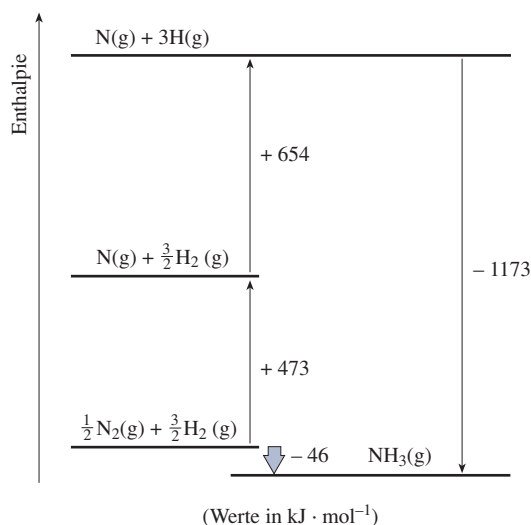
- 14.1** a) Druck/Temperatur-Diagramm, das die Existenzbereiche der festen, flüssigen und gasförmigen Phase eines Stoffs in Abhängigkeit von Druck und Temperatur darstellt.
 b) Ein verbrückendes Wasserstoffatom verbindet zwei (oder mehr) andere Atome in einer kovalenten Bindung, wobei das Wasserstoff-Atom weniger elektronegativer ist als die anderen Atome.
 c) Ein verbrückendes Wasserstoffatom verbindet zwei (oder mehr) andere Atome in einer kovalenten Bindung, wobei das Wasserstoff-Atom elektronegativer ist als die anderen Atome.
 d) Verbindung aus Bor und Wasserstoff
- 14.2** Der Eiswürfel besteht aus „schwerem“ Wasser, Deuteriumoxid, welches eine höhere Dichte hat als normales Wasser und daher in normalem Wasser untergeht.
- 14.3** Nur ^{17}O , da sowohl ^{12}C als auch ^{16}O eine gerade Anzahl an Protonen und Neutronen haben.
- 14.4** Die Unterschiede in den Resonanzfrequenzen verschiedener Atome sind sehr gering. Ihre Zahlenwerte liegen in der Größenordnung von einem millionstel der Resonanzfrequenz; daher ist ppm eine angemessene Einheit.
- 14.5** Im Gegensatz zu den Alkalimetallen ist Wasserstoff kein Metall, sondern ein zweiatomiges Gas. Außerdem reagiert Wasserstoff nicht mit Wasser.
 Im Gegensatz zu den Halogenen bildet der Wasserstoff nur selten negative Ionen, auch ist seine Reaktivität weitaus geringer als die der Halogene.
- 14.6** Wasserstoff ist deshalb vergleichsweise wenig reaktiv, weil die Bindungsenergie im H_2 -Molekül sehr groß ist.
- 14.7** Die Reaktionsgleichung zeigt, dass die Anzahl der Gasteilchen und somit die Entropie abnimmt:



Da die Reaktion (unter bestimmten Bedingungen) abläuft, muss sie exotherm sein. Die Enthalpie ist demnach der entscheidende Faktor.

- 14.8** a) $\text{WO}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{W}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 b) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$
 c) $2 \text{Al}(\text{s}) + 6 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{AlCl}_3(\text{aq}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
 d) $2 \text{KHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 e) $\text{HC}\equiv\text{CH}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3(\text{g})$
 f) $\text{PbO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Pb}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 g) $\text{CaH}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$
- 14.9** $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H_{\text{R}}^0 = [1(-394) + 2(-242) - 1(-75)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= -803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta S_{\text{R}}^0 = [1(+214) + 2(+189) - (186) - 2 \cdot 205] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $= -4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta G_{\text{R}}^0 = (-803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (298 \text{ K})(-0,004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
 $= -802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

14.10



Die weit geringere Bildungsenthalpie des Ammoniaks (Absolutwert) im Vergleich zu der des Wassers erklärt sich durch die hohe Bindungsenergie im N_2 -Molekül ($945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) verglichen mit der des O_2 -Moleküls ($498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

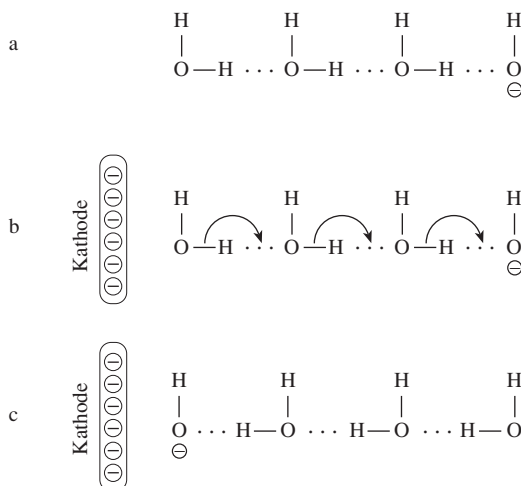
14.11 Kovalente Hydride sind in den meisten Fällen Gase oder Flüssigkeiten mit niedrigen Schmelz- und Siedetemperaturen; ionische Hydride sind Feststoffe mit hohen Schmelztemperaturen.

14.12 Es gibt drei Typen kovalenter Hydride: Hydride, in denen der Wasserstoff praktisch keine Partialladung aufweist, Hydride mit positiv und Hydride mit negativ polarisierten Wasserstoff-Atomen. Die meisten kovalenten Hydride gehören zum ersten Typ: Es sind unpolare oder schwach polare Hydride mit niedrigen Siedetemperaturen. (Eine Ausnahme bilden langkettige Kohlenwasserstoffe, in denen Dispersionskräfte die Siedetemperatur bestimmen.) Zum zweiten Typ gehören Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff, in denen die Siede- und Schmelztemperaturen durch Wasserstoffbrückenbindungen (protonische Brücken) erhöht sind. Atome, die weniger elektronegativer sind als Wasserstoff, bilden den dritten Typ von Hydriden. Hierzu gehören die Borane, Elektronenmangelverbindungen, in denen hydridische Wasserstoffbrücken die Molekülstruktur bestimmen.

14.13 a) metallisch; b) keine; c) kovalent; d) ionisch.

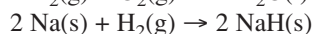
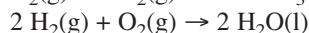
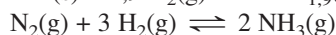
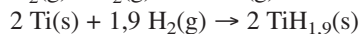
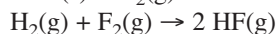
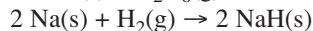
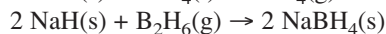
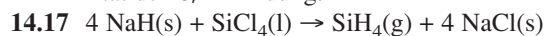
14.14 KH , CaH_2 , Ga_2H_6 , GeH_4 , AsH_3 , H_2Se , HBr . Bis zum Germanium steigt die Anzahl der Wasserstoff-Atome, danach nimmt sie bis hin zum Bromwasserstoff jeweils um ein Wasserstoff-Atom ab. Die ersten beiden Verbindungen der Reihe sind ionisch, die restlichen Verbindungen kovalent.

14.15



Analog zum „Transport“ des Hydronium-Ions im elektrischen Feld kann sich auch das Hydroxid-Ion durch eine wässrige Lösung zur positiven Elektrode durch „Umklappen“ von Wasserstoffbrückenbindungen schnell bewegen.

- 14.16** Die Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, und die geringe Polarität der C/H-Bindung.



- 14.18** Zunächst berechnet man die Atomisierungsenthalpie des Diborans:

$$\Delta H_{\text{at}}^0 = (2 \cdot 560 + 6 \cdot 618 - 41) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2387 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Subtrahiert von diesem Wert den vierfachen Wert der Bindungsenthalpie einer B/H-Bindung ($369 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), erhält man den gesamten Energieinhalt der vier Wasserstoffbrückenbindungen ($911 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Pro Wasserstoffbrückenbindung erhält man so einen Wert von etwa $228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, also etwa als die Hälfte der Bindungsenthalpie einer B/H-Einfachbindung ($369 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Dieses Ergebnis passt recht gut zu der Vorstellung, dass ein einzelnes bindendes Elektronenpaar von zwei Bindungen geteilt wird.

- 14.19** Der Born-Haber-Kreisprozess für NaCl ist im Lehrbuch (Abbildung 7.1) dargestellt. Ersetzt man Chlor durch Wasserstoff, müssen die Zahlenwerte der Bindungsenthalpie, der Elektronenaffinität und der Gitterenthalpie angepasst werden. (Der in der Aufgabenstellung angegebene Zahlenwert von -808 ist auf -804 zu korrigieren.) Man erhält dann für die Bildungsenthalpie von NaH folgenden Wert:

$$\begin{aligned} \Delta H^0(\text{NaH}) &= (107 + 218 + 502 - 79 - 804) \\ &= -56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (NaCl: } -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}). \end{aligned}$$

Ursachen für den großen Unterschied sind die stärkere H/H-Bindung und die geringere Elektronenaffinität des Wasserstoff-Atoms.

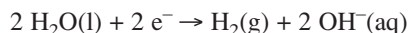
15

Die Elemente der Gruppe 1: Die Alkalimetalle

LÖSUNGEN

- 15.1** a) $2 \text{ Na(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{ NaOH(aq)} + \text{ H}_2\text{(g)}$
 b) $\text{Rb(s)} + \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{ RbO}_2\text{(s)}$
 c) $2 \text{ KOH(s)} + \text{ CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{ K}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{ H}_2\text{O(l)}$
 d) $2 \text{ NaNO}_3\text{(l)} \xrightarrow{\Delta} 2 \text{ NaNO}_2\text{(l)} + \text{ O}_2\text{(g)}$
 e) $6 \text{ Li(s)} + \text{ N}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ Li}_3\text{N(s)}$
 f) $2 \text{ CsO}_2\text{(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{ CsOH(aq)} + \text{ H}_2\text{O}_2\text{(aq)} + \text{ O}_2\text{(g)}$
 g) $2 \text{ NaHCO}_3\text{(s)} \rightarrow \text{ Na}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{ CO}_2\text{(g)} + \text{ H}_2\text{O(g)}$
 h) $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{(s)} \rightarrow \text{ N}_2\text{O(g)} + 2 \text{ H}_2\text{O(g)}$
- 15.2** Sie ähneln den „typischen“ Metallen in der Hinsicht, dass sie silbrig glänzen und sowohl den elektrischen Strom als auch Wärme gut leiten. Sie unterscheiden sich von den „typischen“ Metallen durch ihre geringe Härte, ihre hohe Reaktivität, ihre niedrigen Schmelztemperaturen sowie ihre sehr geringen Dichten.
- 15.3** Lithium. Dieses Metall besitzt das am stärksten negative Standardreduktionspotential; das bedeutet, dass es von allen Elementen die stärkste Reduktionskraft besitzt. Seine geringere chemische Reaktivität weist auf eine erhöhte Aktivierungsenergie hin, die im Vergleich zu den anderen Alkalimetallen zu einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit führt.
 Man vergleiche dazu auch S. 334 im Lehrbuch.
- 15.4** Die allermeisten Verbindungen der Alkalimetalle sind wasserlöslich. Sie bilden ausschließlich Ionen in der Oxidationsstufe I. Ihre Verbindungen sind fast immer ionisch. Die niedrige Ladungsdichte der Alkalimetallionen führt zur Stabilisierung großer, niedrig geladener Anionen wie dem Hydrogencarbonat-Ion. Ihre Salze enthalten selten Kristallwasser.
- 15.5** Natrium. Die Hydratation ist typisch für Kationen mit hoher Ladungsdichte. Von den beiden zur Wahl stehenden einfach geladenen Kationen ist Natrium das kleinere und besitzt somit die höhere Ladungsdichte.
- 15.6** Das einleuchtendste Argument ist wohl, dass das Hydroxid-Ion in der Lage ist, mit den benachbarten Wasser-Molekülen Wasserstoffbrücken zu bilden, während das Chlorid-Ion lediglich Ion/Dipol-Wechselwirkungen eingehen kann. Die zusätzliche Bildung von Wasserstoffbrücken setzt mehr Energie frei als die Ion-Dipol/Wechselwirkung allein. Ein alternatives Argument ist, dass das kleinere Hydroxid-Ion eine höhere Ladungsdichte hat und somit die Ion/Dipol-Wechselwirkungen stärker sind. Tatsächlich wird bei der Hydratation des Hydroxid-Ions mehr Energie frei als im Falle des Chlorid-Ions.
- 15.7** Je mehr sich Kationen und Anionen in der Größe unterscheiden, desto geringer ist der Betrag der Gitterenthalpie. Da die Löslichkeit eines Salzes das Wechselspiel zwischen Gitterenthalpie und Hydratationsenthalpien widerspiegelt, führt eine niedrige Gitterenthalpie zu einer hohen Löslichkeit. Salze, die das kleine Lithium-Ion und ein großes (organisches) Anion enthalten, sind also gut löslich.
- 15.8** a) Das Reduktionspotential für diesen Vorgang beträgt $-0,41 \text{ V}$ (bei $\text{pH} = 7$), für die Reduktion von Na^+ -Ionen dagegen $-2,71 \text{ V}$. In wässriger Lösung würde

folgende Reaktion ablaufen:



b) Durch die Zugabe anderer Salze wird die Schmelztemperatur erniedrigt, was zur Senkung von Energiekosten führt.

15.9 Das Gleichgewicht der Synthesereaktion



liegt auf der linken Seite. Um dennoch Kalium gewinnen zu können, wird der gebildete Kalium-Dampf kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entfernt ($T_{\text{S}}(\text{K}) < T_{\text{S}}(\text{Na})$). Bei höherer Reaktionstemperatur als 850°C würde auch Natrium in größerem Umfang verdampfen.

15.10 Der Energieaufwand für das Membran- und das Diaphragmaverfahren ist geringer als beim Amalgamverfahren. Das Membranverfahren stellt die höchsten Anforderungen an die Reinheit der Sole (sehr wenig M^{2+} -Ionen). Die beim Diaphragmaverfahren erhaltene Natronlauge ist relativ verdünnt und mit Cl^- -Ionen verunreinigt. Die durch das Amalgamverfahren erzeugte Natronlauge enthält immer Spuren an Quecksilber. Außerdem erfordert die Verwendung vom Quecksilber aufwendige Maßnahmen zum Schutz der Umwelt.

15.11 a) Natriumhydroxid

b) Kaliumhydroxid

c) Natriumhydroxid-Lösung

d) wasserfreies Natriumcarbonat

e) Natriumcarbonat-Decahydrat

f) Natriumsulfat-Decahydrat

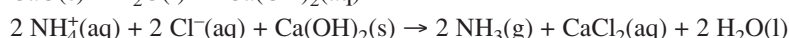
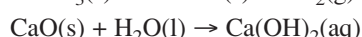
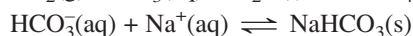
15.12 a) Die Kristalle vieler Salzhydrate verlieren an trockener Luft allmählich Wasser. Sie zerfallen dabei in ein feines Pulver des wasserfreien Salzes oder eines niederen Hydrats. Beispiel: Glaubersalz ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) verwittert unter Bildung des Monohydrats.

b) Lithium ähnelt in seinem chemischen Verhalten dem Magnesium, das im Periodensystem rechts unterhalb des Lithiums steht.

c) Viele gut lösliche Stoffe nehmen Feuchtigkeit aus der Luft auf und bilden Hydrate oder zerfließen zu einer konzentrierten Lösung. Beispiel: Natriumhydroxid-Plättchen zerfließen an der Luft zu konzentrierter Natronlauge.

d) An bestimmten Metalloberflächen (Zn, Cd, Hg...) ist die Entladung von H^+ -Ionen kinetisch gehemmt, sodass die Abscheidung von Wasserstoff erst bei höheren Elektrolysespannungen erfolgt. Bei der Elektrolyse von NaCl-Lösung nach dem Amalgamverfahren scheidet sich an der Quecksilber-Kathode daher kein Wasserstoff ab. Stattdessen werden Natrium-Ionen entladen und es bildet sich Natriumamalgam.

15.13 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$



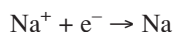
Die Probleme liegen in der Entsorgung des entstehenden Calciumchlorids und in dem hohen Energiebedarf des Prozesses.

15.14 Große, niedrig geladene Anionen können nur durch Kationen geringer Ladungsdichte stabilisiert werden.

15.15 Das Ammonium-Ion ist, wie die Alkalimetall-Ionen, einfach positiv geladen, während die meisten anderen Metall-Kationen zweifach positiv oder höher geladen sind. Zudem sind die Ammoniumsalze, wie die Alkalimetallsalze, fast alle wasserlöslich. Der Radius des Ammonium-Ions entspricht dem des Kalium-Ions. Alle gängigen Ammoniumsalze sind farblos – wie die Salze der Alkalimetalle.

- 15.16** 1) In seiner Härte ähnelt es eher den Erdalkalimetallen.
 2) Lithium bildet ein normales Oxid (Li_2O).
 3) Es bildet ein Acetylid (Li_2C_2).
 4) Seine Carbonate, Fluoride und Phosphate sind schwerlöslich.
 5) Viele seiner Verbindungen zeigen einen höheren kovalenten Charakter als die Verbindungen der anderen Alkalimetalle.
 6) Lithiumcarbonat zersetzt sich bereits bei relativ niedriger Temperatur.
- 15.17** Das MO-Diagramm für ein LiH -Molekül ähnelt dem des H_2 -Moleküls (Abbildung 5.39, Lehrbuch S. 104) (die Energien der beiden an der Bindung beteiligten Atomorbitale $1s$ (H) und $2s$ (Li) sind jedoch voneinander verschieden). Gasförmiges Lithiumhydrid weist folglich eine kovalente Einfachbindung auf.
- 15.18** Die molare Masse von Kaliumhyperoxid ist niedriger als die von Caesiumhyperoxid. Für einen Raketenstart ist ein minimales Gewicht für das Luftregenerierungssystem von großer Bedeutung. Zudem sind die Kosten für die häufigeren Kaliumsalze viel geringer als die für Salze des seltenen Caesiums.
- 15.19** Überwiegend finden wir die Kalium-Ionen innerhalb und die Natrium-Ionen außerhalb der Zellen.
- 15.20** Lithium:
- $$6 \text{Li(s)} + \text{N}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Li}_3\text{N(s)}$$
- $$2 \text{Li(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{LiCl(s)}$$
- $$2 \text{Li(s)} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl(solv)} \rightarrow \text{LiC}_4\text{H}_9\text{(solv)} + \text{LiCl(s)}$$
- $$4 \text{Li(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Li}_2\text{O(s)}$$
- $$2 \text{Li(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{LiOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
- $$\text{Li}_2\text{O(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{LiOH(aq)}$$
- $$2 \text{LiOH(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$
- Natrium:
- $$2 \text{Na(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{NaCl(s)}$$
- $$2 \text{Na(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
- $$2 \text{Na(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2\text{(s)}$$
- $$\text{Na}_2\text{O}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{O}_2\text{(aq)}$$
- $$2 \text{NaOH(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$
- $$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons 2 \text{NaHCO}_3\text{(s)}$$
- $$2 \text{Na(s)} + 2 \text{NH}_3\text{(l)} \rightarrow 2 \text{NaNH}_2\text{(solv)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
- $$4 \text{Na(s)} + \text{TiCl}_4\text{(l)} \rightarrow 4 \text{NaCl(s)} + \text{Ti(s)}$$
- $$\text{Na(l)} + \text{Pb(s)} \rightarrow \text{NaPb(s)}$$
- $$4 \text{NaPb(s)} + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl(g)} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb(l)} + 3 \text{Pb(s)} + 4 \text{NaCl(s)}$$
- Kalium:
- $$2 \text{K(s)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{KCl(s)}$$
- $$\text{K(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{KO}_2\text{(s)}$$
- $$2 \text{KO}_2\text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{KOH(aq)} + \text{H}_2\text{O}_2\text{(aq)} + \text{O}_2\text{(g)}$$
- $$2 \text{K(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{KOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
- $$2 \text{KOH(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$
- $$\text{KOH(aq)} + \text{HClO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{KClO}_4\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$
- $$\text{K}_2\text{CO}_3\text{(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons 2 \text{KHCO}_3\text{(aq)}$$
- 15.21** Von Francium würde man erwarten, dass es bei Raumtemperatur ein goldglänzendes flüssiges Metall ist. Sobald es mit Luft in Berührung kommt, bildet es ein Hyperoxid:
- $$\text{Fr(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{FrO}_2\text{(s)}$$
- Zudem reagiert es explosionsartig mit Wasser:
- $$2 \text{Fr(l)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{FrOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
- Die Salze des Franciums würden aufgrund der sehr geringen Ladungsdichte kaum hydratisiert sein.

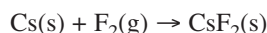
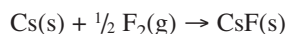
- 15.22** Masse des Natriums: $1 \text{ t} = 1000 \text{ kg} = 10^6 \text{ g}$
 Stoffmenge an Natrium: $10^6 \text{ g} / 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,35 \cdot 10^4 \text{ mol}$.



Somit werden $4,35 \cdot 10^4 \text{ mol}$ Elektronen benötigt.

$$\text{Ladung } Q = I \cdot t \Rightarrow I = Q/t = 4,35 \cdot 10^4 \text{ mol} \cdot 9,65 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} / 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} = 4,86 \cdot 10^4 \text{ A}$$

- 15.23** Das PtF_6^- -Ion ist ein sehr großes, niedrig geladenes Anion. Lithium ist das kleinste der Alkalimetall-Kationen. Es ist nicht in der Lage, das große Anion zu stabilisieren; stattdessen bildet sich ein Salz mit dem Fluorid-Ion.
- 15.24** Besonders stabile Salze werden gebildet, wenn ein kleines Kation mit einem kleinen Anion oder ein großes Kation mit einem großen Anion kombiniert werden. Dem entsprechend ist LiF stabiler als CsF und CsI stabiler als CsF. Daher nehmen die Absolutbeträge der Bildungsenthalpien in der Reihe LiF ... CsF ab und in der Reihe LiI ... CsI zu.
- 15.25** Lithium besteht aus zwei Isotopen, ^6Li (7 %) und ^7Li (93 %). Ein erhöhter Wert für Atommassen weist darauf hin, dass ^6Li abgereichert ist. ^6Li wird für den Bau von Atomwaffen benötigt; das verbleibende Lithium, das einen höheren Anteil ^7Li enthält, wird in der chemischen Industrie verwendet. Analysen zeigten, dass einige der im Handel befindlichen Lithiumpräparate nur 3,75 Prozent ^6Li enthielten.
- 15.26** Natriumfluorid wird das schwerer lösliche Salz sein, da die Kombination des relativ kleinen Na^+ -Ions mit dem kleinen F^- -Ion zu einer stabileren Verbindung führt als die Kombination des Na^+ -Ions mit dem großen Tetrafluoroborat-Ion.
- 15.27** Wir können das Problem lösen, wenn wir die Bildungsenthalpien der zwei folgenden Verbindungen kennen:



Durch Subtraktion ergibt sich hieraus die folgende Reaktionsgleichung:



Die Bildungsenthalpie von CsF beträgt $-554 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die von CsF_2 kann man über den Born-Haber-Kreisprozess zu $+125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ abschätzen:

Die Zersetzungsreaktion verläuft stark exotherm:

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = (-554 - 125) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -679 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Da bei der Reaktion ein Gas gebildet wird, ist die Entropieänderung positiv. Entsprechend der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ist ΔG_{R}^0 also auch stark negativ:

$$\Delta G_{\text{R}}^0 = \Delta H_{\text{R}}^0 - T \Delta S_{\text{R}}^0$$

- 15.28** Lithiumhydrid weist im Gegensatz zu Caesiumhydrid einen nicht zu vernachlässigenden Anteil kovalenter Bindung auf. Der Raumbedarf eines kovalent gebundenen Wasserstoff-Atoms ist wesentlich geringer als der des voluminösen H^- -Ions.

