

Skript zum PVK**Allgemeine Chemie II (AC)****Prof. Grützmacher**

Marius Lutz

lutzm@student.ethz.ch

Version 1.1 - Juli 2016

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
1 Einführung	2
1.1 Das molekulare Einmaleins	2
1.2 Quantenmechanik Einmaleins	5
1.3 Slater Regeln	6
2 Trends im PSE	8
2.1 Erweiterung der Valenzschale	12
3 VSEPR Modell	13
4 Symmetrieelemente und Punktgruppen	17
4.1 Symmetrieelemente	17
4.2 Identifikation der Symmetrieelemente	18
5 MO Diagramme	20
5.1 Zweiatomige Moleküle	20
5.2 Homonukleare zweiatomige Moleküle	22

Inhaltsverzeichnis

5.3	Heteronukleare zweiatomige Moleküle	25
5.4	Bindungsordnung	26
5.5	Multiplizität	27
5.6	Fragmentorbitale	28
6	Kristallpackungen	30
6.1	Dichteste Kugelpackungen	30
6.2	Kubisch zentrierte Gitter	31
6.2.1	Tetraederlücken und Oktaederlücken	32
6.2.2	Berechnungen der Packungsdichten	34
6.3	Ionengitter	35
6.3.1	Ionenradienverhältnis	36
6.4	Gitterenergie	37
6.5	Born-Haber-Kreisprozesse	38
7	Wasserstoff und Elementwasserstoffverbindungen	40
7.1	Proton oder Hydrid	40
7.2	Wasser Elektrolyse	41
7.3	3-Zentren-2-Elektronen (3z-2e) Bindungen	41
7.4	Borane	42
7.4.1	Wade-Mingos-Rudolph-Regeln	42
7.5	Haber-Bosch-Verfahren	43
8	Gruppen 1-2 – (Erd-)Alkalimetalle	45
8.1	Chloralkali-Elektrolyse	45
8.2	Solvay Verfahren	46
8.3	Solvatisierte Elektronen	46
8.4	Lithium-Ionen Akku	47
9	Gruppe 13 – Borgruppe	47
9.1	Borverbindungen	47
9.2	Aluminiumherstellung	48
10	Gruppe 14 – Kohlenstoffgruppe	49
10.1	Allotrope von Kohlenstoff	49
10.2	Kohlenstoffoxide	50
10.3	Siliziumherstellung	52
10.4	Silikate	53
11	Gruppe 15 – Stickstoffgruppe	54
11.1	Stickstoff-Sauerstoff Verbundungen	55
11.2	Herstellung von Phosphor	56
11.3	Allotrope von Phosphor	56

Inhaltsverzeichnis

11.4 Phosphoroxide und -säuren	56
11.5 Zintl-Phasen	58
12 Gruppe 16 – Chalkogene	58
12.1 Herstellung von Schwefelsäure	60
13 Gruppen 17-18 – Halogene und Edelgase	60
13.1 Elektrochemie	61
13.2 Interhalogenverbindungen	63
13.3 Edelgase	63
Anhang	64
A Liste wissenswerter Reaktionen	64
B Schema zum Bestimmen der Punktgruppe	70
C Lösungen	71
D Periodensystem IUPAC	85

Inhaltsverzeichnis

Liste der Aufgaben

1.1	Prüfungsaufgabe (W2007)	2
1.2	Prüfungsaufgabe	4
1.3	Prüfungsaufgabe (W2013)	4
1.4	Prüfungsaufgabe (W2012)	5
1.5	Prüfungsaufgabe (W2012)	7
2.1	Prüfungsaufgabe (W2013)	12
2.2	Prüfungsaufgabe (W2014)	13
3.1	Prüfungsaufgabe	16
4.1	Prüfungsaufgabe (W2012)	19
4.2	Prüfungsaufgabe (S2010)	19
4.3	Prüfungsaufgabe	19
4.4	Prüfungsaufgabe (W2016)	19
5.1	Prüfungsaufgabe (S2012)	27
5.2	Prüfungsaufgabe (W2011)	27
5.3	Prüfungsaufgabe (W2014)	28
6.1	Prüfungsaufgabe	31
6.2	Prüfungsaufgabe (S2013)	33
6.3	Prüfungsaufgabe (W2014)	35
6.4	Prüfungsaufgabe	36
6.5	Prüfungsaufgabe (S2012)	37
6.6	Prüfungsaufgabe (W2015)	39
6.7	Prüfungsaufgabe (W2012)	39
7.1	Prüfungsaufgabe	40
7.2	Prüfungsaufgabe	42
7.3	Prüfungsaufgabe (S2012)	42
8.1	Prüfungsaufgabe (S2013)	45
8.