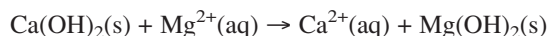
16

Die Elemente der Gruppe 2: Die Erdalkalimetalle

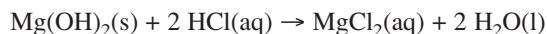
LÖSUNGEN

- 16.1**
- a) $2 \text{ Ca(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ CaO(s)}$
 - b) $\text{CaCO}_3\text{(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
 - c) $\text{Ca(HCO}_3)_2\text{(aq)} \xrightarrow{\Delta} \text{CaCO}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
 - d) $\text{CaO(s)} + 3 \text{ C(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{CaC}_2\text{(s)} + \text{CO(g)}$
 - e) $\text{Sr(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Sr(OH)}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$
 - f) $\text{BaO(s)} + \text{SO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{BaSO}_3\text{(s)}$
 - g) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O(s)} + 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O(g)}$
 - h) $\text{SrC}_2\text{(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Sr(OH)}_2\text{(aq)} + \text{C}_2\text{H}_2\text{(g)}$
- 16.2**
- a) Barium
 - b) Barium
 - c) Magnesium
 - d) Barium
- 16.3** Auch wenn die Entropiezunahme bei der Bildung gasförmiger Mg^{2+} - und Cl^- -Ionen aus festem Magnesiumchlorid größer ist als bei dem Übergang von Natriumchlorid in die Gasphase (es entstehen drei Ionen statt zwei), führt bei der Hydratation der Ionen die hohe Ladungsdichte des Magnesium-Ions zu einer stärkeren Ordnung der Wasser-Moleküle in der Hydrathülle als beim Natrium-Ion. Dieser Unterschied bei der Hydratationsentropie ist letztlich für die Differenz in den Lösungsentropien verantwortlich.
- 16.4** Der Betrag der Gitterenthalpie ist bei Verbindungen der zweifach positiv geladenen Erdalkalimetallionen mit zweifach negativ geladenen Anionen aufgrund der starken elektrostatischen Kräfte wesentlich größer als bei Salzen mit einfach negativ geladenen Anionen. Die gesamte Hydratationsenthalpie für zwei X^- -Ionen liegt jedoch im gleichen Bereich wie die eines X^{2-} -Ions, sodass in der Gesamtbilanz eine schlechtere Löslichkeit der Salze mit zweifach negativen Anionen resultiert. (Eine genauere Diskussion erfordert auch eine Betrachtung der Entropiebeiträge!)
- 16.5** Sie bilden ausschließlich zweifach positiv geladene Ionen und ihre Salze sind in aller Regel stark hydratisiert.
- 16.6** Je höher die Ladungsdichte eines Ions ist, desto stärker werden die polaren Wasser-Moleküle angezogen. Das Magnesium-Ion hat – abgesehen vom Beryllium-Ion – die höchste Ladungsdichte in der Gruppe und liegt daher stark hydratisiert vor.
- 16.7** Das kleine Beryllium-Ion erlaubt lediglich eine (tetraedrische) Koordination durch vier Wasser-Moleküle.
- 16.8** Magnesium geht in vielen seiner Verbindungen kovalente Bindungen ein – beispielsweise bei den Grignard-Verbindungen. Man kann dieses Verhalten mit der höheren Ladungsdichte im Vergleich zu den anderen Elementen der Gruppe – abgesehen vom Beryllium – erklären: Eine hohe Ladungsdichte begünstigt die Bildung kovalenter Bindungen.

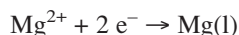
- 16.9** Man vergleiche Abbildung 16.5 im Lehrbuch und den Kommentar im Rahmen des Exkurses (S. 361) zur Bildung von Tropfsteinhöhlen.
- 16.10** Kalkstein und Mergel, ein natürliches Gemisch aus Kalk und Tonmineralien.
- 16.11** Calciumhydroxid wird in Meerwasser eingerührt und dadurch das schwerer lösliche Magnesiumhydroxid ausgefällt:



Das Magnesiumhydroxid wird abfiltriert und mit Salzsäure neutralisiert:



Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft; das erhaltene Magnesiumchlorid wird entwässert und in geschmolzenem Zustand elektrolysiert:

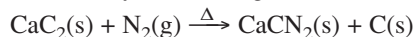


(Zudem könnte man erwähnen, dass das gebildete Chlor in den Prozess zurückgeführt wird, indem man daraus wiederum Salzsäure herstellt. Calciumhydroxid wird durch Brennen von Kalk und Zugabe von Wasser zu dem erhaltenen Calciumoxid (Kalklöschchen) gewonnen.)

- 16.12** Das Calciumoxid wird in einem elektrischen Ofen zusammen mit Kohlenstoff erhitzt. Es bildet sich Calciumcarbid:



Dieses wird wiederum in einem elektrischen Ofen mit Stickstoffgas erhitzt und so zu Calciumcyanamid umgesetzt:

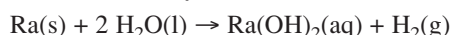


- 16.13** a) Ca(OH)_2 (gelöschter Kalk), CaO (gebrannter Kalk) oder CaCO_3 (Kalkstein, kohlensaurer Kalk).
 b) $\text{Ca(OH)}_2(\text{aq})$
 c) $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
 d) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
 e) CaCO_3
 f) $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

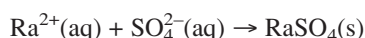
- 16.14** Der Hauptgrund für die Wärmeentwicklung beim Auflösen von wasserfreiem Calciumchlorid liegt in der Hydratation des Calcium-Ions, das eine relativ hohe Ladungsdichte aufweist. Calciumchlorid-Hexahydrat enthält jedoch bereits das hydratisierte Ion, sodass dieser Schritt beim Lösungsprozess entfällt. (Eine genauere Diskussion erfordert eine Betrachtung des Wechselspiels zwischen Gitterenthalpie und Hydratationsenthalpien für beide Stoffe.)

- 16.15** Beide Metalle bilden harte oxidische Schutzschichten, die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützen. Die Oxide bzw. Hydroxide beider Metalle zeigen amphoterer Verhalten und bilden Hydroxoberyllat- sowie Hydroxoaluminat-Ionen. Beide Elemente bilden Carbide, die das C^{4-} -Ion enthalten.

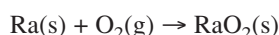
- 16.16** Die Verbindungen sollten ionisch und farblos sein (außer Verbindungen mit farbigen Anionen). Aufgrund der geringen Ladungsdichte erwartet man keine hydratisierten Salze. Radiummetall sollte heftig mit Wasser reagieren und das gut lösliche Radiumhydroxid bilden:



Radiumsulfat sollte extrem schwer löslich sein:



Beim Erhitzen sollte Radiummetall heftig mit Sauerstoff zu Radiumperoxid reagieren:



16.17 Magnesium spielt eine Schlüsselrolle im Chlorophyll – dem Komplex, der für die Bildung des Sauerstoffs in der Erdatmosphäre durch die Photosynthese unerlässlich ist.

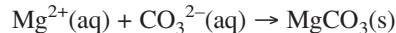
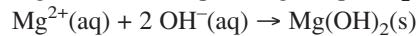
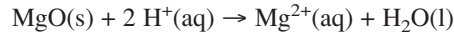
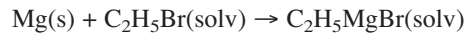
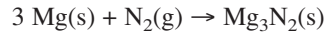
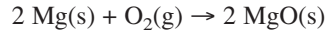
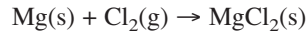
16.18 Knochen bestehen überwiegend aus Calciumhydroxidapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$).

16.19 a) $\text{Mg(s)} + \text{HCl(aq)} \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$,

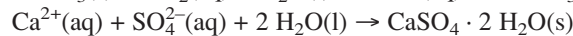
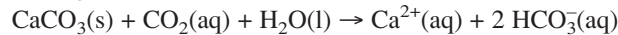
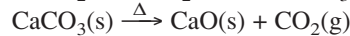
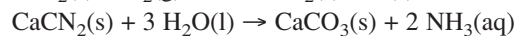
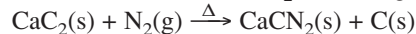
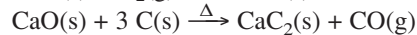
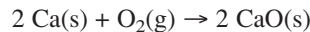
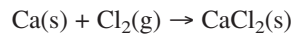
Das Eindampfen der Lösung führt zur Kristallisation von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

b) $\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$

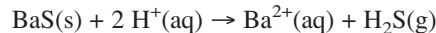
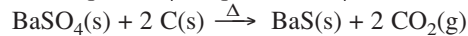
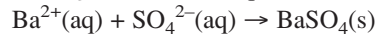
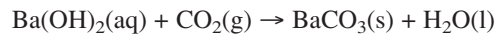
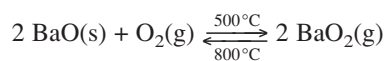
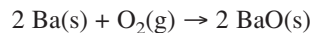
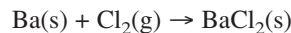
16.20 Magnesium:



Calcium:



Barium:



16.21 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O(s)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O(s)} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O(g)}$

$$\Delta H_R^0 = [-1577 + 1,5 \cdot (-242) + 2023] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

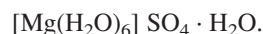
$$\Delta S_R^0 = [131 + 1,5 \cdot 189 - 194] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = +221 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 0,221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

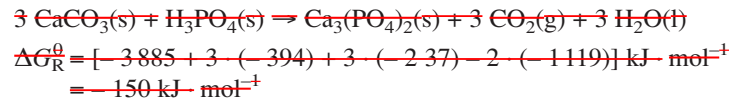
$$\Delta G_R^0 = (+83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - T(+0,221 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0$$

$T = 376 \text{ K}$ (103°C). Dieser Wert liegt nahe bei der experimentell beobachteten Temperatur von 100°C .

16.22 Viele M^{2+} -Ionen sind aufgrund der hohen Ladungsdichte von sechs Wasser-Molekülen umgeben. Da Anionen in der Regel eine geringere Ladungsdichte aufweisen, ist deren Fähigkeit, Wasser-Moleküle zu koordinieren, deutlich geringer. Aus diesem Grund ist die folgende Formulierung angemessen:

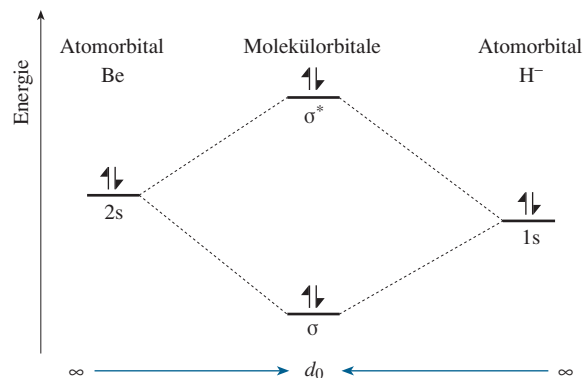
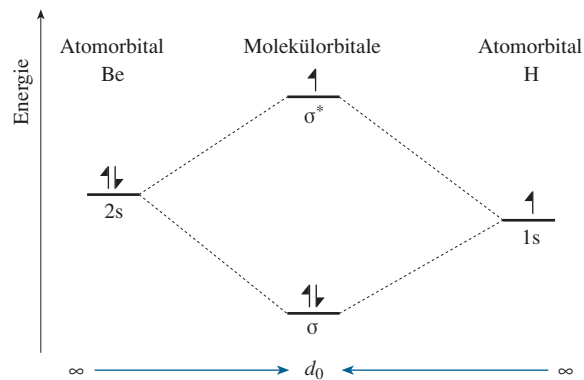
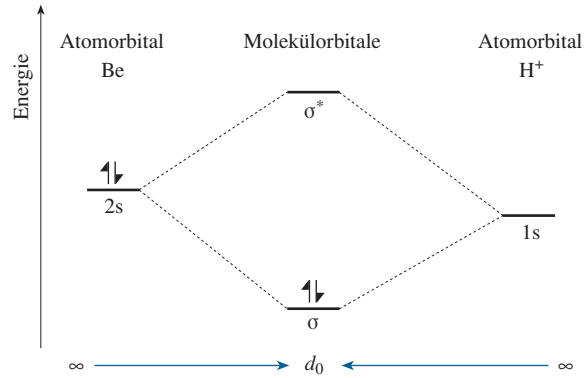


~~**16.23** Calciumnitrat ist in Wasser gut löslich, Calciumphosphat hingegen schwer. Es ist also zu prüfen, ob bei der Reaktion von festem Calciumcarbonat mit einer sauren phosphathaltigen Lösung festes Calciumphosphat gebildet werden kann. Die folgende Gleichung beschreibt die Reaktion zwar grob vereinfacht, ermöglicht aber eine thermodynamische Betrachtung mit den im Anhang enthaltenen Daten:~~

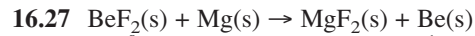


~~Es sollte also Calciumphosphat gebildet werden.~~

- 16.24 BeH^+ , wie aus den folgenden MO-Diagrammen abzuleiten ist. Dieses Ion weist eine Einfachbindung auf, während die Bindungsordnung bei dem neutralen Teilchen $1/2$ beträgt und das Anion BeH^- nicht existieren sollte.



- 16.25 Magnesiumoxid, da es aufgrund der Kombination von je zweifach geladenen Ionen (+2/-2) eine höhere Gitterenergie besitzt als das Magnesiumfluorid mit der Kombination +2/-1.
- 16.26 a) $2 \text{La}(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{La}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
 b) Sulfat, Phosphat und Fluorid werden schwer löslich sein, Nitrat und Chlorid werden gut löslich sein.



$$\Delta G_{\text{R}}^0 = [-1071 + 979] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Temperatur hat keinen wesentlichen Einfluss auf die freie Enthalpie der Reaktion, da die Reaktionsentropie nahe bei null liegen sollte, denn auf Seiten der Ausgangsstoffe wie auf Seiten der Produkte liegt jeweils ein Metall und eine feste AB_2 -Verbindung vor. Die hohe Temperatur ist erforderlich, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen.

- 16.28** Das sehr kleine Be^{2+} -Ion kann nicht vier sehr große I^- -Ionen koordinieren. Die Lücke zwischen vier tetraedrisch angeordneten Iodid-Ionen wäre für das Beryllium-Ion viel zu groß: Es würde in der Lücke „klappern“; eine solche Anordnung ist daher nicht stabil.

17

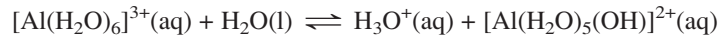
Die Elemente der Gruppe 13

LÖSUNGEN

- 17.1** a) $3 \text{ K(l)} + \text{AlCl}_3\text{(s)} \rightarrow \text{Al(s)} + 3 \text{ KCl(s)}$
 b) $\text{B}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2 \text{ NH}_3\text{(g)} \rightarrow 2 \text{ BN(s)} + 3 \text{ H}_2\text{O(g)}$
 c) $2 \text{ Al(s)} + 2 \text{ OH}^-\text{(aq)} + 6 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 [\text{Al(OH)}_4]^-\text{(aq)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$
 d) $2 \text{ B}_4\text{H}_{10}\text{(g)} + 11 \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow 4 \text{ B}_2\text{O}_3\text{(s)} + 10 \text{ H}_2\text{O(g)}$
 e) $\text{BBr}_3\text{(l)} + 3 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)} + 3 \text{ HBr(aq)}$
 f) $2 \text{ Al(s)} + 6 \text{ H}^+\text{(aq)} \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+}\text{(aq)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$
 g) $2 \text{ TlOH(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Ti}_2\text{CO}_3\text{(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
- 17.2** Im Hexaaqua-Ion ist Al^{3+} von den partiell negativen Sauerstoff-Atomen der sechs Wasser-Moleküle umgeben, wobei die partiell positiven Wasserstoff-Atome des Wasser-Moleküls vom Ion wegzeigen. Daher ist die Ladung praktisch über das ganze hydratisierte Ion delokalisiert.
- 17.3** Die Sauerstoff-Atome der O_2 -Brücken haben die Oxidationsstufe $-I$ (zum Aufbau des Ions siehe Abbildung 17.4).
- 17.4** Bei der folgenden Reaktion eines gasförmigen Bor-Atoms mit drei Fluor-Atomen werden drei B/F-Bindungen geknüpft:
- $$\text{B(g)} + 3 \text{ F(g)} \rightarrow \text{BF}_3\text{(g)}; \quad \Delta H_R^0 = 3 \cdot (-645) = -1935 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- Die Standardbildungsenthalpie von BF_3 ergibt sich, wenn man zu diesem Wert die Sublimationsenthalpie von Bor ($560 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und das Dreifache der Bildungsenthalpie eines Fluor-Atoms ($79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) addiert: $(-1935 + 560 + 3 \cdot 79) = -1138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Die Hauptbeiträge zur sehr stark negativen Bildungsenthalpie des BF_3 liefern die schwache Fluor/Fluor-Bindung und die ausgesprochen starke Bor/Fluor-Bindung (diese kann man als Folge der Ausbildung von Doppelbindungsanteilen durch Wechselwirkung der voll besetzten $2p_z$ -Orbitale der Fluor-Atome mit dem unbesetzten $2p_z$ -Orbital am Bor-Atom erklären (vergleiche Abbildungen 17.12 und 17.13)).
- 17.5** Die Bildungsenthalpie von Bor(III)-chlorid ergibt analog zu Aufgabe 17.4:
- $$(-3 \cdot 442 + 560 + 3 \cdot 121) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -403 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- Der Betrag ist wesentlich kleiner als beim BF_3 , weil die Bindungsenergie im Cl_2 -Molekül deutlich größer ist als im F_2 -Molekül. Überdies sind die π -Bindungsanteile im BCl_3 deutlich geringer als im BF_3 .
- 17.6** a) Ja, denn die mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Atom ist wie im Diamant gleich vier: $(3 + 5)/2$
 b) Ja, denn die mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Atom ist wie im Diamant gleich vier: $(1 + 7)/2$
 c) Nein, hier ist die mittlere Zahl der Valenzelektronen fünf: $(4 + 6)/2$
- 17.7** Die oberste Schicht des Aluminiums reagiert zu Aluminiumoxid. Die O^{2-} -Ionen besetzen die Gitterplätze, die im Metall von den Aluminium-Atomen belegt waren, denn beide sind etwa gleich groß. Die bei der Oxidation gebildeten Al^{3+} -Ionen hingegen sind so klein, dass sie in die Oktaederlücken passen. Da sich die Struktur des Metalls und die des Oxids geometrisch kaum unterscheiden, kommt

es bei der Bildung der Oxidschicht nicht zu mechanischen Verspannungen, die Oxidschicht haftet deshalb auf der Oberfläche besonders gut und bildet eine Schutzschicht, die das darunter liegende Metall vor Angriffen schützt.

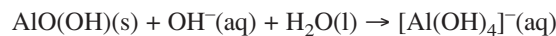
- 17.8** Das hydratisierte Aluminium-Ion reagiert in folgender Weise als Brønsted-Säure:



- 17.9** Aluminiumhydroxid ist im Gegensatz zu Magnesiumhydroxid amphoter. Die passivierende Oxidschicht kann deshalb unter Bildung von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ -Ionen aufgelöst werden.

- 17.10** Der industrielle Herstellungsprozess besteht aus folgenden Schritten:

1. Reinigung des Bauxits, indem man die Aluminium-Ionen als Hydroxoaluminat in Lösung bringt und die Verunreinigungen abfiltriert.



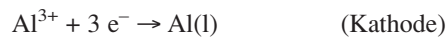
2. Abkühlung der Lösung und Ausfällung des reinen Aluminiumhydroxids:



3. Verglühen des Hydroxids zum Oxid:



4. Lösen des Aluminiumoxids in geschmolzenem Kryolith (Na_3AlF_6) Schmelzflusselektrolyse unter Verwendung von Kohleelektroden. Man erhält elementares Aluminium und Kohlenstoffdioxid (neben Kohlenstoffmonoxid):



- 17.11** 1. Der alkalische Rückstand aus der Bauxitreinigung (Rotschlamm),

2. Fluorwasserstoffgas aus der Hydrolyse von Kryolith,

3. Das in einer Sekundärreaktion an der Anode entstehende Kohlenstoffmonoxid und Fluorkohlenwasserstoffe, die an der Kohlenstoffanode entstehen.

- 17.12** Der Verhüttungsprozess ist sehr energieaufwendig; daher ist ein Standort mit preisgünstiger elektrischer Energie wichtiger als ein Standort in der Nähe der Abbaugelände oder die Nähe zu den Verbrauchern.

- 17.13** Aluminiumfluorid ist eine typische ionische Verbindung mit hoher Schmelztemperatur. Sowohl Aluminiumbromid (Al_2Br_6) als auch Aluminiumjodid (Al_2I_6) sind dimere Moleküle mit überwiegend kovalenten Bindungen. Aluminiumchlorid ist ein Grenzfall, da es in der festen Phase eine ionische Struktur hat, während es in der flüssigen und gasförmigen Phase sowie in manchen Lösemitteln als dimeres Al_2Cl_6 -Molekül vorliegt.

In den molekularen Aluminiumhalogeniden wird der Elektronenmangel des Aluminium-Atoms durch Bereitstellung von Elektronen eines zweiten Moleküls **intermolekular** unter Bildung von Dimeren verringert, während in den Borhalogeniden **intramolekular** π -Bindungen ausgebildet werden.

- 17.14** Ein Alaun ist eine ionische Verbindung der Zusammensetzung $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, wobei M^{I} ein Alkalimetall-Ion oder das Ammonium-Ion ist, und M^{III} ein dreifach positives Ion wie z. B. Al^{3+} , Cr^{3+} oder Fe^{3+} .

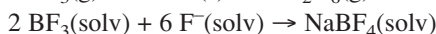
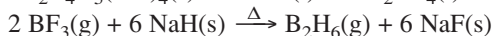
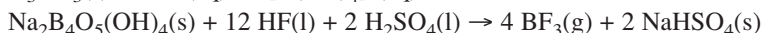
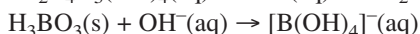
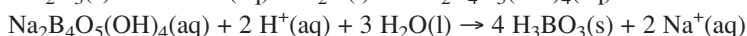
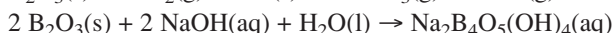
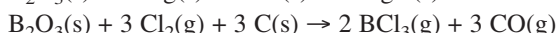
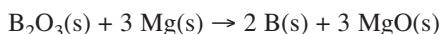
- 17.15** Ein Spinell hat die allgemeine Formel AB_2X_4 , wobei A ein zweifach positives Metall-Ion, B ein dreifach positives Metall-Ion und X ein zweifach negatives Ion ist. Die negativen Ionen bilden eine kubisch dichteste Packung. Im normalen Spinell besetzen die A-Kationen Tetraederlücken und die B-Kationen Oktaederlücken. Beim inversen Spinell besetzen die A-Kationen Oktaederlücken während die eine Hälfte der B-Kationen in Tetraederlücken, die andere Hälfte in Oktaederlücken sitzt.

17.16 Das Tl^+ -Ion hat eine geringe Ladungsdichte und bildet daher bevorzugt ionische Verbindungen; es ähnelt somit den schweren Alkalimetall-Ionen. Thallium(III) ist ein kleineres, hoch geladenes Ion; seine hohe Ladungsdichte begünstigt die Bildung kovalenter Bindungen.

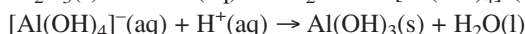
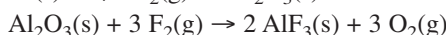
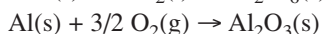
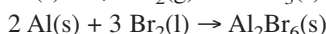
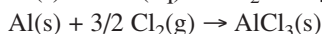
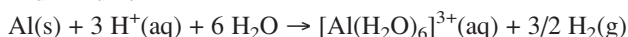
17.17 Bor und Silicium bilden feste, saure Oxide, B_2O_3 und SiO_2 . Sie bilden schwache Säuren, Borsäure und Kieselsäure, polymere Anionen und eine Reihe leichtentzündlicher, gasförmiger Hydride.

17.18 Aluminium-Ionen bilden im neutralen Bereich das schwerlösliche Aluminiumhydroxid. In saurer Lösung jedoch, wie z.B. in Seen, die durch sauren Regen einen niedrigen pH-Wert aufweisen, gehen kationische Spezies wie $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ in Lösung. Diese wirken toxisch auf Fische und auf Pflanzen.

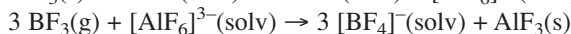
17.19 Bor:



Aluminium:



17.20 $\text{AlF}_3(\text{s}) + 3 \text{NaF}(\text{solv}) \rightarrow 3 \text{Na}^+(\text{solv}) + [\text{AlF}_6]^{3-}(\text{solv})$



Die erste Reaktion ist eine Lewis-Säure/Base-Reaktion, mit Aluminiumfluorid als Säure und dem Fluorid-Ion als Base. Die zweite Reaktion kann man im Sinne des Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen interpretieren. Das Fluorid-Ion als harte Base bevorzugt das Bortrifluorid, eine harte Säure.

17.21 Stoffmenge n an zweifach positiven Ionen, die entfernt werden sollen:

$$n(\text{M}^{2+}) = (2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot 1,0 \cdot 10^6 \text{ l} = 2,0 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$M(\text{Zeolith A}) = 2192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Da pro Formeleinheit des Zeoliths sechs zweifach positive Ionen entfernt werden können (zwölf Natrium-Ionen werden gegen sechs zweifach positiv geladene Ionen ausgetauscht), beträgt die benötigte Stoffmenge $2 \cdot 10^3/6 \text{ mol}$.

$$\Rightarrow m(\text{Zeolith A}) = 333,3 \text{ mol} \cdot 2192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 731 \text{ kg}$$

17.22 Die Summe der Ladungen aller Kationen muss gleich der Summe der Ladungen aller Anionen sein:

$$1 \cdot x \cdot 2 + 3 + 3 \cdot 4 + 10 \cdot (-2) + 2 \cdot (-1) = 0$$

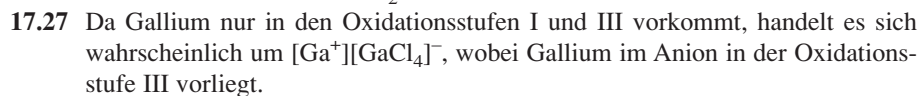
$$x = 3$$

17.23 $4 \text{AlCl}_3(\text{s}) + 6 \text{CH}_3\text{CN}(\text{l}) \rightarrow [\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{3+}(\text{solv}) + 3 [\text{AlCl}_4]^- (\text{solv})$

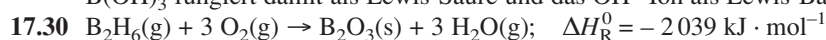
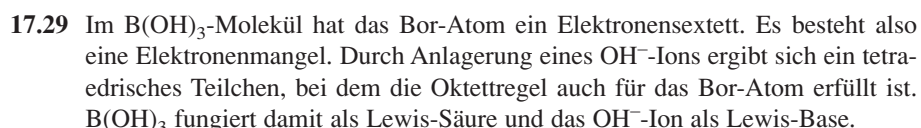
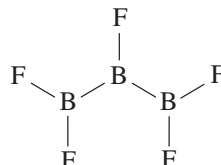
17.24 Für das Molekül $\text{B}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$ ist eine dem Diboran (B_2H_6) analoge Struktur mit zwei Wasserstoffbrücken zu erwarten.



Durch Zugabe von Säure wird das Gleichgewicht nach links verschoben, der Niederschlag löst sich auf.

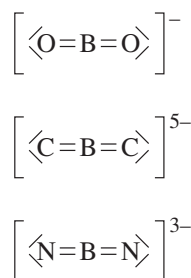


17.28



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}^0 &= \Delta H_{\text{f}}^0(\text{B}_2\text{O}_3) + 3 \cdot \Delta H_{\text{f}}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{f}}^0(\text{B}_2\text{H}_6) \\ -2039 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= \Delta H_{\text{f}}^0(\text{B}_2\text{O}_3) - 3 \cdot 242 - 41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_{\text{f}}^0(\text{B}_2\text{O}_3) &= -1272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

17.31



Das Ion hat die Formel BN_2^{3-} und damit insgesamt gleichfalls 16 Valenzelektronen. Der Bindungswinkel sollte in allen drei Ionen wie im isoelektronischen CO_2 -Molekül 180° betragen.

18

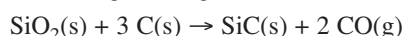
Die Elemente der Gruppe 14: Die Kohlenstoffgruppe

LÖSUNGEN

- 18.1**
- a) $\text{Li}_2\text{C}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{LiOH}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$
 - b) $\text{Be}_2\text{C}(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CH}_4(\text{g})$
 - c) $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{C}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{Si}(\text{l}) + 2 \text{CO}(\text{g})$
 - d) $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$
 - e) $\text{CuO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 - f) $2 \text{Mg}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{MgO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s})$
 - g) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - h) $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$
 - i) $\text{BaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 - j) $\text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{S}(\text{l}) \rightarrow \text{CS}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
 - k) $\text{CS}_2(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CCl}_4(\text{g}) + \text{S}_2\text{Cl}_2(\text{l})$
 - l) $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 - m) $\text{SnO}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{SnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - n) $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbCl}_2(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 18.2**
- a) Amorphes Siliciumdioxid sehr geringer Dichte, das durch Flammenhydrolyse von SiCl_4 hergestellt wird (pyrogene Kieselsäure).
 - b) Nicht kristallines, in der Regel transparentes Material. Die meisten Gebrauchsgläser werden aus Quarzsand (SiO_2), Soda (Na_2CO_3) und Kalk (CaCO_3) hergestellt. Beim Zusammenschmelzen wird CO_2 freigesetzt. Zur Struktur vergleiche man Abb. 18.22 c).
 - c) Nichtmetallische anorganische Werkstoffe, die durch Hochtemperatursynthese hergestellt werden. Ein wichtiges Beispiel ist Porzellan; es besteht wie andere konventionelle Keramiken überwiegend aus Alumosilicaten.
 - d) Verbundwerkstoffe aus keramischen und metallischen Komponenten.
 - e) Zeolithe mit einer bestimmten Porengröße; Molekularsiebe können Moleküle, die in diese Poren hinein passen, absorbieren. Zum Beispiel können so organische Lösemittel von Wasserspuren befreit oder Gase getrocknet werden.
 - f) Kettenförmige Polymere, die alternierend Silicium- und Sauerstoff-Atome enthalten. Jedes Silicium-Atom ist dabei mit zwei Kohlenwasserstoffresten verknüpft.
 - g) Trivialname für Blei(II)-sulfid, das häufigste Erz des Bleis.
- 18.3** Diamant ist ein sehr harter, transparenter und farbloser Feststoff, der ein ausgezeichneter Wärmeleiter ist, den elektrischen Strom jedoch nicht leitet. Diamant ist unlöslich in allen Lösemitteln und chemisch unreaktiv. Beim Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff verbrennt Diamant.
 Graphit ist ein schwarzer, sehr weicher (als Schmiermittel geeigneter) Feststoff, ein schlechter Wärmeleiter aber ein guter elektrischer Leiter. Er ist unlöslich in allen Lösemitteln und reagiert chemisch nur mit sehr reaktiven Elementen wie Sauerstoff und Fluor.

C₆₀ ist ein schwarzer, reaktiver Feststoff, der den elektrischen Strom nicht leitet. Da es sich um einen molekularen Stoff handelt, löst sich C₆₀ in vielen unpolaren oder wenig polaren Lösemitteln.

- 18.4** a) Diamant hat eine hohe thermische Leitfähigkeit, da seine Struktur aus Kohlenstoff-Atomen aufgebaut ist, die netzwerkartig durch starke kovalente Einfachbindungen verknüpft sind. Jede thermische Bewegung einzelner Atome wird schnell an benachbarte Atome weitergeleitet.
 b) Diamant weist eine höhere Dichte als Graphit auf, daher begünstigt hoher Druck nach dem Prinzip von Le Chatelier die Bildung von Diamant. Hohe Temperaturen begünstigen den Prozess ebenfalls, da die Phasenumwandlung mit einer sehr hohen Aktivierungsenergie verbunden ist; der hohe Wert hängt mit dem für die Phasenumwandlung notwendigen Aufbrechen von kovalenten Bindungen zusammen.
- 18.5** Fullerene bestehen aus isolierten unpolaren Molekülen (z. B. C₆₀). Diese können von unpolaren oder wenig polaren Lösemittelmolekülen solvatisiert und gelöst werden. Diamant und Graphit haben beide hochvernetzte Strukturen. Die Wechselwirkung mit den Lösemittelmolekülen reicht bei Weitem nicht aus, um die kovalenten C/C-Bindungen aufzubrechen.
- 18.6** Die Bildung von C/C-Ketten wird durch die hohe C/C-Bindungsenergie ermöglicht. Zudem ist die Bindungsenergie der C/C-Bindung etwa so groß wie die der C/O-Bindung. Daher sind C/C-Bindungen gegenüber Sauerstoff relativ stabil. Beim Silicium hingegen sind Si/Si-Bindungen sehr viel schwächer als Si/O-Bindungen; Verbindungen mit Si/Si-Bindungen werden daher in Gegenwart von Luft oxidiert.
- 18.7** Die drei Klassen sind *ionische*, *kovalente* und *metallische* Carbide. Ionische Carbide werden nur von den am wenigsten elektronegativen Metallen gebildet. Diese können das C₂²⁻-Ion (CaC₂) oder das C⁴⁻-Ion (Al₄C₃) enthalten. Beide Arten von ionischen Carbiden reagieren mit Wasser zum entsprechenden Kohlenwasserstoff (Ethin bzw. Methan). Kovalente Carbide werden von den Nichtmetallen gebildet, die etwas weniger elektronegativer als Kohlenstoff sind – insbesondere Bor und Silicium. Diese Carbide sind sehr hart und haben hohe Schmelztemperaturen. Die metallischen Carbide sind Einlagerungscarbide. Die kleinen Kohlenstoff-Atome passen in die Lücken der von den Metall-Atomen gebildeten Strukturen. Sie zeigen metallische Eigenschaften – wie metallischen Glanz und elektrische Leitfähigkeit – und sind sehr hart.
- 18.8** Die Reaktionsgleichung lautet:



Bei der Reaktion werden 2 mol eines Gases gebildet; daher nimmt die Entropie stark zu. Die für die Synthese benötigte hohe Temperatur könnte ein Anzeichen dafür sein, dass nicht nur eine hohe Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss, sondern die Reaktion möglicherweise auch endotherm verlaufen könnte (Prinzip von Le Chatelier):

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = [-72 + 2 \cdot (-111) - (-911)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 617 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

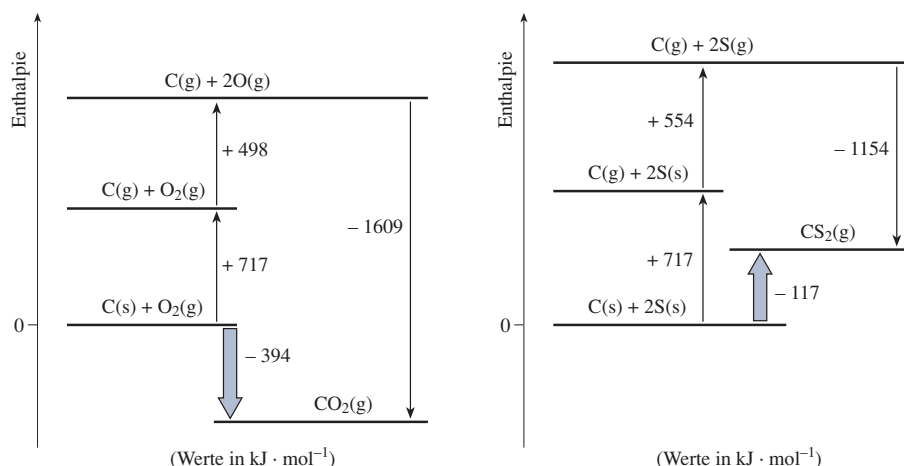
$$\Delta S_{\text{R}}^0 = [17 + 2 \cdot 198 - 41 - 3 \cdot 6] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 354 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,354 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{R}}^0(2273 \text{ K}) = +617 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2273 \text{ K} \cdot 0,354 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = -188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei dieser Temperatur liegt das Gleichgewicht weit auf Seiten der Produkte.

- 18.9** Das Kohlenstoff-Atom im CO-Molekül verfügt über ein freies Elektronenpaar, das mit den leeren Orbitalen der Metallatome wechselwirkt. Durch die Lewis-Formel ($\text{C} \equiv \text{O} \cdot$) mit einer negativen Formalladung am C-Atom und einer positiven am O-Atom wird angezeigt, dass die Lewis-Basizität des C-Atoms größer ist als die des O-Atoms.

- 18.10** Wie man aus den folgenden Enthalpiediagrammen ersehen kann, ist es die niedrigere Bindungsenergie der C–S-Bindung im Vergleich zur C–O-Bindung, die den großen Unterschied der Werte für die Bildungsenthalpien verursacht.



- 18.11** Beide Gase sind farb- und geruchlos, aber Kohlenstoffmonoxid ist aufgrund seiner Reaktion mit Hämoglobin giftig. Kohlenstoffmonoxid ist chemisch reaktiv, es reagiert zum Beispiel mit Chlor und verbrennt an der Luft zu Kohlenstoffdioxid.

Kohlenstoffdioxid reagiert nur bei hohen Temperaturen mit unedlen Metallen oder mit Kohlenstoff. Kohlenstoffmonoxid löst sich im Gegensatz zu Kohlenstoffdioxid nur schlecht in Wasser. Kohlenstoffdioxid reagiert mit alkalischen wässrigen Lösungen unter Bildung von CO₃²⁻- und HCO₃⁻-Ionen.

- 18.12** Das Kohlenstoff-Atom ist mit jedem der beiden Schwefel-Atome durch eine σ -Bindung verbunden. Da der Bindungswinkel am C-Atom 180° beträgt, ist anzunehmen, dass sp-Hybridorbitale gebildet werden. Wie beim CO₂-Molekül überlappen die 2p-Orbitale des C-Atoms, die im rechten Winkel zu den sp-Hybridorbitalen stehen, mit den 3p-Orbitalen des Schwefels und bilden so zwei π -Bindungen aus. Aufgrund der größeren Abstände zwischen den C- und S-Atomen (verglichen mit CO₂), ist die π -Bindung im CS₂ schwach; dementsprechend niedrig ist auch die Bindungsenthalpie im CS₂-Molekül (vgl. Lösung zur Übung 18.10).

- 18.13** Die Reaktionsgleichung lautet:

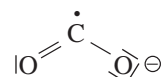
$$\begin{aligned}\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) &\rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\ \Delta H_{\text{R}}^0 &= [-394 + 2 \cdot (-242) + 75] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S_{\text{R}}^0 &= [214 + 2 \cdot 189 - 186 - 2 \cdot 205] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta G_{\text{R}}^0 &= -803 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-0,004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &= -802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Das Gleichgewicht liegt praktisch vollständig auf Seiten der Produkte.

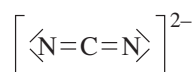
- 18.14** Man kann die hohe Aktivierungsenergie bei der Oxidation von Methan mit dem Fehlen eines unbesetzten Orbitals am Kohlenstoff-Atom begründen, welches für die Bildung eines Übergangszustands günstig wäre. Das Silicium-Atom hat unbesetzte 3d-Orbitale, die im Verlauf des Oxidationsvorgangs für die Bildung eines Übergangszustands genutzt werden können.

- 18.15** Der Vorteil der CFKs als Kühlmittel war ihre Ungiftigkeit – ein erheblicher Fortschritt gegenüber dem früher verwendeten giftigen Ammoniak.

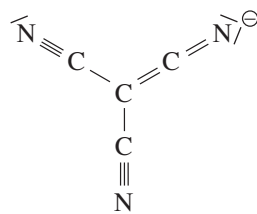
- 18.16** Die Synthese von FKW-134a erfordert ein kompliziertes, mehrstufiges Verfahren. Außerdem braucht man im Vergleich zu den CFKs höhere Drücke, um es zu verflüssigen. Dies macht es notwendig, alte Kälteaggregate auszutauschen, wenn man auf FKW-134a umsteigt.
- 18.17** Die „a“- und „b“-Bezeichnungsweise unterscheidet zwischen verschiedenen Strukturisomeren. Das einzig mögliche Strukturisomere von $\text{CF}_3\text{--CH}_2\text{F}$ ist $\text{CHF}_2\text{--CHF}_2$, also muss letztere die Formel für FKW-134b sein.
- 18.18** Methan ist deshalb ein besonders wirksames Treibhausgas, weil es in einem Wellenlängenbereich absorbiert, in dem die „normalen“ Atmosphäregase praktisch keine Absorption zeigen.
- 18.19** Kohlenstoffdioxid ist ein Gas, während Siliciumdioxid ein Feststoff mit einer hohen Schmelztemperatur ist. Kohlenstoffdioxid besteht aus CO_2 -Molekülen mit Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen, während Siliciumdioxid ein kovalentes Netzwerk aus Silicium- und Sauerstoff-Atomen aufbaut. Die Bildung von Doppelbindungen ist beim Kohlenstoffdioxid begünstigt: Die C/O-Doppelbindung ist mehr als doppelt so stark wie die C/O-Einfachbindung. Die Si/O-Einfachbindung hingegen weist Mehrfachbindungsanteile auf, da die leeren 3d-Orbitale des Siliciums mit den besetzten 2p-Orbitalen des Sauerstoffs überlappen. Vier Einfachbindungen (mit partiellem Mehrfachbindungscharakter) sind bei der Bindung zwischen Silicium- und Sauerstoff-Atomen gegenüber zwei Doppelbindungen energetisch günstiger.
- 18.20** Das CO_2^{2-} -Ion ist isoelektronisch mit Stickstoffdioxid. Es hat ein ungepaartes Elektron, daher ist der Bindungswinkel größer als 120° . Die formale Bindungsordnung beträgt $1\frac{1}{2}$, verglichen mit 2 im Kohlenstoffdioxid.



- 18.21** Das CN_2^{2-} -Ion ist isoelektronisch mit dem linearen CO_2 -Molekül. Der Bindungswinkel beträgt 180° .



- 18.22** Trigonal-planar, da sich am Kohlenstoff-Atom kein freies Elektronenpaar oder Elektron befindet. Die Abbildung zeigt eine der drei möglichen Grenzstrukturen, welche einem über das ganze Ion ausgebreiteten π -Bindungssystem entspricht. Die durchschnittliche C/C-Bindungsordnung ist $1\frac{1}{3}$.



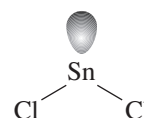
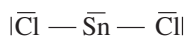
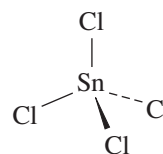
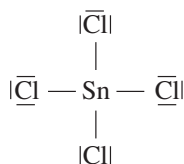
- 18.23** Die Summe der Ladungen aller Kationen muss gleich der Summe der Ladungen aller Anionen sein. Für die im Erstdruck angegebene Formel folgt daraus:

$$\begin{aligned} x + 6 \cdot 3 + 6 \cdot 4 + 24 \cdot (-2) - 1 &= 0 \\ x &= 7 \end{aligned}$$

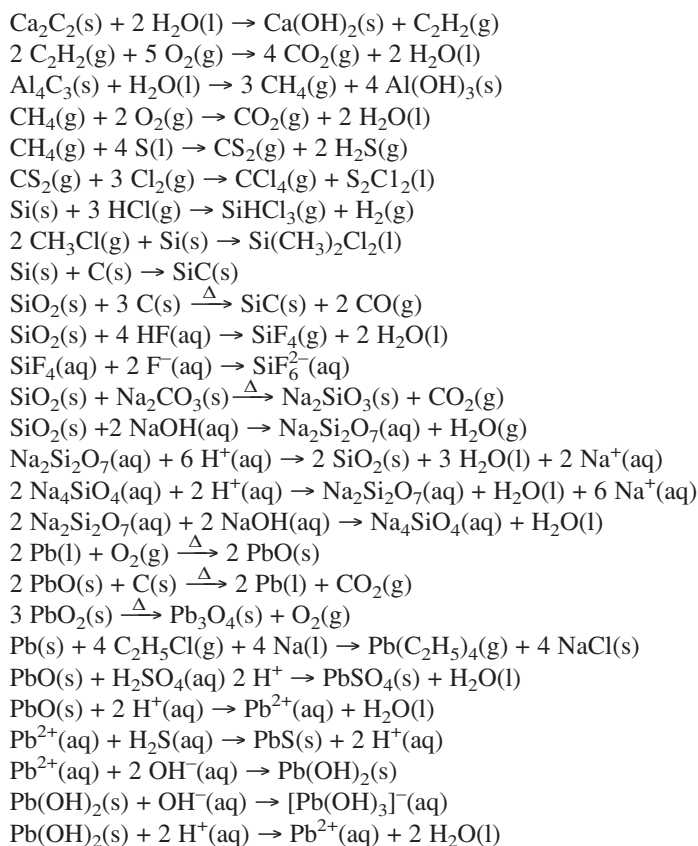
Die ideale Zusammensetzung wird jedoch besser durch die Formel $\text{Na}_x[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{S}_3)_2$ beschrieben. Damit erhält man $x = 8$.

- 18.24** Da jede der beiden Si_4O_{11} -Einheiten die Ladungszahl -6 aufweist und sich die Ladungen der Natrium- und der Hydroxid-Ionen gegenseitig aufheben, müssen die fünf Eisen-Ionen insgesamt 12 positive Ladungen haben. Als einzig mögliche Kombination ergeben sich zwei Fe^{3+} - und drei Fe^{2+} -Ionen pro Formeleinheit.

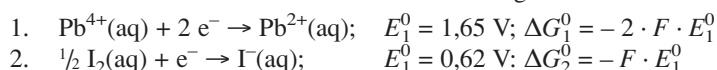
- 18.25** Weißer Asbest enthält alternierend Silicat- (S) und Magnesiumhydroxid-Schichten (H) (Schichtenfolge: SHSHSH...), während bei Talk Magnesiumhydroxid-Schichten sandwichartig zwischen zwei Silicatschichten liegen (Schichtenfolge: SHSSHSSHS...). Man vergleiche S. 429 im Lehrbuch.
- 18.26** Man nutzt Zeolithe als Ionenaustauscher in wässrigen Medien (insbesondere zur Wasserenthärtung), als Adsorptionsmittel – besonders für Wasser in organischen Lösemitteln, zur Gastrennung – besonders zur Trennung von Stickstoff und Sauerstoff aus der Luft und als Katalysatoren in Spezialbereichen – besonders in der Petrochemie.
- 18.27** Bei einer Adsorption werden schwache Bindungen zwischen der Oberfläche des Adsorbens (hier ein Zeolith) und den adsorbierten Teilchen (hier Wassermoleküle) geknüpft. Die Adsorption ist also ein exothermer Vorgang. Umgekehrt muss zur Entfernung des adsorbierten Wassers Energie aufgebracht werden, der Vorgang ist endotherm.
- 18.28** Siliconpolymere sind chemisch sehr stabil. Polymermoleküle, die aus der Kunststoffhülle eines Brustimplantats austreten, können deshalb im Körper nicht abgebaut werden.
- 18.29** Zinn bildet zwei Oxide, SnO und SnO_2 , während Blei drei Oxide bildet, PbO , Pb_3O_4 und PbO_2 . Beim Zinn ist das Zinn(IV)-oxid das stabilste, während beim Blei das Blei(II)-oxid am stabilsten ist. Blei(IV)-oxid ist ein Oxidationsmittel. Das Oxid Pb_3O_4 („Mennige“) enthält Pb^{2+} - und Pb^{4+} - Ionen im Anzahlverhältnis von 2:1.
- 18.30** Die Molekülgeometrie (tetraedrisch bzw. gewinkelt) entspricht dem VSEPR-Modell:



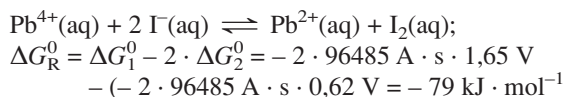
- 18.31** Blei(IV)-fluorid hat eine für Ionenverbindungen charakteristische hohe Schmelztemperatur, während die von Blei(IV)-chlorid typisch für eine kovalente Verbindung ist. Das Blei(IV)-Ion mit seiner hohen Ladungsdichte ist imstande die Chlor-Atome soweit zu polarisieren, dass sich kovalente Bindungen bilden.
- 18.32** Die Teilgleichungen sind:
- $$\text{PbO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{PbO}_2\text{(s)} + 2 \text{H}^+\text{(aq)} + 2 \text{e}^-$$
- $$\text{PbO(s)} + 2 \text{H}^+\text{(aq)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$
- 18.33**
- $$4 \text{CO(g)} + \text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$$
- $$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow \text{COCl}_2\text{(g)}$$
- $$\text{CO(g)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{COS(g)}$$
- $$2 \text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO(g)}$$
- $$\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$$
- $$\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO(g)}$$
- $$\text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(aq)}$$
- $$\text{CO}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+\text{(aq)}$$
- $$\text{HCO}_3^-\text{(aq)} + \text{OH}^-\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(aq)}$$
- $$\text{CO}_3^{2-}\text{(aq)} + \text{H}^+\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-\text{(aq)}$$



18.34 Das Pb^{4+} -Ion ist ein starkes Oxidationsmittel; es kann Iodid-Ionen zu Iod oxidieren. Die beiden Teilreaktionen lassen sich folgendermaßen formulieren:



Teilgleichung 2 wird mit dem Faktor zwei multipliziert und dann von Teilgleichung 1 subtrahiert. Es ergibt sich folgende Bruttogleichung:

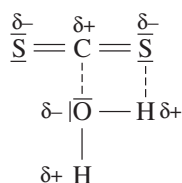


Die freie Reaktionsenthalpie ist also deutlich negativ; dementsprechend liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Pb^{2+} -Ionen. Iodid-Ionen können also Blei(IV)-Ion zu Blei(II)-Ionen reduzieren.

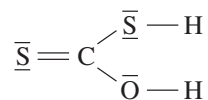
18.35 Das Blei(II)-Ion hat einen ähnlichen Ionenradius wie das Calcium-Ion. Daher kann es an Stelle des Calcium-Ions in die Bausubstanz der Knochen, den Hydroxidapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), eingebaut werden.

18.36 Bei höheren Temperaturen können – insbesondere durch stark alkalische Reinigungsmittel – Natrium- und Calcium-Ionen aus dem Glas heraus gelöst werden. Dies führt zu einer Trübung des Glases.

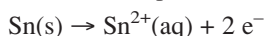
18.37 $\text{CS}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$
Der Übergangszustand für den Angriff lässt sich folgendermaßen formulieren:



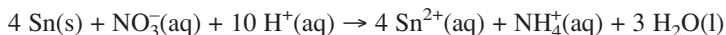
Eine C/S-Doppelbindung wird in dem dargestellten Übergangszustand zunächst geschwächt und in eine Einfachbindung überführt; gleichzeitig wird eine C/O-Bindung geknüpft. Als Zwischenprodukt kann man ein der Kohlensäure entsprechendes Molekül formulieren, aus dem durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff schließlich COS entsteht:



- 18.38** Die Struktur des Methylisocyanats entspricht den VSEPR-Regeln, denn das Stickstoff-Atom hat ein freies Elektronenpaar. Die lineare Anordnung im Silyl-isocyanat deutet hingegen auf einen Mehrfachbindungsanteil zwischen Stickstoff und Silicium unter Einbeziehung der d-Orbitale des Silicium-Atoms hin.
- 18.39** Zinn(II)-chlorid ist die Lewis-Säure, da es als Elektronenpaarakzeptor fungiert, während das Chlorid-Ion, die Lewis-Base, ein Elektronenpaar für die Ausbildung der Bindung zum Zinn-Atom bereitstellt.
- 18.40** Mit verdünnter Salpetersäure laufen folgende Teilreaktionen ab:



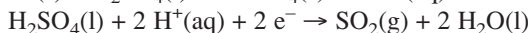
Gesamtreaktion:



oder anders formuliert:



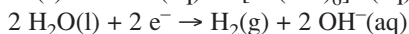
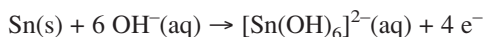
Mit konzentrierter Schwefelsäure (unter der Annahme, dass Schwefelsäure bei hohen Konzentrationen molekular vorliegt) laufen folgende Teilreaktionen ab:



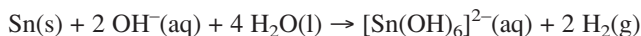
Gesamtreaktion:



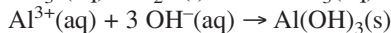
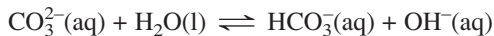
Mit Kaliumhydroxid-Lösung lauten die Teilreaktionen:



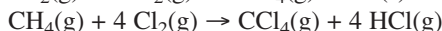
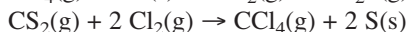
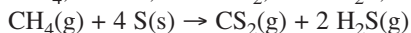
Gesamtreaktion:



- 18.41** Das Carbonat-Ion ist die konjugierte Base der schwachen Säure Hydrogencarbonat. Die Konzentration der durch Protolyse gebildeten Hydroxid-Ionen ist daher groß genug, um Aluminiumhydroxid auszufällen:



- 18.42** A $\hat{=}$ CH₄; B $\hat{=}$ S; C $\hat{=}$ CS₂; D $\hat{=}$ H₂S; E $\hat{=}$ Cl₂; F $\hat{=}$ CCl₄



- 18.43** Das molare Volumen eines idealen Gases beträgt bei den angegebenen Bedingungen 24,8 l · mol⁻¹. Die Stoffmenge *n* des gebildeten Gases X beträgt also

$$n(\text{X}) = 0,244 \text{ l} / 24,8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} = 9,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Daraus ergibt sich für die molare Masse *M* des Gases:

$$M(\text{X}) = 0,620 \text{ g} / 9,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 63,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Als nächstes berechnen wir die Stoffmenge an elementarem Wasserstoff:

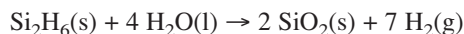
$$n(\text{H}_2) = 0,730 \text{ l} / 24,8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow n(\text{H}) = 5,88 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Für die Stoffmenge an Silicium gilt:

$$n(\text{Si}) = m(\text{SiO}_2)/M(\text{SiO}_2) = 1,200 \text{ g}/60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Das Gas X enthält demnach Silicium- und Wasserstoff-Atome im Stoffmengenverhältnis 1:3. Aufgrund der molaren Masse von X muss jedes Molekül zwei Si-Atome enthalten. Die Molekülformel lautet also Si_2H_6 .

Mit Wasser ist folgende Reaktion zu erwarten:



- 18.44** Um dieses Problem zu lösen, setzen wir voraus, dass der Ethyl-Rest ($-\text{C}_2\text{H}_5$) als eine Einheit erhalten bleibt. Die Stoffmenge an Sn in der Verbindung Y ist:

$$n(\text{Sn}) = 0,1240 \text{ g}/150,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,228 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Daraus können wir die Masse an Zinn bestimmen und von der Masse der Verbindung abziehen. Dadurch erhalten wir die Masse der Ethyleinheiten und können daraus ihre Stoffmenge berechnen. Alternativ können wir die molare Masse der Verbindung bestimmen (unter der Annahme, dass sie ein Zinn-Atom pro Molekül enthält), die molare Masse von Zinn abziehen und dann die Anzahl der Ethyleinheiten bestimmen. Wir werden hier die letztere Methode anwenden:

$$\begin{aligned} M(\text{Y}) &= 0,1935 \text{ g}/8,228 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 235,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 235,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} &= (118,7 + n \cdot 29,06) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Rightarrow n &= 4,00 \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Formel $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Für die Verbindung Z berechnen wir zunächst, in welchem Verhältnis die Massen der gebildeten Produkte zur Masse des Ausgangsstoffes stehen:

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{SnO}_2)}{m(\text{Z})} &= \frac{0,1164 \text{ g}}{0,1865 \text{ g}} = 0,6241 \\ \frac{m(\text{AgCl})}{m(\text{Z})} &= \frac{0,1332 \text{ g}}{0,2240 \text{ g}} = 0,5946 \end{aligned}$$

Aus 1 g Z erhält man demnach 0,6241 g SnO_2 und 0,5946 g AgCl .

Für die in 1 g Z enthaltenen Stoffmengen gilt:

$$\begin{aligned} n(\text{Sn}) &= \frac{m(\text{SnO}_2)}{M(\text{SnO}_2)} = \frac{0,6241 \text{ g}}{150,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,141 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n(\text{Cl}) &= \frac{m(\text{AgCl})}{M(\text{AgCl})} = \frac{0,5946 \text{ g}}{143,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,149 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

1 g Z enthält also folgende Massen an Sn und Cl:

$$\begin{aligned} m(\text{Sn}) &= n(\text{Sn}) \cdot M(\text{Sn}) = 4,141 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,4915 \text{ g} \\ m(\text{Cl}) &= n(\text{Cl}) \cdot M(\text{Cl}) = 4,149 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 35,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,1471 \text{ g} \end{aligned}$$

Für die Masse der in 1 g enthaltenen C_2H_5 -Gruppen gilt:

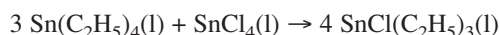
$$m(-\text{C}_2\text{H}_5) = (1,000 - 0,4915 - 0,1471) \text{ g} = 0,3614 \text{ g}$$

Für die Stoffmenge ergibt sich:

$$n(-\text{C}_2\text{H}_5) = \frac{m(-\text{C}_2\text{H}_5)}{M(-\text{C}_2\text{H}_5)} = \frac{0,3614 \text{ g}}{29,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,243 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Die für Sn und Cl berechneten Stoffmengen stimmen überein, während der Wert für C_2H_5 dreimal so groß ist; die Formel für Z lautet also $\text{SnCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Die Reaktion ist somit durch folgende Reaktionsgleichung zu beschreiben:



Dies stimmt auch mit der Information überein, dass 1,41 g Y mit 0,52 g Zinn(IV)-chlorid zu 1,93 g Z reagieren. Da die Masse von Z der Summe der Massen der beiden Edukte entspricht, bedeutet dies, dass kein anderes Produkt entstanden sein kann.

18.45 Aluminium hat ein Elektron weniger als Silicium, Phosphor hat eines mehr. Somit ist Aluminiumphosphat isoelektronisch zu SiO_2 und könnte somit die Quarzstruktur annehmen.

18.46 Zunächst müssen wir die Werte für ΔH^0 und S^0 von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ ermitteln. Dazu müssen die Werte für die einzelnen hydratisierten Ionen addiert werden:

$$\Delta H^0 = [-543 + 2 \cdot (-692)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1927 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^0 = [-56 + 2 \cdot 95] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 134 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Neben in Wasser gelöstem CO_2 entsteht auch – insbesondere bei konzentrierteren Lösungen – gasförmiges CO_2 . Wir rechnen daher mit den Daten für $\text{CO}_2(\text{g})$. Nun können wir ΔH_{R}^0 und ΔS_{R}^0 für die Reaktion ermitteln:

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = [-1208 - 394 - 286 - (-1927)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = [93 + 214 + 70 - 134] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 243 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Bei 80°C berechnet sich die daraus die freie Reaktionsenthalpie folgendermaßen:

$$\Delta G_{\text{R}}^0 = 39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (353 \text{ K}) (0,243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

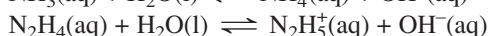
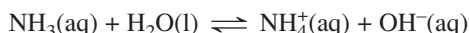
Der negative Wert für ΔG_{R}^0 bedeutet, dass die Zersetzungsreaktion begünstigt ist.

19

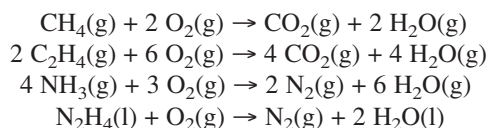
Die Elemente der Gruppe 15

LÖSUNGEN

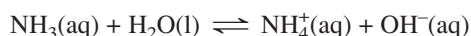
- 19.1**
- a) $\text{AsCl}_3(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3(\text{aq}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$
 - b) $3 \text{Mg}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s})$
 - c) $\text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NCl}_3(\text{l}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$
 - d) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
 - e) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - f) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{l}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - g) $2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{N}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - h) $2 \text{NaNO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{NaNO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$
 - i) $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 10 \text{CO}(\text{g})$
 - j) $\text{NH}_4\text{NO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - k) $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - l) $3 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq})$
 - m) $2 \text{AgN}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Ag}(\text{s}) + 3 \text{N}_2(\text{g})$
 - n) $\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{l})$
 - o) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) \rightarrow \text{PbO}(\text{s}) + 2 \text{NO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$
 - p) $\text{P}_4(\text{s}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s})$
 - q) $\text{Ca}_3\text{P}_2(\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{PH}_3(\text{g})$
 - r) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq})$
 $\text{N}_2\text{H}_5^+(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{aq})$
- 19.2** Arsen hat sowohl eine metallische als auch eine nichtmetallische Modifikation. Seine Oxide sind amphoter, während seine Chemie im Allgemeinen der des Nichtmetalls Phosphors ähnelt.
- 19.3** Im Gegensatz zu den anderen Elementen der Gruppe bildet Stickstoff sehr stabile Mehrfachbindungen aus. Das Stickstoff-Atom geht maximal vier kovalente Bindungen ein, die anderen Elemente der Gruppe hingegen bis zu sechs. Schließlich hat Stickstoff eine sehr viel höhere Elektronegativität als die anderen Elemente der Gruppe 15, die das Auftreten einiger andersartiger Verbindungen und den basischen Charakter von Ammoniak erklärt.
- 19.4** Der erste Unterschied ist die Differenz der Siedetemperaturen: Die polaren Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs mit ihren Wasserstoffbrückenbindungen haben sehr viel höhere Siedetemperaturen als die unpolaren Kohlenwasserstoffe. Sie haben auch unterschiedliche Säure/Base-Eigenschaften. Während Kohlenwasserstoffe neutral sind, reagieren die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs als Basen:



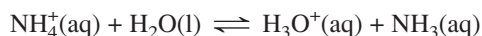
Der Unterschied ist wohl am auffälligsten bei der Verbrennung. Kohlenwasserstoffe ergeben bei der Verbrennung Kohlenstoffdioxid, die Stickstoffverbindungen dagegen Stickstoff:



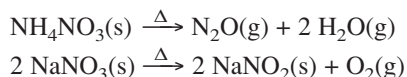
- 19.5** Da dem zentralen Stickstoff-Atom – der Oktettregel entsprechend – nicht mehr als vier Elektronenpaare zugeordnet werden können, muss eine O/N-Einfachbindung vorliegen. Diese Bindung entspricht formal einer koordinativen kovalenten Bindung wie in einem Lewis-Säure-Base-Addukt. Bei Phosphor-Atomen hingegen kann das Elektronenoktett überschritten werden, das Sauerstoff-Atom bildet eine Doppelbindung zum Phosphor-Atom aus.
- 19.6** a) Elementarer Stickstoff hat eine sehr starke N/N-Dreifachbindung. Jede Reaktion, die zu elementarem Stickstoff führt, ist bezüglich der Reaktionsenthalpie begünstigt, ungeachtet anderer Faktoren, die mit in die Enthalpiebilanz eingehen. Elementarer Stickstoff ist außerdem gasförmig; dies begünstigt seine Bildung auch aus Gründen der Entropiebilanz.
b) Stickstoff ist zwar häufig das thermodynamisch bevorzugte Produkt, jedoch kann der Einfluss kinetischer Faktoren (also der Aktivierungsenthalpie) auch zu anderen Produkten führen.
- 19.7** Die Bezeichnung ist irreführend, denn wenn man Ammoniak in Wasser löst, so liegt der Großteil des Ammoniaks in Form hydratisierter NH_3 -Moleküle vor. NH_4OH -Moleküle werden nicht gebildet. Nur ein geringer Anteil liegt in Form von Ammonium- und Hydroxid-Ionen vor. Außerdem legt der Name den Schluss nahe, dass „Ammoniumhydroxid“ eine isolierbare Verbindung sei, was jedoch nicht der Fall ist.



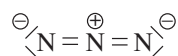
- 19.8** Luft enthält ungefähr ein Prozent Argon. Beim Recycling der Gase, die nicht reagiert haben und beim Zuführen zusätzlicher Luft steigt so der Argongehalt kontinuierlich an. Eine – auch praktisch genutzte – Möglichkeit besteht darin, die Mischung abzukühlen und das Argon auszukondensieren, da es eine höhere Siedetemperatur als Stickstoff oder Wasserstoff hat. Der Energieverbrauch für dieses Verfahren ist allerdings relativ hoch.
- 19.9** Der hohe Druck wird aus kinetischen Gründen angewandt. Man erhöht auf diese Weise die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Molekülen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.
- 19.10** Obwohl das Ammonium-Ion einem Alkalimetall-Ion in Bezug auf Ladungsdichte und Löslichkeit seiner Verbindungen sehr ähnlich ist, so unterscheidet es sich doch in zwei Punkten erheblich. Erstens sind Lösungen von Ammoniumsalzen aufgrund des folgenden Gleichgewichts sauer und nicht neutral (soweit nicht auch das Anion den pH-Wert beeinflusst):



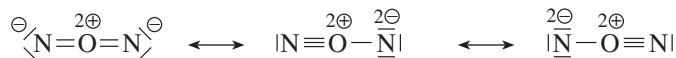
Zweitens sind seine Verbindungen, im Gegensatz zu denen der Alkalimetall-Ionen, thermisch instabil; die Zersetzungsprodukte unterscheiden sich von denen der Alkalimetall-Salze. Ammoniumnitrat zersetzt sich beispielsweise bei leichtem Erhitzen zu Distickstoffoxid und Wasser, während Natriumnitrat bei sehr starkem Erhitzen zu Natriumnitrit und Sauerstoff reagiert.



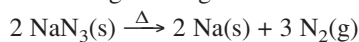
- 19.11** Die geringste Anzahl an formalen Ladungen tritt bei der folgenden Darstellung mit zwei Doppelbindungen auf:



- 19.12** Die drei unten abgebildeten Grenzstrukturen gehören bereits zu den realistischen, aber auch diese haben höhere formale Ladungen als jede der beiden Grenzstrukturen in Abbildung 19.9. Die asymmetrische Struktur ist daher bevorzugt.



- 19.13** Die Reaktionsgleichung lautet:



$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$= \frac{100 \text{ kPa} \cdot 70 \text{ l}}{8,31 \cdot \text{kPa} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$$

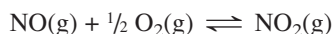
= 2,826 mol N₂ werden benötigt. Dies erfordert entsprechend der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung $\frac{2}{3} \cdot 2,826 = 1,884$ mol NaN₃. Dies sind bei einer molaren Masse von 65 g · mol⁻¹ 122,5 g NaN₃.

- 19.14** Die Bindungsordnung im NO⁺ beträgt drei, die im NO⁻ zwei.

- 19.15** Ammoniak hat eine anormal hohe Siedetemperatur aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Ammoniak-Molekülen.

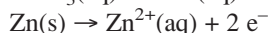
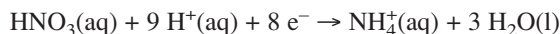
- 19.16** Siehe hierzu die Abbildungen 19.11, 19.14, 19.35, 19.9, 19.13, 19.26

- 19.17** Die Bildung von NO₂ erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:

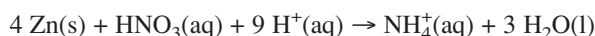


Die Reaktion ist exotherm und die Teilchenzahl verringert sich. Entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier wird das Gleichgewicht mit sinkender Temperatur und steigendem Druck auf die Seite des Produkts verschoben.

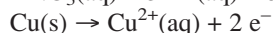
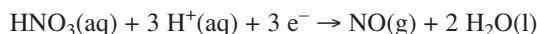
- 19.18** a) Teilreaktionen:



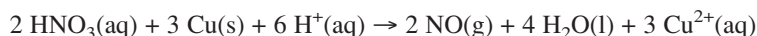
Gesamtreaktion:



- b) Teilreaktionen:



Gesamtreaktion:



- 19.19** Weißer Phosphor ist eine sehr reaktive, weiße, wachsartige Substanz die aus P₄-Molekülen besteht, roter Phosphor dagegen ist eine roter, weniger reaktiver Feststoff der aus langen Ketten besteht, in der die Phosphor-Atome eine röhrenartige Struktur ausbilden. Weißer Phosphor verbrennt an der Luft spontan, während roter Phosphor an der Luft stabil ist. Die weiße Modifikation schmilzt bereits bei 44 °C und ist in unpolaren Lösemitteln gut löslich. Roter Phosphor hingegen schmilzt erst bei 590 °C und ist in allen Lösemitteln unlöslich ist.

- 19.20** Sowohl Ammoniak als auch Phosphan sind farblose Gase. Ammoniak reagiert in wässriger Lösung alkalisch, Phosphan verhält sich neutral. Im Gegensatz zu Ammoniak hat Phosphan in wässriger Lösung reduzierende Eigenschaften.

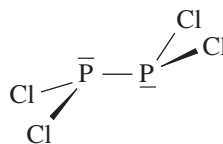
- 19.21** Ammoniak reagiert Protonenakzeptor, also ist Ammoniak bei dieser Reaktion die Base und Phosphan die Säure.

- 19.22** $16 \text{KCl}^{\text{V}}\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{P}^{\text{III}}\text{P}_3\text{S}^{\text{II}}(\text{s}) \rightarrow 16 \text{KCl}^{\text{I}}(\text{s}) + 3 \text{P}_4^{\text{V}}\text{O}_{10}(\text{s}) + 9 \text{S}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{g})$

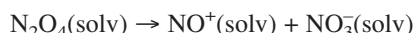
(Teilgleichungen lassen sich besonders einfach formulieren, wenn man atomaren Sauerstoff als hypothetisches Zwischenprodukt einsetzt.)

- 19.23** Das Molekül hat eine tetraedrische Struktur und ist sp^3 -hybridisiert. Die kurze P/O-Bindung kann man als Doppelbindung auffassen, bei der die π -Bindung durch Überlappung eines besetzten p-Orbitals des Sauerstoff-Atoms und eines unbesetzten d-Orbitals des Phosphor-Atoms zustande kommt.

19.24



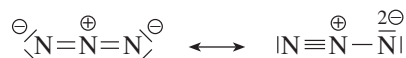
- 19.25** Die Spezies sind wahrscheinlich NO^+ und NO_3^- (NO_2^+ und NO_2^- sind theoretisch auch denkbar).



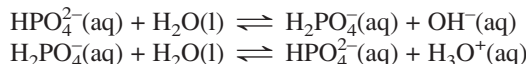
- 19.26** Das Brom-Atom ist zu groß, um die Koordinationszahl sechs beim Phosphor zu ermöglichen.

- 19.27** Eine Erklärung ist, dass die an das Arsen gebundenen Atome in der genannten Reihenfolge immer größer werden und daher den Bindungswinkel auf über 90° ausweiten. 90° ist der Winkel, den man erwarten würde, wenn ausschließlich die drei p-Orbitale des Arsen-Atoms an der Bindung beteiligt sind.

- 19.28** Bei der Stickstoffwasserstoffsäure haben die beiden Grenzstrukturen mit Doppel/Doppel- und Einfach/Dreifach-Bindung zwischen den Stickstoff-Atomen gleiche Anteile (Konzept der möglichst niedrigen Formalladung, siehe Abb. 19.8). Beim N_3^- ist die Struktur mit zwei Doppelbindungen und einer symmetrischen Verteilung der Ladung bevorzugt.

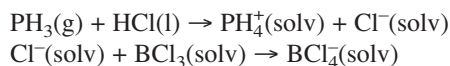


- 19.29** Die maßgeblichen Gleichgewichte sind folgende:



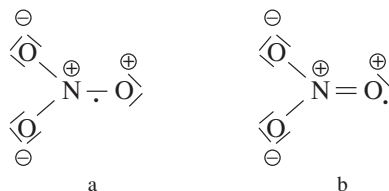
- 19.30** a) Schnelles Algenwachstum in Gewässern durch Überdüngung. Beim bakteriellen Abbau der abgestorbenen Algen wird der für Fische und andere Wassertiere notwendige Sauerstoff verbraucht.
 b) Eine in der Natur recht häufig auftretende gegenseitig nützliche Beziehung zwischen zwei verschiedenen Organismen, z. B. zwischen einer Pflanze und einem Tier.
 c) Der Einsatz einer chemischen Verbindung zur Bekämpfung einer Krankheit.
 d) Umwandlung des Luftstickstoffs in eine für Pflanzen aufnahmefähige Form.
 e) Sehr schnell erfolgender Bruch einer chemischen Bindung zwischen zwei bestimmten Atomen und Knüpfung einer neuen Bindung zwischen zwei anderen Atomen. Die Valenzfluktuation tritt bevorzugt in einigen käfigartigen Molekülen auf, wobei die thermische Energie bei Raumtemperatur ausreicht, um diesen Vorgang ablaufen zu lassen.
 f) Schwingungsbewegung in trigonal-bipyramidalen Molekülen, die eine Rotation des Moleküls vortäuscht.

- 19.31** Zunächst entstehen PH_4^+ und Cl^- (analog zu Ammoniak). Das Chlorid-Ion reagiert dann mit der Lewis-Säure BCl_3 zu BCl_4^- .



In der ersten Reaktion ist Phosphan die Lewis-Base und Chlorwasserstoff die Lewis-Säure. In der zweiten Reaktion ist das Chlorid-Ion die Base und Bortrichlorid die Säure.

- 19.32** Es gibt zwei Möglichkeiten: a) das einsame Elektron befindet sich in einer Bindung, b) das Elektron befindet sich am doppelt gebundenen Sauerstoff-Atom. In beiden Fällen sollten die Bindungswinkel 120° betragen. Die durchschnittliche Bindungsordnung wäre im Fall a) $1\frac{1}{6}$ und im Fall b) $1\frac{1}{3}$.

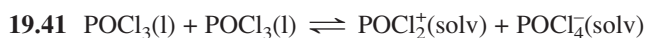


- 19.33** $\text{POCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4(\text{l}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$
- 19.34** Eine naheliegende Struktur leitet sich von der des P_4O_{10} -Moleküls dadurch ab, dass der die vier terminalen Sauerstoff-Atome eines P_4O_{10} -Moleküls durch Schwefel-Atome ersetzt sind (vgl. Abbildung 19.31).
- 19.35** PCl_5 und P_4O_{10} sind Feststoffe. Die Umsetzung zweier Feststoffe erfordert in Regel recht lange Reaktionszeiten. Phosphortrichlorid hingegen ist bei Raumtemperatur flüssig und kann bei der Reaktion als Lösemittel wirken, die Reaktion verläuft schneller. Phosphortrichlorid ist weiterhin ein industrielles Massenprodukt und dementsprechend preisgünstig.
- 19.36** Die Bindung in Natriumazid ist vorwiegend ionisch, während die Bindung in den Schwermetallaziden eher kovalent ist. Üblicherweise sind Spezies mit überwiegend kovalenten Bindungen die explosionsgefährlicheren. Ein Beispiel ist die Stickstoffwasserstoffsäure.
- 19.37** $0,5 \text{N}_2(\text{g}) + 1,5 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}); \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta S^0 = [193 - 0,5 \cdot 192 - 1,5 \cdot 131] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 a) $\Delta G_{\text{R}}^0(298) = \Delta H_{\text{R}}^0 - T\Delta S_{\text{R}}^0 = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \cdot (-0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
 $= -16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

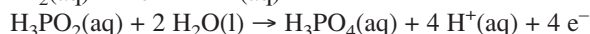
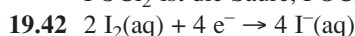
$$\ln K = \frac{16000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$$

 $K = 638$
 b) $\Delta G_{\text{R}}^0(775) = \Delta H_{\text{R}}^0 - T\Delta S_{\text{R}}^0 = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (775 \text{ K}) \cdot (-0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
 $= 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K = 7,5 \cdot 10^{-3}$
 c) Auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist für den Ablauf der Reaktion von Bedeutung. Bei Raumtemperatur reagieren Stickstoff und Wasserstoff praktisch nicht miteinander, obwohl die Gleichgewichtslage dies erwarten lassen würde. Führt man die Reaktion bei höherer Temperatur und in Gegenwart eines Katalysators durch, so stellt sich das Gleichgewicht schneller ein.
- 19.38** $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + 3 \text{OH}^-(\text{aq})$
 $\Delta G_{\text{R}}^0 = [-26 - 3 \cdot 157 + 3 \cdot 237] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

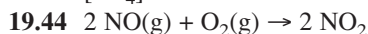
$$E^0 = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} = \frac{-214 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \cdot 96485 \text{ A} \cdot \text{s}} = -0,74 \text{ V}$$
- 19.39** $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}); \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = [9 - 2 \cdot 33] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Daher beträgt die Bindungsenergie der N/N-Bindung im N_2O_4 $57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, unter der Annahme, dass die N–O-Bindungsenthalpie im NO_2 den gleichen Wert hat ist wie im N_2O_4 .
- 19.40** Wenn man aus dem Stickstofftrichlorid-Molekül ein Chlor-Atom abspaltet, bildet sich ein NCl_2 -Radikal, also ein sehr instabiles Teilchen. Spaltet man hingegen die N/Cl-Bindung im NOCl , entsteht NO , ein recht stabiles Molekül mit einer Bindungsordnung der N/O-Bindung von $2\frac{1}{2}$ (vgl. Abbildung 19.10). Da man die Enthalpie dieser beiden chemischen Reaktionen als die Differenz zwischen den Bindungsenthalpien der neu gebildeten Moleküle und der gespaltenen Moleküle auffassen kann, muss die Bindungsenthalpie der N/Cl-Bindung größer sein als im NCl_3 .



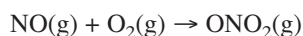
POCl_2^+ ist die Säure, POCl_4^- die Base.



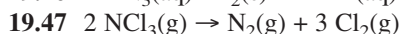
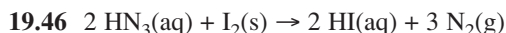
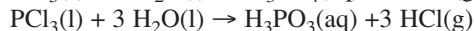
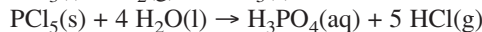
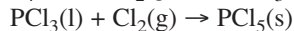
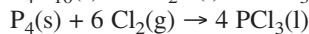
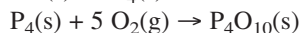
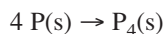
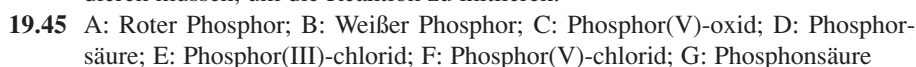
Da das Phosphor-Atom im Phosphorsäure-Molekül in der Oxidationsstufe V vorliegt, muss Phosphor in Phosphinsäure in der Oxidationsstufe (V – IV) = I vorliegen. Zum Vergleich: Die Oxidationsstufe des Phosphor-Atoms im Phosphonsäure-Molekül (H_3PO_3) beträgt III.



Reaktionen, bei denen drei Teilchen zusammenstoßen müssen, verlaufen recht langsam. Man kann jedoch auch eine zweistufige Reaktionssequenz postulieren, die auch in hohem Maße von der NO-Konzentration abhängen würde:



Auch diese Reaktionsfolge würde die geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen NO-Konzentrationen erklären, da letztlich zwei NO-Moleküle kollidieren müssen, um die Reaktion zu initiieren.



Unter Verwendung der Werte für Bindungsenthalpien aus dem Anhang ergeben sich folgende Werte:

Gebrochene Bindungen:

$6 \text{ N/Cl-Bindungen: } 6 \cdot 192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Gebildete Bindungen:

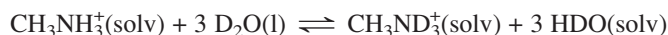
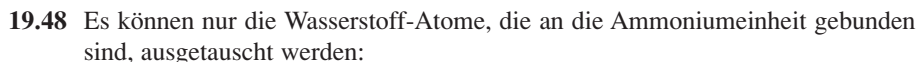
$1 \text{ N/N-Dreifachbindung: } 945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$3 \text{ Cl/Cl-Bindungen: } 3 \cdot 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 729 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

insgesamt: $1674 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Reaktionsenthalpie beträgt also $-522 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Reaktion ist stark exotherm, weil die stabile N/N-Dreifachbindung gebildet wird.



20

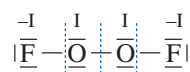
Die Elemente der Gruppe 16: Die Chalkogene

LÖSUNGEN

- 20.1** Für Reaktionen in wässriger Lösung ist in eckigen Klammern jeweils auch die so genannte Ionengleichung aufgeführt.
- a) $3 \text{ Fe(s)} + 2 \text{ O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$
 - b) $\text{BaS(s)} + 4 \text{ O}_3\text{(g)} \rightarrow \text{BaSO}_4\text{(s)} + 4 \text{ O}_2\text{(g)}$
 - c) $\text{BaO}_2\text{(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Ba(OH)}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_2\text{(aq)}$
 - d) $2 \text{ KOH(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
 $[2 \text{ OH}^-\text{(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}]$
 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{ KHCO}_3\text{(aq)}$
 $[\text{CO}_3^{2-}\text{(aq)} + \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 \text{ HCO}_3^-\text{(aq)}]$
 - e) $\text{Na}_2\text{S(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + \text{H}_2\text{S(g)}$
 $[\text{S}^{2-}\text{(aq)} + 2 \text{ H}^+\text{(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{S(g)}]$
 - f) $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(aq)} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4\text{(aq)} + \text{SO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
 $[\text{SO}_3^{2-}\text{(aq)} + 2 \text{ H}^+\text{(aq)} \rightarrow \text{SO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}]$
 - g) $8 \text{ Na}_2\text{SO}_3\text{(aq)} + \text{S}_8\text{(s)} \rightarrow 8 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{(aq)}$
 $[8 \text{ SO}_3^{2-}\text{(aq)} + \text{S}_8\text{(s)} \rightarrow 8 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-}\text{(aq)}]$
 - h) $2 \text{ KClO}_3\text{(s)} \rightarrow 2 \text{ KCl(s)} + 3 \text{ O}_2\text{(g)}$
 - i) $\text{FeO(s)} + 2 \text{ HCl(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
 $[\text{FeO(s)} + 2 \text{ H}^+\text{(aq)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}]$
 - j) $\text{FeCl}_2\text{(aq)} + 2 \text{ NaOH(aq)} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2\text{(s)} + 2 \text{ NaCl(aq)}$
 $[\text{Fe}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{ OH}^-\text{(aq)} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2\text{(s)}]$
 - k) $\text{H}_2\text{S}_8\text{(solv)} + \text{S}_8\text{Cl}_2\text{(solv)} \rightarrow \text{S}_{16}\text{(s)} + 2 \text{ HCl(g)}$
 - l) $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{(s)} + 2 \text{ C(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{S(s)} + 2 \text{ CO}_2\text{(g)}$
 - m) $\text{SO}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{SO}_4\text{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{(l)}$
 - n) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\text{(aq)} + \text{S}^{2-}\text{(aq)} \rightarrow 2 \text{ SO}_4^{2-}\text{(aq)} + \text{S(s)}$
- 20.2** Sauerstoff bildet bereitwillig Mehrfachbindungen aus, während die anderen Elemente der Gruppe selten Mehrfachbindungen bilden. Sauerstoff kann maximal vier, die anderen Elemente bis zu sechs kovalente Bindungen ausbilden.
- 20.3**
- a) Fein zerteilte Metalle entzünden sich spontan an der Luft.
 - b) Kristallographisch verschiedene Formen eines Stoffs (z. B. orthorhombischer und monokliner Schwefel).
 - c) Ungewöhnlicher Reaktionsverlauf, wie er zum Beispiel beim Hämoglobin beobachtet wird: Die Anlagerung eines ersten Sauerstoff-Moleküls erleichtert die Addition weiterer Sauerstoff-Moleküle an das Hämoglobin.
 - d) Zugabe von Schwefel zu Kautschuk und anschließendes Erhitzen um eine Vernetzung der Makromoleküle durch Schwefelbrücken zu erreichen.
- 20.4** Auf der Erde haben Photosyntheseprozesse dazu geführt, dass das Kohlenstoffdioxid der Uratmosphäre in Sauerstoff umgewandelt wurde.
- 20.5** Sauerstoff löst sich besser in kaltem als in warmem Wasser, daher steht den Fischen in warmem Wasser weniger Sauerstoff zur Verfügung.

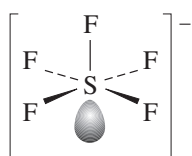
- 20.6** Die formale Bindungsordnung sollte $2\frac{1}{2}$ betragen (siehe Abb. 20.2), und das Ion sollte ein ungepaartes Elektron (in einem antibindenden Orbital) haben. Die Bindungslänge ist damit erwartungsgemäß größer als im Sauerstoff-Molekül mit der formalen Bindungsordnung 2.
- 20.7** Man würde im Vergleich zu Dichloroxid einen größeren Winkel für Dibromoxid erwarten, sowohl auf Grund der Bent-Regel als auch aus sterischen Gründen.
- 20.8** Sauerstoff kann in Verbindungen häufig zu einer höheren Oxidationsstufe beim Zentralatom führen als Fluor, da die geringe Größe eines kleinen hoch geladenen Zentralatoms keine sehr hohen Koordinationszahlen zulässt (die Anzahl der Fluor-Atome muss bei gleicher Oxidationsstufe doppelt so groß sein wie die Anzahl der Sauerstoff-Atome). Sauerstoff kann stabile Doppelbindungen unter Benutzung seiner besetzten 2p-Orbitale und der unbesetzten d-Orbitale des Zentralatoms ausbilden.

20.9

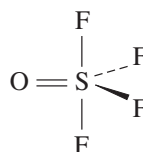


Die Oxidationsstufe I bei Sauerstoff ist sehr selten. Sie kann nur mit Reaktionspartnern auftreten, die sehr starke Oxidationsmittel sind.

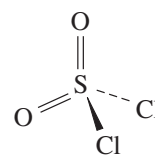
- 20.10** Man kann annehmen, dass das Sauerstoff-Atom ein sp-Hybridorbital benutzt, um die σ -Bindung auszubilden, während die beiden anderen 2p-Orbitale zur Ausbildung von π -Bindungen mit den unbesetzten 3d-Orbitalen des Silicium-Atoms genutzt werden.
- 20.11** In der Gruppe 16 ist Schwefel das einzige Element, das bereitwillig längere Ketten ausbildet. Bedingt durch die hohe Stabilität der Sauerstoff/Sauerstoff-Mehrfachbindungen findet man nur äußerst selten Ketten von Sauerstoff-Atomen. Wahrscheinlich zieht die hohe Elektronegativität der Fluor-Atome in den Endgruppen Elektronendichte aus der Sauerstoffkette ab, sodass diese zu einem gewissen Grad stabilisiert wird.
- 20.12** Bariumdisulfid ist eine ionische Verbindung: $\text{Ba}^{2+}\text{S}_2^{2-}$. Im Disulfid-Ion hat jedes Schwefel-Atom die Oxidationsstufe $-I$. Diese Verbindung entspricht also den Peroxid BaO_2 . Barium ist das einzige Erdalkalimetall, das ein Peroxid bildet. Als Begründung ist anzuführen, dass in der Gruppe 2 nur das große Barium(II)-Ion eine genügend geringe Ladungsdichte hat, um ein Peroxid- oder Disulfid-Anion mit ihren geringen Ladungsdichten zu stabilisieren.
- 20.13** Man vergleiche die folgenden Abbildungen im Lehrbuch: 20.31 (a, f, g), 20.32 bzw. 5.18 (c), 20.28 (e).



b



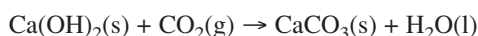
d



h

- 20.14** Die Struktur basiert wahrscheinlich auf dem S_8 -Ring. Da eine NH-Gruppierung isoelektronisch zu einem Schwefel-Atom ist, könnte sie Schwefel-Atome im S_8 -Ring ersetzen. Da N-N-Bindungen nicht sehr stabil sind, ist eine alternierende Abfolge von Schwefel-Atomen und NH-Gruppen zu erwarten.
- 20.15**
- a) Ozon ist ein toxisches Gas, dass Lungenschäden verursacht.
 - b) Lösungen, die Hydroxid-Ionen in höherer Konzentration enthalten, wirken sehr stark ätzend. Proteine der Haut werden rasch zerstört, insbesondere die Augen sind vor dem Kontakt mit stark alkalischen Lösungen zu schützen.
 - c) Schwefelwasserstoff ist ein extrem giftiges Gas, es verursacht in niedrigen Konzentrationen Kopfschmerzen und Übelkeit und führt in höheren Konzentrationen zum Tod.

- 20.16** „Kalkmilch“ ist deshalb als Pigment geeignet, weil das Calciumhydroxid mit dem Kohlenstoffdioxid der Luft zu weißem Calciumcarbonat reagierte.

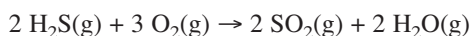


- 20.17** Während Kohlenstoff vier Bindungen ausbildet, bildet Schwefel mit seinen sechs Valenzelektronen in seinen niedrigen Oxidationsstufen üblicherweise zwei Bindungen. Bei Schwefelketten können andere Atome nur an den Enden der Ketten gebunden werden, während bei Kohlenstoffketten auch die mittleren Kohlenstoff-Atome noch zwei freie Valenzen betätigen können.

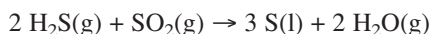
- 20.18** Erhitzt man den festen gelben Schwefel, so schmilzt er zunächst zu einer hellgelben Flüssigkeit geringer Viskosität. Diese besteht aus S_8 -Molekülen. Erhöht man die Temperatur, so wird die Flüssigkeit dunkler und sehr viskos. In diesem Bereich brechen die S_8 -Ringe auf und es bilden sich lange Polymerketten. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Viskosität wieder ab, da die durchschnittliche Kettenlänge abnimmt. Siedet die Flüssigkeit, so bildet sich eine braune Gasphase, bestehend aus ringförmigen Molekülen verschiedener Ringgrößen. (Bei noch höheren Temperaturen werden die Ringe zu S_2 -Molekülen zerlegt.)

- 20.19** Mit Hilfe des Frasch-Verfahrens gewinnt man elementar in der Natur vorkommenden Schwefel. Dabei werden Druckluft und überhitzter Dampf in unterirdische Schwefellagerstätten gepumpt. Die Mischung aus geschmolzenem Schwefel, Luft und Wasser steigt an die Oberfläche und wird zum Abkühlen in riesige Tanks gepumpt.

Durch den Claus-Prozess wird Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxidiert. Zunächst verbrennt man einen Teil des Schwefelwasserstoffs zu Schwefeldioxid:



Das Schwefeldioxid wird dann im Stoffmengenverhältnis 1:2 mit weiterem Schwefelwasserstoff zur Reaktion gebracht:



- 20.20** Der Bindungswinkel von nahezu 90° im H_2Te deutet darauf hin, dass das Tellur-Atom p-Orbitale und nicht Hybridorbitale für die Bindung verwendet.

- 20.21** Schwefelsäure kann reagieren als
- Säure (üblicherweise verdünnt)
 - Dehydratisierungsmittel (konzentriert)
 - Oxidationsmittel (heiß und konzentriert)
 - Sulfonierungsreagenz (konzentriert)
 - Base, in Gegenwart noch stärkerer Säuren

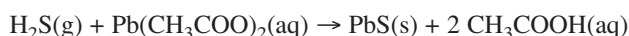
- 20.22** $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{SO}_3(\text{g})$

Die Reaktion führt zu einer Entropieabnahme. Also muss die Enthalpie bei der Reaktion abnehmen, damit sie überhaupt ablaufen kann; die Reaktion muss also exotherm sein. Anderenfalls wäre Schwefeltrioxid – thermodynamisch gesehen – nicht existenzfähig.

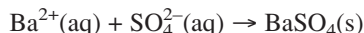
- 20.23** Eine Erklärung stützt sich auf die abnehmende Tendenz zur Bildung von Mehrfachbindungen, wenn man innerhalb einer Gruppe nach unten geht. Dementsprechend wären sechs Einfachbindungen gegenüber vier Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter günstiger. Ein anderes Argument ist der größere Radius des Tellur-Atoms im Vergleich zu Schwefel und Selen, sodass bei Tellur höhere Koordinationszahlen möglich sind.

- 20.24** Sulfate werden häufig bevorzugt, wenn es um Reaktionen mit hydratisierten Metallkationen geht: Die meisten Sulfate sind wasserlöslich und das Sulfat-Ion wirkt weder reduzierend noch merklich oxidierend. Es ist die konjugierte Base einer starken Säure ist, sodass die Lösungen nahezu neutral sind. Metallsulfate sind im Allgemeinen auch thermisch stabil.

- 20.25** a) Mit einer farblosen Blei(II)-acetat-Lösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Blei(II)-sulfid:



- b) Eine mit Salzsäure angesäuerte Probelösung ergibt mit Bariumchlorid-Lösung einen feinteiligen weißen Niederschlag:



- 20.26** a) Schwefelhexafluorid wird hauptsächlich als Isolatorgas in Hochspannungsschaltanlagen verwendet.

- b) Natriumthiosulfat findet in der Fotografie Verwendung, wo es beim Fixiervorgang überschüssiges Silberbromid löst. (Man vergleiche dazu den Exkurs über den fotografischen Prozess: Lehrbuch S. 686.)

- 20.27** Der auffälligste Unterschied wäre wohl, dass alles Wasser aus den Ozeanen, Seen und Flüssen verdampfen würde, da für Wasser ohne Wasserstoffbrückenbindungen eine Siedetemperatur von ungefähr -90°C zu erwarten wäre.

- 20.28** Wir benötigen sehr geringe Mengen an Selen-Verbindungen, um gesund zu bleiben. Größere Mengen an Selen wirken toxisch.

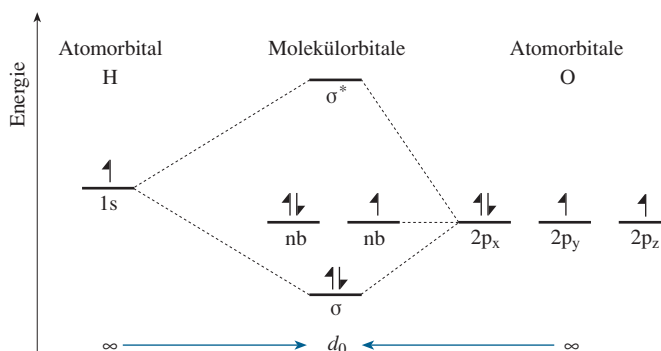
(Beispiel: Für das als giftig eingestufte Laborreagenz Natriumselenit (Na_2SeO_3) wird – in Bezug auf Ratten – ein LD_{50} -Wert von 7 mg/kg angegeben.)

- 20.29** Die formale Oxidationsstufe beträgt V. S_2F_{10} disproportioniert folgendermaßen:



In den Produkten dann liegen beide Schwefel-Atome in geradzahigen, für Schwefel typischen Oxidationsstufen vor, nämlich VI und IV.

20.30



Die formale Bindungsordnung im OH-Radikal beträgt 1. Das „fehlende“ Elektron im Vergleich zum Hydroxid-Ion gehört zu einem nichtbindenden Orbital.

- 20.31** NO_2 -Photolyse:

$$\Delta H_{\text{R}, 298}^0 = [249 + 90 - 33] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 306 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = \frac{306 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5,08 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{5,08 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 7,66 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{7,66 \cdot 10^{14} \cdot \text{s}^{-1}} = 3,92 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 392 \text{ nm}$$

CO_2 -Photolyse:

$$\Delta H_{\text{R}, 298}^0 = [249 + (-111) - (-394)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 532 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Das entspricht einer Wellenlänge von 225 nm. Diese Wellenlänge liegt weit im UV-Bereich und ist an der Erdoberfläche praktisch nicht verfügbar.

20.32



Die S–O-Doppelbindung ist bevorzugt, da so die geringste Ladungstrennung auftritt. Das Molekül ist trigonal-pyramidal, die Bindungswinkel sollten in der Nähe des Tetraederwinkels von $109,5^\circ$ liegen.

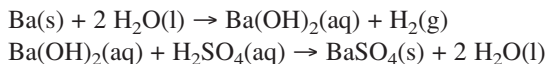
20.33 $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaSO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

In 1 000 Tonnen Kohle sind 30 Tonnen ($= 9,35 \cdot 10^5 \text{ mol}$) Schwefel enthalten. Dementsprechend werden $9,35 \cdot 10^5 \text{ mol CaCO}_3$ benötigt: $m(\text{CaCO}_3) = 93,6 \text{ t}$.

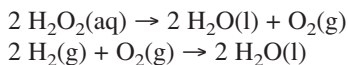
20.34 Wir benutzen die Nernstsche Gleichung:

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 - \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \frac{1}{c^4(\text{H}^+) \cdot p(\text{O}_2)} \\
 E &= 1,23 \text{ V} - \frac{8,31 \text{ C} \cdot \text{V} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{4 \cdot 96\,585 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1}{(10^{-7})^4 \cdot 0,20} \\
 E &= 1,23 \text{ V} - 0,424 \text{ V} = 0,81 \text{ V}
 \end{aligned}$$

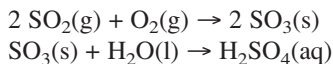
20.35 a) A: Barium; B: Bariumhydroxid; C: Wasserstoff; D: Schwefelsäure; E: Bariumsulfat.



b) F: Wasserstoffperoxid; G: Wasser; H: Sauerstoff.



c) I: Schwefeldioxid; J: Schwefeltrioxid.

20.36 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) + \text{HClO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{SO}_4^+(\text{solv}) + \text{ClO}_4^-(\text{solv})$

21

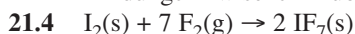
Die Elemente der Gruppe 17: Die Halogene

LÖSUNGEN

- 21.1
- a) $\text{UO}_2(\text{s}) + 4 \text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{UF}_4(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - b) $\text{CaF}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightarrow 2 \text{HF}(\text{g}) + \text{CaSO}_4(\text{s})$
 - c) $\text{PCl}_3(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$
 - d) $3 \text{Cl}_2(\text{aq}) + 6 \text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{NaClO}_3(\text{aq}) + 5 \text{NaCl}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - e) $\text{I}_2(\text{s}) + 5 \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{IF}_5(\text{s})$
 - f) $\text{BrCl}_3(\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3 \text{HCl}(\text{aq}) + \text{HBrO}_2(\text{aq})$
 - g) $\text{Pb}(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{PbCl}_4(\text{l})$
 - h) $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$
 - i) $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$
 - j) $4 \text{KClO}_3(\text{l}) \rightarrow \text{KCl}(\text{s}) + 3 \text{KClO}_4(\text{s})$
 - k) $\text{IBr}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HBr}(\text{aq}) + \text{HIO}(\text{aq})$

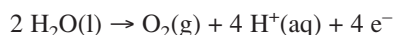
21.2 Die F/F-Bindung im Fluor-Molekül ist nur schwach. Fluor bildet normalerweise starke Bindungen zu anderen Elementen aus. Seine Verbindungen mit Metallen sind meist ionischer Natur, während die Nichtmetalle meist kovalent gebunden sind. Fluor hat die höchste Elektronegativität und bildet die stärksten bekannten Wasserstoffbrückenbindungen aus. Es stabilisiert tendenziell hohe Oxidationsstufen. Die Löslichkeit seiner salzartigen Fluoride unterscheidet sich häufig deutlich von denen der anderen Halogenide.

21.3 Die Reaktion mit Nichtmetallen wird ganz überwiegend von der Reaktionsenthalpie getrieben, da schwache Fluor/Fluor-Bindungen gebrochen und starke Bindungen zwischen Fluor und anderen Nichtmetallen gebildet werden.

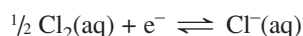


Durch die Reaktion werden die gasförmig vorliegenden F_2 -Moleküle unter Bildung des festen Reaktionsprodukts verbraucht. Die Entropie nimmt daher stark ab. Folglich muss eine Abnahme der Enthalpie die treibende Kraft der Reaktion sein.

21.5 Man kann elementares Fluor nicht elektrolytisch aus einer wässrigen Lösung darstellen, da die anodische Bildung von Sauerstoff durch Oxidation von Wasser bereits bei einer Spannung abläuft, die für die Oxidation zu Fluor nicht ausreicht. Daher würde man statt Fluor nur Sauerstoff produzieren:



21.6 Die Teilgleichung lautet:



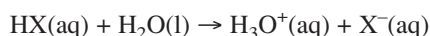
Da an dieser Teilreaktion kein Wasserstoff-Ion beteiligt ist, ist das Redoxpotential nicht pH-abhängig.

21.7 Chlorige Säure ist eine schwache Säure, daher liegt das Gleichgewicht in saurer Lösung auf der linken Seite.



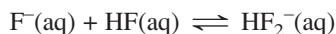
Dementsprechend ist HClO_2 die vorherrschende Spezies in saurer Lösung. Die starke Chlorsäure liegt dagegen weitgehend dissoziiert vor.

- 21.8** Bei der Dissoziation einer Halogenwasserstoffsäure muss die H/X-Bindung gebrochen werden:



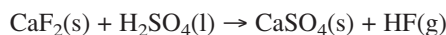
Die H/F-Bindung ist besonders stabil, folglich liegt das Gleichgewicht tendenziell auf der linken Seite. Flusssäure verhält sich also wie eine schwache Säure.

- 21.9** In konzentrierter Flusssäure reagieren die aus der Protolyse von HF stammenden Fluorid-Ionen zunehmend mit undissoziierter Flusssäure zum HF_2^- -Ion:



Insgesamt ergibt sich dadurch ein höherer Protolysegrad.

- 21.10** Reaktionsgleichung:



$$m(\text{HF}) = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ g}$$

$$n(\text{HF}) = 6,0 \cdot 10^{10} \text{ mol}$$

$$n(\text{CaSO}_4) = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ mol}$$

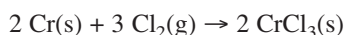
$$m(\text{CaSO}_4) = 4,1 \cdot 10^{12} \text{ g} = 4,1 \cdot 10^6 \text{ Tonnen}$$

- 21.11** Da Kationen mit geringer Ladungsdichte Anionen mit geringer Ladungsdichte stabilisieren, sollte Kalium mit seiner geringen Ladungsdichte mit dem Hydrogendifluorid-Ion ein stabiles Salz bilden.

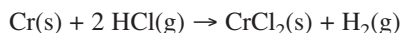
- 21.12** Sauerstoff hat in dieser Verbindung die ungewöhnliche Oxidationsstufe null.

- 21.13** Im Gegensatz zu Salpetersäure ist Salzsäure nicht oxidierend.

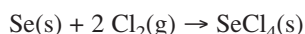
- 21.14** a) Um das Metallchlorid in der höheren Oxidationsstufe zu erhalten, sollte man Chlor verwenden:



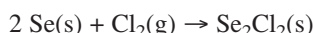
- b) Um das Metallchlorid in der niedrigeren Oxidationsstufe zu erhalten, sollte man das Metall in einem HCl-Gasstrom erhitzen:



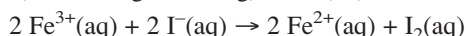
- c) Um die Verbindung mit dem Nichtmetall in der höheren Oxidationsstufe zu erhalten, ist Chlor im Überschuss zu verwenden:



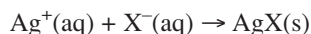
- d) Um die Verbindung mit dem Nichtmetall in der niedrigeren Oxidationsstufe zu erhalten, ist Selen im Überschuss einzusetzen:



- 21.15** Eisen(III)-iodid ist nicht stabil, da das Iodid-Ion ein Reduktionsmittel ist und folglich (in wässriger Lösung) Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert:



- 21.16** Der Nachweis von Chlorid-, Bromid- und Iodid-Ionen erfolgt durch die Zugabe von Silbernitrat-Lösung. Man erhält einen Silberhalogenid-Niederschlag:



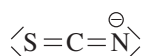
Das weiße Silberchlorid löst sich in verdünnter Ammoniak-Lösung:



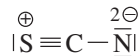
Das hellgelbe Silberbromid reagiert mit konzentrierter NH_3 -Lösung in ähnlicher Weise, während das gelbe Silberiodid praktisch nicht gelöst wird.

Für den Nachweis von Br^- und I^- eignet sich auch die Reaktion mit Chlorwasser, nachdem die Probelösung mit etwas Benzin überschichtet wurde. Diese Ionen werden zu Br_2 bzw. I_2 oxidiert. Brom löst sich in der organischen Phase mit brauner Farbe, Iod dagegen mit violetter Farbe. Falls eine Probe neben I^- - auch Br^- -Ionen enthält, tritt zunächst die violette Farbe des Iods auf. Bei weiterer Zugabe von Chlorwasser wird Iod schließlich zu Iodat (IO_3^-) oxidiert, sodass sich die organische Phase entfärbt. Erst danach erfolgt die Oxidation von Br^- zu Br_2 .

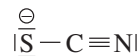
- 21.17** Die drei freien Elektronenpaare am mittleren I-Atom liegen in einer Ebene. Das I_3^- -Ion ist daher linear gebaut.
- 21.18** $5 H_2S(g) + I_2O_5(s) \rightarrow 5 S(s) + I_2(s) + 5 H_2O(l)$
 $I_2(s) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$
- 21.19** Die einzigen intermolekularen Kräfte bei diesen unpolaren Molekülen sind Dispersionskräfte. Diese hängen von der Anzahl der Elektronen im Molekül ab. Somit sollte die Schmelztemperatur des Kohlenstofftetrafluorids bei $\approx -90^\circ C$ liegen – tatsächlich ist sie mit $-187^\circ C$ jedoch sehr viel niedriger.
- 21.20** Man kann drei Argumente heranziehen:
 1) Das Schwefel-Atom ist zu klein, um dass sechs schwerere (und damit auch größere) Halogen-Atome um sich herum anordnen zu können.
 2) Die Anionen der schwereren Halogene (in der Oxidationsstufe $-I$) können leichter oxidiert werden, sodass mit Schwefel in der höchst möglichen Oxidationsstufe keine stabile Verbindung gebildet wird.
 3) Die Bindungsenthalpie der Schwefel/Halogen-Bindung reicht nicht aus, um durch einen stark exothermen Verlauf der Reaktion die Entropieabnahme ausgleichen zu können. (Die Entropieabnahme ergibt sich aus dem Verbrauch von 3 mol Gas pro Mol gebildeter Verbindung.)
- 21.21** Die Struktur mit zwei Doppelbindungen ist bevorzugt, da hier keine formalen Ladungen auftreten.
- 21.22** Das zentrale Chlor-Atom liegt in der Oxidationsstufe VII vor, das endständige in der Oxidationsstufe I. Beides sind für Chlor übliche Oxidationsstufen.
- 21.23** a) Natriumhypochlorit verwendet man zum Bleichen von Zellstoff und Textilien und als Bleich- und Desinfektionsmittel im Haushalt.
 b) Chlordioxid verwendet man zum Bleichen von Zellstoff und zur Desinfektion von Trinkwasser.
 c) Ammoniumperchlorat verwendet man als Treibstoff in Feststoffraketen.
- 21.24** Da man Iod schon fast als Halbmetall einstufen kann (es tritt zum Beispiel in der Oxidationsstufe I auf), würde man erwarten, dass Astat ausgeprägtere metallische Eigenschaften zeigt. Das Element könnte ein elektrischer Leiter sein. Wie die anderen Halogene, sollte Astat in der Oxidationsstufe $-I$ auftreten und mit Silber-Ionen eine unlösliche Verbindung bilden:
- $$Ag^+(aq) + At^-(aq) \rightarrow AgAt(s)$$
- Diese Verbindung sollte in konzentrierter Ammoniak-Lösung schwer löslich sein. Alle anderen Halogene sollten das Astat-Anion oxidieren:
- $$I_2(aq) + 2 At^-(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + At_2(s)$$
- Astat sollte Interhalogenverbindungen bilden, wie zum Beispiel AtI mit positiv polarisiertem Astat. Da Astat so nahe an der Grenze zwischen Metall und Nichtmetall liegt, hat es vermutlich auch eine signifikante Kationenchemie und bildet eventuell Kationen wie At^+ oder At^{3+} .
- 21.25** Man betrachtet das Cyanid-Ion aus folgenden Gründen als Pseudohalogenid-Ion: Das Cyanid-Ion ist die konjugierte Base einer (schwachen) Säure: HCN (Cyanwasserstoff). Es kann zu Dicyan ($(CN)_2$) oxidiert werden, dem Analogon eines Halogens X_2 . Das Anion bildet – wie das Chlorid-Ion – mit Silber-Ionen, Blei(II)-Ionen und Quecksilber(I)-Ionen weiße Niederschläge. Es bildet Komplexe mit Metall-Ionen, die eine den Chloro-Komplexen analoge Struktur haben.
- 21.26** Struktur (c) mit der Ladung am Schwefel-Atom trägt wahrscheinlich den Hauptanteil; wesentlich geringeren Anteil hat Struktur (a). Struktur (b) kann man aufgrund der hohen Formalladungen als bedeutungslos ansehen.



a



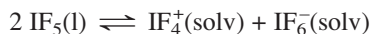
b



c

21.27 Das Fluorid-Ion ersetzt das Hydroxid-Ion in der Struktur des Hydroxidapatits, was zur stabileren Verbindung $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ führt.

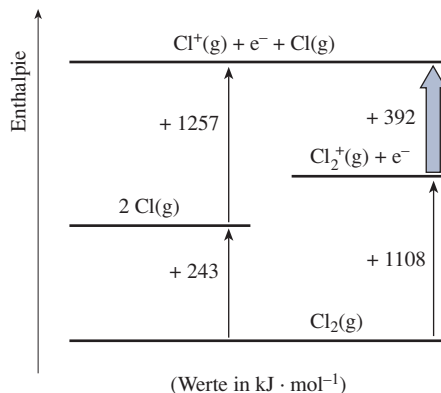
21.28 Die Autoionisationsreaktion ist:



Das IF_5 -Molekül hat eine quadratisch-pyramidale Struktur (Lehrbuch-Abbildung S. 216). Das IF_4^+ -Ion hat eine wippenartige Struktur, die der von SF_4 entspricht (Lehrbuch-Abbildung 5.18). Das – zum XeF_6 isoelektronische – IF_6^- -Ion ist verzerrt oktaedrisch (Lehrbuch-Abbildung 5.22). IF_4^+ ist die Lewis-Säure, IF_6^- die Lewis-Base. Schaut man sich die Rückreaktion an, so nimmt das IF_4^+ ein Fluorid-Ion auf, ist also ein Elektronenpaarakzeptor, während das IF_6^- ein Fluorid-Ion abgibt, also ein Elektronenpaardonator ist.

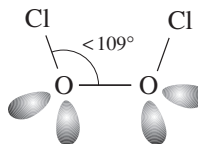
21.29 Ammoniumhydrogendifluorid zersetzt sich wahrscheinlich in Fluorwasserstoff und Ammoniumfluorid, sodass schließlich eine Lösung von NH_4F in Fluorwasserstoff entsteht.

21.30 Zur Lösung dieses Problems skizziert man ein Enthalpiediagramm: Die Bindungsenergie im Cl_2^+ -Ion beträgt $386 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Cl_2 -Molekül. Dies deutet darauf hin, dass das Elektron aus einem antibindenden Orbital entfernt wird, was zu einer erhöhten Bindungsordnung von $1\frac{1}{2}$ führt, wie man es auch aus einem Vergleich mit dem MO-Diagramm des Fluors erwarten würde.



21.31 Die Bindungsverhältnisse entsprechen näherungsweise dem F_2 -Molekül. Man vergleiche dazu das MO-Diagramm im Lehrbuch (Abbildung 5.44). Die Bindungsordnung ist demnach auch für das ClF -Molekül $(3 - 2) = 1$.

21.32 Aufgrund der freien Elektronenpaare ist der Bindungswinkel wahrscheinlich geringer als $109,5^\circ$. Die ClOO -Ebenen sind wie im H_2O_2 -Molekül gegeneinander verdreht.



21.33 a) $(\text{CN})_2(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CN}^-(\text{aq}) + \text{OCN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b) $10 \text{NCS}^-(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 16 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 5 (\text{NCS})_2(\text{aq}) + 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

21.34 Das Perchlorat-Ion ist ein starkes Oxidationsmittel. In der Regel muss man Perchlorate mit einer oxidierbaren Verbindung mischen, um eine explosionsartige Reaktion zu erreichen. Ammoniumperchlorat enthält das leicht oxidierbare Ammonium-Ion. Die Verbindung kann daher in einer stark exothermen Redoxreaktion zerfallen:

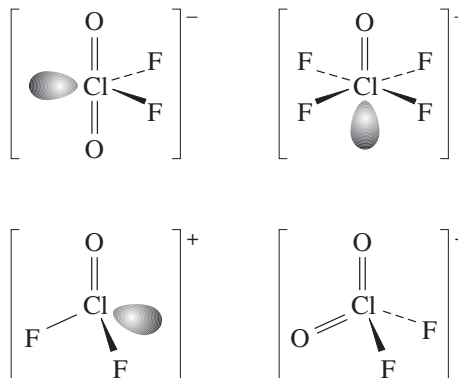
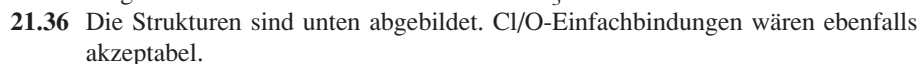


Die Oxidationsstufen ändern sich folgendermaßen: $\text{N}^{-\text{III}} \rightarrow \text{N}^0$; $\text{Cl}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Cl}^0$; $\text{O}^{-\text{II}} \rightarrow \text{O}^0$.

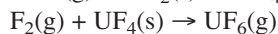
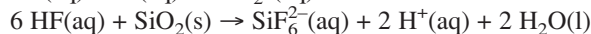
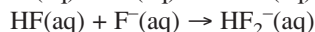
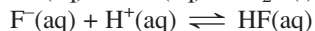
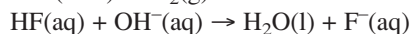
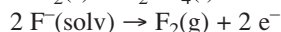
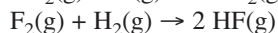
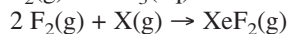
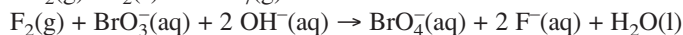
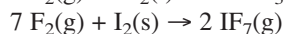
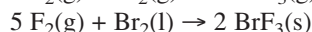
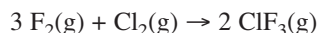
(Natriumperchlorat würde beim Erhitzen unter Bildung von Natriumchlorid und Sauerstoff zerfallen.)



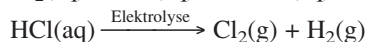
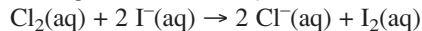
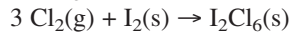
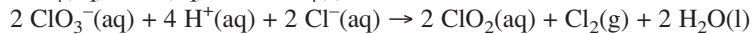
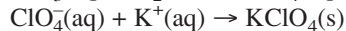
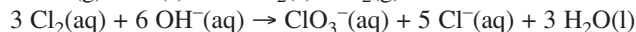
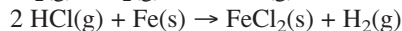
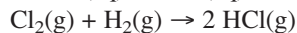
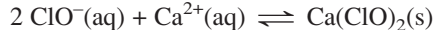
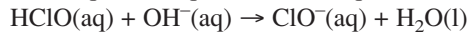
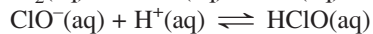
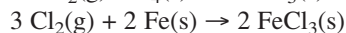
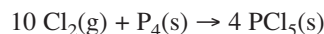
Folglich muss $x = 3$ sein und die Formel ICl_3 lauten.



21.37 Fluor:



Chlor:

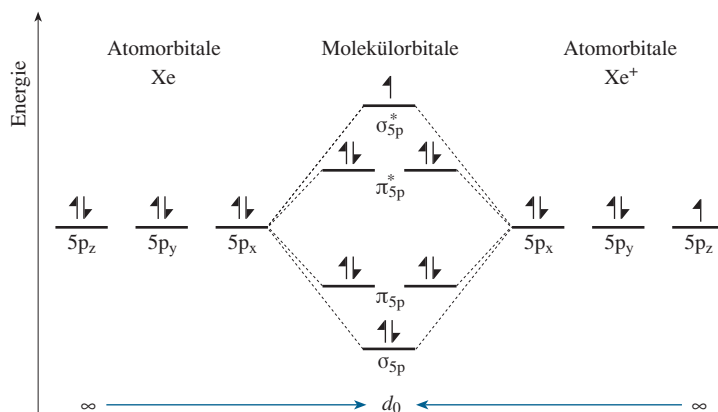


22

Die Elemente der Gruppe 18: Die Edelgase

LÖSUNGEN

- 22.1 a) $\text{XeF}_4(\text{s}) + \text{PF}_3(\text{g}) \rightarrow 2 \text{PF}_5(\text{g}) + \text{Xe}(\text{g})$
 b) $2 \text{XeF}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{Xe}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{HF}(\text{aq})$
 c) $\text{Ba}_2\text{XeO}_6(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightarrow 2 \text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{XeO}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 22.2 Innerhalb der Gruppe steigen die Siede- und Schmelztemperaturen von oben nach unten und die Dichte nimmt zu. Die Löslichkeit in Wasser steigt ebenfalls an.
- 22.3 In den meisten Fällen wird Argon verwendet, denn es ist vergleichsweise preisgünstig, da die Atmosphäre fast einem Prozent Argon enthält. Xenon ist viel seltener (nur $8,7 \cdot 10^{-6}\%$ der Atmosphäre) und deshalb wesentlich teurer.
- 22.4 Helium kann unter normalen Druckverhältnissen bei keiner Temperatur verflüssigt werden. Kühlt man es fast bis zum absoluten Nullpunkt ab, so wird flüssiges Helium (Helium II) zu einem extrem guten thermischen Leiter und seine Viskosität sinkt auf nahezu null.
- 22.5 Unter der Annahme, dass die Molekülorbitale, die aus den 5p-Atomorbitalen gebildet werden, denen aus den 2p-Atomorbitalen ähneln, können wir folgendes Diagramm konstruieren und daraus die Bindungsordnung $1/2$ ableiten.

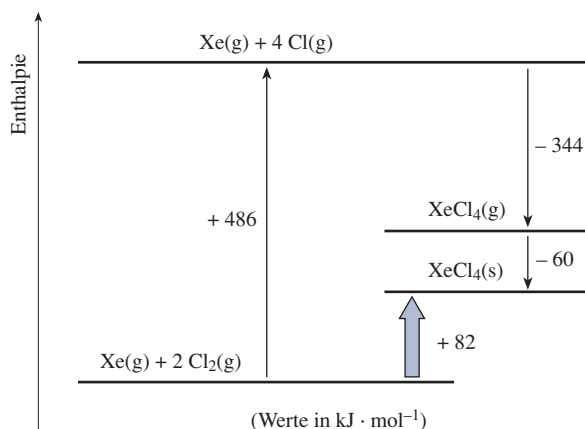


- 22.6 Das Ion ist isoelektronisch mit dem Iodmonofluorid-Molekül (IF), sodass man erwarten kann, dass es existiert.
- 22.7 Die thermodynamischen Faktoren sind die relativ schwache Fluor/Fluor-Bindung die aufgebrochen werden muss, und die vergleichsweise starke Xenon/Fluor-Bindung, die gebildet wird.
- 22.8 $\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$
 Der Betrag von ΔG_f^0 ist kleiner als der Betrag von ΔH_f^0 .
 Dementsprechend muss $-T\Delta S_f^0$ positiv sein, ΔS_f^0 selbst also negativ. Eine Abnahme der Entropie ist auch zu erwarten, da bei der Reaktion pro Mol der gebildeten Verbindung drei Mol Gas verbraucht werden.

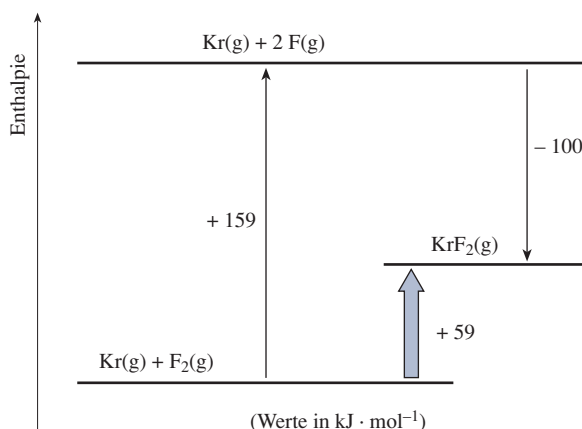
$$\Delta S_f^0 = - \frac{\Delta G_f^0 - \Delta H_f^0}{T} = - \frac{(-121,3 + 261,5)}{298} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -0,470 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0,470 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

22.9



22.10



22.11 Die Struktur mit der Doppelbindung hat keine Formalladungen, während die Darstellung mit der Einfachbindung eine negative Ladung beim Sauerstoff-Atom und eine positive Ladung beim Xenon-Atom ergibt. Die Struktur mit der Doppelbindung entspricht also wahrscheinlich eher den tatsächlichen Bindungsverhältnissen.

22.12 a) XeF_3^+ : T-förmig mit zwei freien Elektronenpaaren am Zentralatom, insgesamt also trigonal-bipyramidal. XeF_5^+ : Quadratisch-pyramidal mit einem freien Elektronenpaar am Zentralatom, insgesamt also oktaedrisch. XeO_6^{4-} : Oktaedrisch; die Xe/O-Bindungen können als Einfachbindungen oder als Doppelbindungen dargestellt werden.

b) Unter Verwendung der in Abschnitt 11.1 besprochenen Berechnungsmethode ergibt sich:

$$\text{XeF}_3^+: [N_{\text{ox}}(\text{Xe})] + 3(-\text{I}) = 1 \Rightarrow [N_{\text{ox}}(\text{Xe})] = \text{IV}$$

$$\text{XeF}_5^+: [N_{\text{ox}}(\text{Xe})] + 5(-\text{I}) = 1 \Rightarrow [N_{\text{ox}}(\text{Xe})] = \text{VI}$$

$$\text{XeO}_6^{4-}: [N_{\text{ox}}(\text{Xe})] + 6(-\text{II}) = -4 \Rightarrow [N_{\text{ox}}(\text{Xe})] = \text{VIII}$$

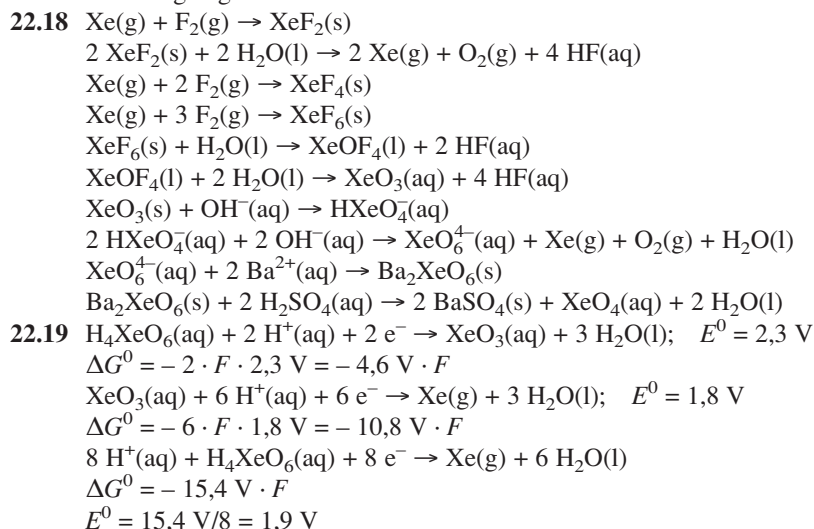
22.13 a) Helium; b) Argon;

22.14 Unter den gebräuchlichen Alkalimetall-Ionen ist Kalium (Caesium wäre noch besser geeignet), als großes, niedrig geladenes Kation, geeignet, ein großes, niedrig geladenes Anion zu stabilisieren.

22.15 Sauerstoff stabilisiert in den Oxiden der Elemente generell höhere Oxidationsstufen als Fluor in den Fluoriden der Elemente, da die Koordinationszahlen bei den Oxiden kleiner sind und die Bindungen zum Sauerstoff einen Mehrfachbindungscharakter haben.

22.16 Ein Proton des ^{40}K -Kerns nimmt ein Elektron auf, sodass ^{40}Ar entsteht ($\approx 11\%$), oder es wird ein Elektron emittiert, sodass sich ^{40}Ca bildet ($\approx 89\%$).

22.17 Ein Gesundheitsrisiko geht nicht nur von Radon als radioaktivem Gas aus, sondern auch von seinen reaktiven Zerfallsprodukten, die im Lungengewebe chemisch gebunden werden und dort bei weiteren Zerfallsschritten radioaktive Strahlung abgeben.



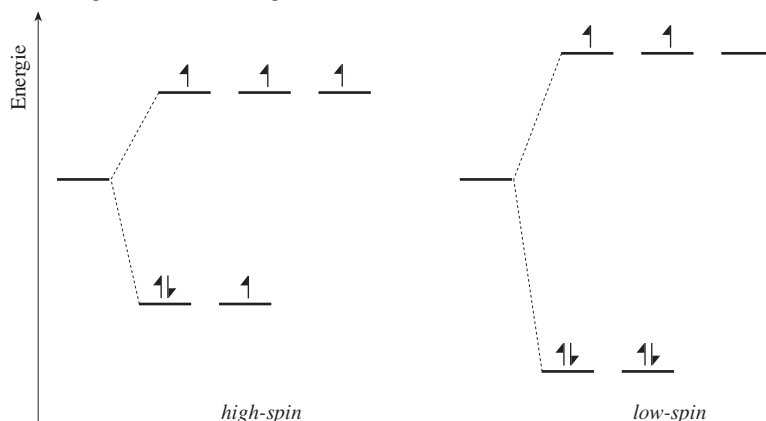
22.20 $\text{Ar(g)} + \text{F}_2\text{(g)} \rightarrow \text{ArF}_2\text{(s)}$
 Selbst unter der Annahme, Argondifluorid sei ein Gas, nimmt die Entropie im Verlauf der Reaktion ab. Die Enthalpieänderung muss also kleiner sein als null (exotherme Reaktion). Nimmt man null als Grenzwert an und konstruiert ein Diagramm wie in Übung 22.10, so erhält man das folgende Ergebnis: Die Ar/F-Bindungsenergie kann nicht größer sein als $79,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies ist ein sehr niedriger Wert, wie ein Vergleich mit den Werten im Anhang C zeigt.

23

Einführung in die Chemie der Übergangsmetalle

LÖSUNGEN

- 23.1 a) Element des d-Blocks, wobei Elemente der Gruppen 3 und 12 nicht immer mit einbezogen werden.
 b) Moleküle oder Ionen, die an ein zentrales Metall-Atom oder -Ion kovalent gebunden sind.
 c) Energieunterschied zwischen den verschiedenen Gruppen von d-Orbitalen eines Metalls.
- 23.2 Der Cyanid-Ligand stabilisiert (analog zum isoelektronischen Kohlenstoffmonoxid) sowohl niedrige, als auch (analog zu anderen Pseudohalogenid-Ionen) mittlere Oxidationsstufen.
- 23.3 Da ein Chrom-Atom sechs Valenzelektronen hat, werden gemäß der 18-Elektronen-Regel weitere sechs Elektronenpaare benötigt. Die Formel lautet entsprechend $\text{Cr}(\text{CO})_6$.
- 23.4 Bei sechs Elektronen vom Chrom-Atom und zehn Elektronen von den Carbonyl-Liganden sollte die Ladungszahl der ersten Verbindung 2– sein. Die Formel lautet demnach $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$.
 Bei sechs Elektronen vom Chrom-Atom und acht Elektronen von den Carbonyl-Liganden sollte die Ladungszahl der zweiten Verbindung 4– sein. Die Formel lautet demnach $[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$.
- 23.5 Die Anzahl der Elektronen im $\text{V}(\text{CO})_6$ ist $(5 + 6 \cdot 2) = 17$. Durch Aufnahme eines Elektrons erreicht Vanadium die 18-Elektronen-Konfiguration.
- 23.6 Das Stickstoff-Molekül ist isoelektronisch mit Kohlenstoffmonoxid, man kann also annehmen, dass es als 2-Elektronen-Donor fungiert. Die Verbindung $\text{V}(\text{CO})_6$ ist die geläufige Carbonylverbindung des Vanadiums. Das Stickstoff-Analogon sollte also die Formel $\text{V}(\text{N}_2)_6$ haben.
- 23.7 Für jedes Mangan-Atom in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ist die 18-Elektronen-Regel erfüllt: Neben den sieben Valenzelektronen des Mangan-Atoms ($4s^2 3d^5$) und 10 Elektronen von den zugehörigen CO-Liganden ist jeweils auch das zweite Elektron der Mn–Mn-Bindung zu berücksichtigen.
- 23.8 a) Man vergleiche Abbildung 23.7 im Lehrbuch.
 b)



- 23.9** Das Hexacyanoferrat(III)-Ion ist wahrscheinlich ein *low-spin*-Komplex, da der Cyanid-Ligand weit rechts in der spektrochemischen Reihe steht und dementsprechend zu einer großen Ligandenfeldaufspaltung führt. Das Tetrachloroferrat(III)-Ion dagegen sollte ein *high-spin*-Komplex sein, da Chlorid in der spektrochemischen Reihe weit links steht und die Ligandenfeldaufspaltung für tetraedrische Komplexe ohnehin wesentlich geringer ist.
- 23.10** Der Cobalt(III)-Komplex hat den höchsten Wert für $10 Dq$. In den anderen beiden Komplexen liegt Cobalt in der Oxidationsstufe II vor und die Aufspaltung nimmt mit sinkender Oxidationsstufe ab. Der tetraedrische Cobalt(II)-Komplex hat wiederum einen kleineren Wert als Cobalt(II) in oktaedrischer Umgebung.
- 23.11** Den kleinsten Wert hat Chrom(III) mit den Fluorid-Liganden, denn Fluorid steht weit links in der spektrochemischen Reihe. Als nächstes kommt Chrom(III) mit Wasser als einem etwas stärkeren Liganden. Es folgt Chrom(IV) wiederum mit Fluorid-Liganden, wobei die höhere Oxidationsstufe bewirkt, dass $10 Dq$ größer ist. Die größte Aufspaltung liegt schließlich bei Chrom(III) mit einem der stärksten Liganden, dem Cyanid-Ion, vor.

Konfiguration	Anzahl ungepaarter Elektronen
d^1	1
d^2	2
d^3	3 (hs), 1 (ls)
d^4	4 (hs), 0 (ls)
d^5	5 (hs), 1 (ls)
d^6	4 (hs), 2 (ls)
d^7	3
d^8	2
d^9	1

Konfiguration	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
d^0	0 Dq
d^1	-6 Dq
d^2	-12 Dq
d^3	-8 Dq
d^4	-4 Dq
d^5	0 Dq
d^6	-6 Dq
d^7	-12 Dq
d^8	-8 Dq
d^9	-4 Dq
d^{10}	0 Dq

- 23.14** Das ternäre Metalloxid $NiFe_2O_4$ nimmt die inverse Spinellstruktur an: $(Fe^{3+})_t(Ni^{2+}, Fe^{3+})_oO_4$. Das Fe^{3+} -Ion hat eine Ligandenfeldstabilisierungsenergie von null. Das Nickel-Ion besetzt die Oktaederlücken, denn für die Tetraederlücken wäre die Ligandenfeldaufspaltung nur etwas halb so groß. Für das Ion mit der höheren Ligandenfeldstabilisierungsenergie ist es energetisch am günstigsten, die Oktaederlücken zu besetzen. Daher nimmt $NiCr_2O_4$ die normale Spinellstruktur an, $(Ni^{2+})_t(Cr^{3+})_oO_4$, denn das Cr^{3+} -Ion hat mit der höheren Oxidationsstufe auch eine höhere Ligandenfeldstabilisierungsenergie als das Ni^{2+} -Ion.
- 23.15** Da sowohl Kohlenstoffmonoxid als auch Triphenylphosphan neutrale Liganden sind, muss Iridium in der Oxidationsstufe I vorliegen.

- 23.16** Drei zweizählige N-Donor-Liganden erzeugen ein stärkeres Feld und damit eine größere Aufspaltung als zwei solcher Liganden und zwei O-Donor-Liganden. Die größere Aufspaltung übertrifft die Spinpaarungsenergie.
- 23.17** Das besonders große Kation stabilisiert den größeren Pentachloro-Komplex. Die Verbindung wird als Hexaammincobalt(III)-pentachlorocuprat(II) bezeichnet.
- 23.18** Da Nickel zehn Elektronen hat und der Cyclopentadienyl-Ligand ein 5-Elektronen-Donor ist, ist Nickelocen eine 20-Elektronen-Verbindung. Durch Abgabe von zwei Elektronen bildet sich ein Ion, das der 18-Elektronen-Regel entspricht. Wir können daher annehmen, dass das $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$ -Ion stabil ist.
- 23.19** Der paramagnetische Nickelkomplex ist tetraedrisch gebaut und bildet dementsprechend keine Isomere. Der diamagnetische Palladiumkomplex ist quadratisch-planar und hat zwei geometrische Isomere: *cis* und *trans*.
- 23.20** Das Diiodaurat-Ion sollte am stabilsten sein, da es die Kombination einer weichen Säure mit einer weichen Base darstellt.
- 23.21** Aufgrund der vollständig besetzten d-Orbitale gibt es für Zink keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Die Geometrie wird daher in erster Linie durch elektrostatische Gesichtspunkte bestimmt. Bei Nickel kommt durch die quadratisch-planare Geometrie ein π -Bindungsanteil zwischen den teilweise besetzten d-Orbitalen des Nickels und den leeren d-Orbitalen des Selen zu Stande. Die d^8 -Elektronenkonfiguration von Ni^{2+} ergibt bei planarer Koordination eine Ligandenfeldstabilisierung.
- 23.22** Der Ligand Tricyclohexylphosphan ist wahrscheinlich zu groß, um eine Koordinationszahl größer als vier zu ermöglichen, es entsteht also $\text{FeCl}_3(\text{PCh}_3)$ mit vierfach koordiniertem Eisen.
- 23.23** A: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, Hexaaquachrom(III)-chlorid,
 B: $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Pentaquachlorochrom(III)-chlorid-Monohydrat,
 C: $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Tetraaquadichlorochrom(III)-chlorid-Dihydrat.

24

Die Nebengruppenelemente

LÖSUNGEN

- 24.1** a) Es treten so genannte Frenkel- und Schottky-Fehlstellen auf. Von einer Frenkel-Fehlstelle spricht man dann, wenn ein Ion einen Zwischengitterplatz besetzt, also eine Position, die im idealen Gitter unbesetzt ist. Als Schottky-Fehlstelle bezeichnet man einen unbesetzten Gitterplatz, der im Idealkristall besetzt ist. Im Gegensatz zu Frenkel-Fehlstellen, die in der Regel von den kleineren Kationen, selten von den größeren Anionen gebildet werden, treten Schottky-Fehlstellen wegen der Elektroneutralitätsbedingung paarweise im Kationen- und Anionen-Untergitter auf.
- b) Die Bildung von Fehlstellen ist stets ein endothermer Vorgang, der die Ordnung des Kristalls herabsetzt, also mit Entropiegewinn verbunden ist. Das Prinzip des kleinsten Zwangs fordert für endotherme Vorgänge mit steigender Temperatur eine Verlagerung der Gleichgewichtslage auf die rechte Seite des betrachteten Vorgangs, hier die Bildung des ungeordneten Kristalls. Die Fehlstellenkonzentration muss also mit steigender Temperatur zunehmen.
- 24.2** $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)}$
 ΔH_{R}^0 ist positiv, mit steigender Temperatur bildet sich also mehr Kohlenstoffmonooxid. Da die Reaktion unter Vergrößerung der Teilchenzahl verläuft, bewirkt ein erhöhter Druck eine Verlagerung der Gleichgewichtslage hin zum Kohlenstoffdioxid.
- 24.3** Metallsulfide können prinzipiell nicht mit Kohlenstoff reduziert werden, weil die möglichen Oxidationsprodukte des Kohlenstoffs (CS oder CS₂) zu instabil sind, um die Bildung des Metalls zu begünstigen.
- $$2 \text{ZnS(s)} + 3 \text{O}_2\text{(g)} \xrightarrow{\Delta} 2 \text{ZnO(s)} + 2 \text{SO}_2\text{(g)}$$
- $$\text{ZnO(s)} + \text{C(s)} \xrightarrow{\Delta} \text{Zn(g)} + \text{CO(g)}$$
- 24.4** a) Es würde sich Titancarbid bilden. b) Mit dem Van-Arkel-de-Boer-Verfahren, bei dem Titan bei etwas erhöhter Temperatur mit Iod zum leichtflüchtigen Titan(IV)-iodid umgesetzt wird, das an einem heißem Glühdraht unter Bildung von hochreinem Titan zersetzt wird. c) Die Dichte von Titan ist etwa halb so groß wie die von Stahl und es ist gleichzeitig härter, zäher und korrosionsbeständiger als Stahl.
- 24.5** a) $\text{TiCl}_4\text{(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{TiO}_2\text{(s)} + 2 \text{Cl}_2\text{(g)}$
 b) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{(s)} + \text{S(l)} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{Na}_2\text{SO}_4\text{(s)}$
 c) $\text{Cu(OH)}_2\text{(s)} \rightarrow \text{CuO(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$
 d) $2 [\text{Ag(CN)}_2]^{-}\text{(aq)} + \text{Zn(s)} \rightarrow 2 \text{Ag(s)} + [\text{Zn(CN)}_4]^{2-}\text{(aq)}$
 e) $2 \text{Au(s)} + 3 \text{Cl}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{AuCl}_3\text{(s)}$
 f) $2 \text{VO}^{2+}\text{(aq)} + \text{Zn(s)} + 4 \text{H}^{+}\text{(aq)} \rightarrow 2 \text{V}^{3+}\text{(aq)} + \text{Zn}^{2+}\text{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)}$
 $2 \text{V}^{3+}\text{(aq)} + \text{Zn(s)} \rightarrow 2 \text{V}^{2+}\text{(aq)} + \text{Zn}^{2+}\text{(aq)}$
 g) $2 \text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 4 \text{I}^{-}\text{(aq)} \rightarrow 2 \text{CuI(s)} + \text{I}_2\text{(aq)}$

- 24.6** Bei den früheren 3d-Metallen (Sc...Mn) entspricht die maximale Oxidationszahl der Gruppennummer (also der Gesamtzahl der 4s- und 3d-Elektronen). Bei den späteren Übergangsmetallen (Fe...Zn) treten niedrigere Oxidationsstufen auf, bevorzugt II.
- 24.7** a) weißes Pigment; b) grünes Pigment; c) Schmiermittel; d) Ausgangsmaterial zur Herstellung anderer Silberverbindungen.
- 24.8** Titan(IV)-chlorid hat eine niedrige Siedetemperatur, ein charakteristisches Merkmal für eine kovalente Verbindung. Kovalentes Verhalten ist aufgrund der hohen Ladungsdichte des Ti^{4+} -Ions zu erwarten.
- 24.9** Aluminium kommt zwar in der Erdkruste häufig vor, jedoch in Mineralien wie Ton, aus denen es schwer zu gewinnen ist. Nur aus dem selteneren Bauxit lässt sich Aluminium kommerziell gewinnen, aber es muss die teure Schmelzflusselektrolyse für die Herstellung angewendet werden. Eisen ist in großem Umfang in Form verschiedener oxidischer Mineralien verfügbar, aus denen es sich in einem preisgünstigen Hüttenverfahren durch Reduktion mit Koks gewinnen lässt.
- 24.10** a) Mangan und Chlor bilden analoge Oxoanionen, MnO_4^- und ClO_4^- , die beide stark oxidierend wirken. Die Salze dieser Ionen sind isomorph. Das Permanganat-Ion ist dunkel-violett, das Perchlorat-Ion hingegen farblos. Beide Elemente bilden explosive, flüssige Heptaoxide: Mn_2O_7 , Cl_2O_7 .
 b) Sowohl Eisen als auch Aluminium bilden Kationen hoher Ladungsdichte, die mit Wasser zu sauren Lösungen reagieren. Eisen(III) bildet eine Reihe von Salzen, $\text{MFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, in Analogie zu den Alaunen, $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, wobei M ein einfach positives Metall-Ion ist. Beide Trichloride existieren in der Gasphase als dimere Moleküle (Fe_2Cl_6 bzw. Al_2Cl_6). In wässriger Lösung bilden die Trichloride mit Chlorid-Ionen die Chloro-Komplexe $[\text{FeCl}_4]^-$ und $[\text{AlCl}_4]^-$. Ein wesentlicher Unterschied ist der, dass Eisen(III)-oxid ein überwiegend basisches und Aluminiumoxid ein amphoterer Oxid ist.
 c) Beide bilden analog zusammengesetzte Oxide (SO_3 , CrO_3) und Oxoanionen (SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Chrom(VI)-verbindungen sind jedoch im Gegensatz zu Schwefel(VI)-verbindungen wesentlich stärkere Oxidationsmittel. Außerdem sind sie farbig, während die Schwefelverbindungen farblos sind.
- 24.11** Eisen(II)-chlorid wird unter reduzierenden Bedingungen aus Eisen und Chlorwasserstoff unter Bildung von Wasserstoff dargestellt.
- $$\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl(g)} \xrightarrow{\Delta} \text{FeCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
- Eisen(III)-chlorid wird unter oxidierenden Bedingungen aus Eisen und Chlor hergestellt.
- $$2 \text{Fe(s)} + 3 \text{Cl}_2\text{(g)} \xrightarrow{\Delta} 2 \text{FeCl}_3\text{(s)}$$
- 24.12** a) Kupfer, Silber und Gold.
 b) Alle Metalle, die sich nicht in nichtoxidierenden Säuren, wie verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure lösen ($E^0(\text{M}^{n+}/\text{M}) > 0 \text{ V}$).
- 24.13** a) Cobalt(II)

$$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{CoCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O(l)}$$

 b) Chrom(VI)

$$2 \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$$

 c) Eisen(III)

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$$

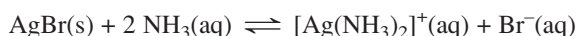
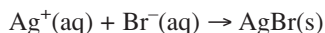
 d) Kupfer(II)

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2\text{(s)} + 2 \text{NH}_4^+(\text{aq})$$

$$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{(s)} + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$$

 e) Eisen(III)

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Fe}(\text{NSC})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)}$$

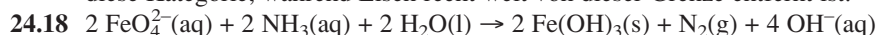
24.14 Das Bromid-Ion.

24.15 Die niedrige Oxidationsstufe des Vanadiums könnte durch Cyanid als Ligand stabilisiert werden. Das Cyanid-Ion erzeugt ein starkes Ligandenfeld, sodass eine relativ große Ligandenfeldstabilisierungsenergie resultiert.

24.16 a) Das Fluorid-Ion stabilisiert hohe Oxidationsstufen, da es ein π -Donorligand ist. Besonders starke π -Wechselwirkungen ergeben sich dann, wenn das Metall-Ion leere d-Orbitale hat, also in der höchst möglichen Oxidationsstufe vorliegt.

b) Der Wert für die Ligandenfeldaufspaltung $10 Dq$ hängt sehr von der Oxidationsstufe ab. Der Nickel(IV)-Komplex sollte daher einen sehr hohen $10 Dq$ -Wert haben. Obwohl das Fluorid-Ion am Anfang in der spektrochemischen Reihe steht, ist der Komplex wahrscheinlich ein *low-spin*-Komplex.

24.17 Metalle, deren Oxide amphoter sind, stehen im PSE an der Grenze zwischen Metallen und Halbmetallen, beispielsweise Zink und Zinn. Aluminium passt in diese Kategorie, während Eisen recht weit von dieser Grenze entfernt ist.



24.19 Ähnlich wie Aluminium(III)- und Eisen(III)-Ionen übertragen auch hydratisierte Chrom(III)-Ionen Protonen auf Wasser-Moleküle und reagieren durch Bildung von Hydronium-Ionen sauer:

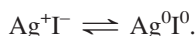


24.20 Man benötigt für diesen Zweck ein Metall, das vergleichbar starke Bindungen zu beiden Ausgangsverbindungen, also dem Alken/Alkin und dem Wasserstoff, ausbildet. Die Bindungen zu den entstehenden Alkanen dagegen dürfen nur schwach sein. Platin ist in dieser Hinsicht ideal.

24.21 Als Ligand ist das Fluorid-Ion zu erwarten; die Formel des Komplexes lautet $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

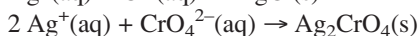
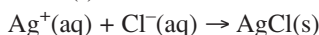
24.22 Die geringe Löslichkeit von Kupfer(I)-chlorid kann man in analoger Weise erklären, wie die des Silberchlorids. Nach den Regeln von Fajans tendieren Kationen, die keine Edelgaskonfiguration aufweisen, eher zu kovalentem Verhalten (in diesem Fall können die besetzten 3d-Orbitale des Silber(I)-Ions in Richtung des Anions polarisiert werden). Werden die effektiven Ionenladungen im Kristallgitter durch partiell kovalente Bindungskräfte verringert, so ergeben sich geringere Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Lösemittel Wasser; somit wird auch die Löslichkeit geringer.

24.23 Die Farbe muss durch *charge-transfer*-Wechselwirkungen zustande kommen. Für Silberiodid kann man diese vereinfacht folgendermaßen formulieren:

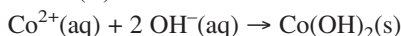


24.24 Das Kupfer(I)-Ion hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}$, also insgesamt zehn Außenelektronen. Acht weitere Elektronen – also vier Elektronenpaare – von Seiten der Liganden werden für die Erfüllung der 18-Elektronen-Regel benötigt. Als Formel für den Komplex ergibt sich also $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$.

24.25 a) Silber(I)

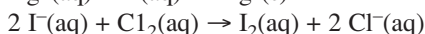
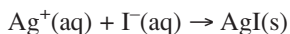


b) Cobalt(II)

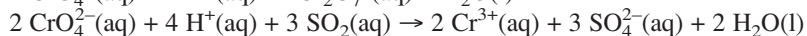
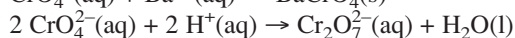
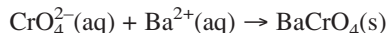


Hinweis: Die zunächst gebildete blaue Fällung geht in ein rosafarbenes stabileres Produkt über.

c) Iodid



d) Chromat



Hinweis: Die Grünfärbung weist daraufhin, dass ein Sulfat-Ion als Ligand an das Cr^{3+} -Ion gebunden ist. $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ ($\cong [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) ist graublau.

24.26 a) Kupfer, b) Eisen, c) Eisen und Molybdän, d) Cobalt.

24.27 Platin bildet zu Kohlenstoffmonoxid – jedoch nicht zu Kohlenstoffdioxid – starke Bindungen aus. Daher wird Kohlenstoffmonoxid schnell adsorbiert und oxidiert; anschließend erfolgt die Abgabe von Kohlenstoffdioxid. Nickel wäre ein schlechter Katalysator, denn Sauerstoff würde an der Metalloberfläche zu stark gebunden und diese so blockieren, dass die Reaktion zu langsam verläuft.

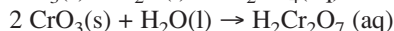
24.28 a) $\text{SiCl}_4(\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{g})$



b) PO_4^{3-} und VO_4^{3-}

c) VOCl_3

d) $\text{SO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$



e) Cl_2O_7 und Mn_2O_7

24.29 $\text{Ni}(\text{s}) + 4 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = [-602 - 4 \cdot (-111)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{R}}^0 = [415 - 4 \cdot 198 - 30] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -407 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{R}}^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = (-158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (298 \text{ K}) \cdot (-0,407 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -36,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K(298 \text{ K}) = -\frac{\Delta G_{\text{R}}^0}{R \cdot T} = \frac{-36,7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 14,81$$

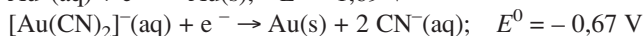
$$K = 2,7 \cdot 10^6$$

Wenn $K = 1$, dann ist $\Delta G_{\text{R}}^0 = 0$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-0,407 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 388,2 \text{ K} = 115^\circ \text{C}$$

Bei Raumtemperatur findet also bevorzugt die Bildung von Tetracarbonylnickel(0) statt, der Komplex zersetzt sich jedoch beim Erwärmen. Man nutzt diesen Reaktionsweg bei der Reinigung von Nickel.

24.30 $\text{Au}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}(\text{s}); E^0 = 1,69 \text{ V}$



Durch die Komplexbildung wird das Standardpotential um 2,36 V erniedrigt, dabei entspricht eine Erniedrigung des Elektrodenpotentials um 0,059 V einer Verringerung der Gleichgewichtskonzentration an $\text{Au}^+(\text{aq})$ um eine Zehnerpotenz.

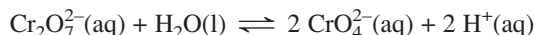
Da $2,36 \text{ V} : 0,059 \text{ V} = 40$ ist, gilt für die cyanidhaltige Standardhalbzelle: $c(\text{Au}^+(\text{aq})) = 10^{-40} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Stabilitätskonstante ist damit

$$\beta_2 = \frac{c([\text{Au}(\text{CN})_2]^{-})}{c(\text{Au}^+) \cdot c^2(\text{CN}^{-})} = \frac{1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}{10^{-40} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 10^{40} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2$$

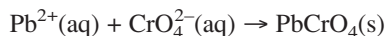
$$(\Rightarrow \lg \beta_2 = 40)$$

24.31 Das Calcium-Ion liegt in der Lösung hydratisiert vor: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$. Bei Zugabe des wasserfreien Calciumsalzes werden also viele Wasser-Moleküle an die Calcium-Ionen gebunden und damit dem Gleichgewicht entzogen: Die Gleichgewichtslage verschiebt sich nach rechts. Zink dagegen bildet in chloridhaltigen wässrigen Lösungen Chlorokomplexe wie das Tetrachlorozinkat-Ion $[\text{ZnCl}_4]^{2-}(\text{aq})$. Dadurch erniedrigt sich die Konzentration der Chlorid-Ionen in der Lösung und das Gleichgewicht verschiebt sich nach links.

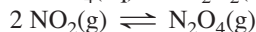
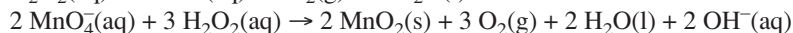
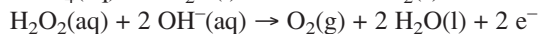
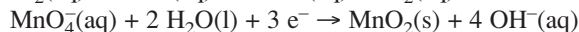
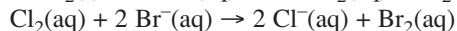
- 24.32** Das Dichromat-Ion liegt mit dem Chromat-Ion im Gleichgewicht vor:



Nur die Chromat-Ionen, nicht aber die Dichromat-Ionen, reagieren mit den Blei-Ionen zum schwer löslichen Blei(II)-chromat. Durch diese Fällung werden die Chromat-Ionen dem Gleichgewicht entzogen. Es werden immer mehr Chromat-Ionen nachgebildet, bis schließlich die Dichromat-Ionen weitgehend aufgebraucht sind.



- 24.33** a) Das hochgeladene Kation (3+) hat zusammen mit einem hochgeladenen Anion (3-) eine viel höhere Gitterenergie als mit einem niedrig geladenen Anion (1-); diese wird auch durch höhere Hydratationsenthalpie eines höher geladenen Ions nicht kompensiert.
- b) Eine mögliche Antwort ist folgende: Ammoniak und Wasser sind relativ starke Liganden, hingegen sind Phosphan und Schwefelwasserstoff recht schwache Liganden.
Eine andere Antwort kann sein: Ammoniak und Wasser sind harte Basen, die mit den meisten 3d-Übergangsmetall-Ionen, die harte Säuren sind, stabile Komplexe bilden. Phosphan und Schwefelwasserstoff dagegen sind weiche Basen.
- c) Da im *high-spin*- Fe^{3+} -Ion jedes d-Orbital einfach besetzt ist, können d-d-Übergänge nur unter Spinumkehr verlaufen; diese sind sehr unwahrscheinlich und liefern praktisch keinen Beitrag zur Lichtabsorption und damit zur Farbe. Die Ursache für die Farbigkeit muss also ein *charge-transfer*-Übergang sein. Bromid ist leichter zu oxidieren als Chlorid. Somit findet der Übergang $\text{Fe}^{3+}\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}\text{Br}^0$ bei geringerer Energie (also mehr im sichtbaren Bereich) statt, als in der Chlorverbindung.
- 24.34** Da Fluor ein starkes Oxidationsmittel ist, kann es bei seinen Bindungspartnern hohe Oxidationsstufen stabilisieren. Das wahrscheinlichste Reaktionsprodukt bei der Reaktion von Wolfram mit Fluor ist WF_6 .
- 24.35** Wie bei der entsprechenden Eisenverbindung handelt es sich um Nickel(II)-disulfid (das Disulfid-Ion ist ein Analogon zum Peroxid-Ion): Die Oxidationsstufe des Schwefels ist damit -I.
- 24.36** A: Mangan(II)-nitrat; B: Mangan(IV)-oxid; C: Stickstoffdioxid; D: Mangan(II)-chlorid; E: Chlor; F: Brom; G: das Permanganat-Ion; H: Sauerstoff; I: Distickstofftetraoxid.



- 24.37** Vanadium ist das einzige Übergangsmetall, das die angegebenen Eigenschaften aufweist. ($\text{V}^{3+}(\text{aq})$ ist grün, $\text{VO}^{2+}(\text{aq})$ blau.)
- 24.38** Silberchlorid, -bromid und -iodid sind schwer löslich, Silberfluorid ist löslich. Calciumchlorid, -bromid und -iodid sind löslich, Calciumfluorid dagegen ist schwer löslich. Silber bildet ein großes, niedrig geladenes Kation mit geringer Ladungsdichte. Mit großen, niedrig geladenen Anionen wie Cl^- , Br^- oder I^- bildet das leicht polarisierbare Ag^+ -Ion stabile Gitterstrukturen mit kovalenten Bindungsanteilen. Diese Verbindungen sind deshalb schwerlöslich. Das Calcium-Ion dagegen hat eine höhere Ladungsdichte und ist nicht polarisierbar. Es bildet ein stabiles Ionengitter mit dem kleinsten der Halogenid-Ionen, dem Fluorid-Ion.

- 24.39** Die Dichte des Metalls beträgt $12,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
 1 cm^3 enthält also 12 g Pd , dies sind $(12,0 \text{ g})/(106,4) = 0,113 \text{ mol Pd}$
 Für die Stoffmenge des Wasserstoffs ergibt sich bei einem molaren Volumen von $24,8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bei 25°C und $1\,000 \text{ hPa}$): $n(\text{H}_2) = 0,935 \text{ l} / 24,8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0377 \text{ mol}$
 Damit sind in $0,113 \text{ mol Palladium}$ $0,0754 \text{ mol Wasserstoff-Atome}$ enthalten; das entspricht $0,113 / 0,0754 = 3/2$. Die Formel ist also Pd_3H_2 .
 Die Masse des von 1 cm^3 Palladium aufgenommenen Wasserstoffs beträgt: $m = 0,0377 \text{ mol} \cdot 2,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0762 \text{ g}$
 Die Dichte von Wasserstoff in Palladium ist damit fast identisch mit der des flüssigen Wasserstoffs.
- 24.40** Chrom hat die Oxidationsstufe III. Die lineare Anordnung deutet auf ein Cr-O-Cr- π -Bindungssystem hin. Dieses wird aus den besetzten p-Orbitalen des Sauerstoffs und den teilweise unbesetzten d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale des Chroms gebildet.
- 24.41** In saurer Lösung wird Mangan von der Oxidationsstufe VII zur Oxidationsstufe II reduziert.

$$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8 \text{ H}^+(\text{aq}) + 5 \text{ e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$$
 Fluorid stabilisiert bevorzugt hohe Oxidationsstufen eines Metalls; es ist daher naheliegend anzunehmen, dass die Reduktion nur bis zur Oxidationsstufe III stattfindet.

$$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6 \text{ F}^-(\text{aq}) + 8 \text{ H}^+(\text{aq}) + 4 \text{ e}^- \rightarrow [\text{MnF}_6]^{3-}(\text{aq}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{l})$$
 Man braucht daher $(20 \text{ ml}) \cdot (5/4) = 25 \text{ ml}$ der Permanganat-Lösung, um das Eisen(II)-Ion zu oxidieren.
- 24.42** Unter normalen Bedingungen lautet die Reduktionsgleichung:

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$$
 In Anwesenheit von Chlorid-Ionen in hoher Konzentration findet folgende Reaktion statt:

$$[\text{FeCl}_4]^{-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ Cl}^{-}(\text{aq})$$
 Die Chlorid-Liganden stabilisieren die Oxidationsstufe III mehr als II, sodass die Reduktion nicht mehr so leicht möglich ist.
- 24.43** $\text{CuCN}(\text{s}) + \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^{-}(\text{aq})$
 Ähnlich wie das noch weichere Ag^{+} -Ion bildet auch Kupfer(I) stabile Cyano-komplexe.
- 24.44** Der *charge-transfer*-Prozess lässt sich schematisch folgendermaßen darstellen:

$$\text{Ag}^{+}\text{X}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}^0\text{X}^0,$$
 Je leichter sich das Halogenid-Ion oxidieren lässt, desto geringer ist die Energie des absorbierten Lichts; dementsprechend wird ein zunehmender Anteil aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert. Da Chlorid am schwierigsten und Iodid am leichtesten zu oxidieren ist, ist dies die Reihenfolge der Farbintensität.
- 24.45** a) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{ZnBr}_2(\text{s})$
 b) $\text{ZnCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta} \text{ZnO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 c) $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{ NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$
 d) $\text{HgS}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta} \text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$
- 24.46** Zink wird zunächst mit einer verdünnten Säure, beispielsweise Salzsäure, zur Reaktion gebracht und dann mit einem löslichen Carbonat wie Natriumcarbonat gefällt:

$$\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{ H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$$

$$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnCO}_3(\text{s})$$

- 24.47** Die von diesen Elementen gebildeten Ionen haben vollständig besetzte d-Orbitale und zeigen nicht für Übergangsmetalle typischen Eigenschaften. Die Ionen der Elemente der Gruppe 12 sind farblos, Zink und Cadmium kommen nur in einer Oxidationsstufe vor, im Gegensatz zu den „normalen“ Übergangsmetallen, die farbige Ionen bilden und unter Abspaltung von d-Elektronen in mehreren Oxidationsstufen auftreten können.
- 24.48** a) Zink und Magnesium sind sich in folgenden Eigenschaften ähnlich: sie bilden zweifach positive, farblose Kationen ähnlicher Größe, die mit verschiedenen Anionen kristalline Hexahydrate bilden. Die Chloride und Sulfate beider Elemente sind gut in Wasser löslich, die Carbonate dagegen sind schwerlöslich. Die wasserfreien Chloride sind relativ starke Lewis-Säuren. Zinkchlorid als auch Magnesiumchlorid sind hygroskopisch. Zinkhydroxid ist jedoch amphoter, während Magnesiumhydroxid basisch ist.
b) Beide Metalle bilden farblose Kationen; Sie unterscheiden sich aber in der Oxidationsstufe: Zn^{2+} , Al^{3+} . Gemeinsames Merkmal ist die Bildung amphoterer Hydroxide. Beide Metalle reagieren sowohl mit sauren als auch mit alkalischen Lösungen unter Entwicklung von Wasserstoff.
- 24.49** Der auffälligste Unterschied ist, dass Quecksilber für ein Element dieser Gruppe eine ungewöhnlich niedrige Schmelztemperatur hat. Zink kommt nur in der Oxidationsstufe II vor, während Quecksilber in den Oxidationsstufen I und II auftritt. Die meisten Zinksalze enthalten das hydratisierte Zink-Ion, während in Quecksilberverbindungen meist kovalente Bindungen auftreten. Quecksilberverbindungen werden sehr leicht zu Quecksilber reduziert, während Zink leicht zum Zink-Ion oxidiert wird.
- 24.50** Die Reaktionen für den Ladevorgang sind:

$$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$$

$$2 \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{NiO}(\text{OH})(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^-.$$
- 24.51** Es muss sich um einen *charge-transfer*-Übergang handeln: $\text{Cd}^{2+}\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^+\text{S}^-$. Da CdS ein Halbleiter ist, kann es auch folgende Erklärung geben: Kurzwelliges Licht bewirkt den Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband.
- 24.52** Quecksilber(I) unterliegt einem Disproportionierungsgleichgewicht:

$$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Hg}(\text{l})$$
 Durch die Bildung von sehr schwer löslichen Verbindungen bzw. solchen mit hoher Gitterenergie wie Quecksilber(II)-selenid, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite.
- 24.53** $\text{HgI}_2(\text{s}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}(\text{aq})$
- 24.54** Das Quecksilber(II)-Ion ist eine weiche Säure und bevorzugt daher weiche Basen wie das Sulfid-Ion. Das Zink-Ion ist eine härtere Säure, deshalb verbindet es sich sowohl mit harten als auch mit weichen Basen.
- 24.55** A: Zinkiodid, B: Zinkhydroxid, C: das Tetrahydroxozinkat-Ion, D: das Tetraaminzink-Ion, E: Zinksulfid, F: Silberiodid, G: Iod, H: Iodid, I: das Tetrathionat-Ion.

$$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$$

$$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnS}(\text{s})$$

$$\text{I}^-(\text{aq}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{AgI}(\text{s})$$

$$2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq})$$

$$\text{I}_2(\text{s}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$$
- 24.56** a) $\text{Hg}(\text{l})$, $\text{HgS}(\text{s})$;
 b) $\text{HgCl}_2(\text{aq})$;
 c) $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{l})$;
 d) $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2(\text{l})$;
 e) $\text{Hg}(\text{s})$

25

Lanthanoide, Actinoide
und verwandte Elemente

LÖSUNGEN

- 25.1** a) $\text{Eu(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{Eu(OH)}_2\text{(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$
Hinweis: Die übrigen Lanthanoide (außer Ytterbium) werden durch die Reaktion mit Wasser in die Oxidationsstufe III überführt.
b) $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
c) $\text{UO}_2\text{(s)} + 4 \text{HF(g)} \xrightarrow{\Delta} \text{UF}_4\text{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$
d) $\text{UO}_3\text{(s)} + 2 \text{HNO}_3\text{(aq)} \rightarrow (\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$
- 25.2** Die dreifach positiven Ionen von Europium und Ytterbium haben die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^6$, bzw. $[\text{Xe}]4f^{13}$. Durch Aufnahme eines Elektrons ergibt sich ein halb- bzw. voll besetztes 4f-Niveau: $[\text{Xe}]4f^7$ und $[\text{Xe}]4f^{14}$ für die zweifach positiv geladenen Ionen. Das dreifach positive Terbium-Ion hat dagegen die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^8$, sodass hier nach Abgabe eines Elektrons sämtliche 4f-Orbitale einfach besetzt sind. Aufgrund dieser günstigen Halbbesetzung des 4f-Niveaus ist für Terbium also auch die Oxidationsstufe IV zu erwarten.
- 25.3** Wie im Falle des Strontiums sollten das Chlorid und das Nitrat von Europium(II) leicht löslich und das Sulfat, das Carbonat und das Fluorid schwer löslich sein.
- 25.4** Scandium und Yttrium ähneln den Lanthanoiden darin, dass ihre typische Oxidationsstufe III ist. Wie die Lanthanoide sind sie weiche, reaktive Metalle. In Mineralien findet man die Ionen Sc^{3+} und Y^{3+} zusammen mit den Ionen der Lanthanoide. Scandium und Yttrium haben jedoch keine f-Elektronen, sodass ihre Verbindungen sämtlich farblos sind.
- 25.5** $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons [\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
- 25.6** Die kürzeren Halbwertszeiten von Actinium und Protactinium lassen sich darauf zurückführen, dass sie eine ungerade Anzahl an Protonen haben (siehe Abschnitt 3.2).
- 25.7** Das dreifach positive Nobelium-Ion hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]5f^{13}$. Die Reduktion zur Oxidationsstufe II hat also für dieses Element voll besetzte 5f-Orbitale zur Folge.
- 25.8** Die wichtigsten Oxidationsstufen der frühen Actinoide entsprechen denen der darüber stehenden Übergangselemente. Thorium liegt beispielsweise wie Titan, Zirkonium und Hafnium häufig in der Oxidationsstufe IV vor. Zwischen Uran und Chrom besteht insofern eine interessante Parallele, als Uran entsprechend dem orangefarbenen Dichromat-Ion ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) das gelbe Diuranat-Ion ($\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$) bildet.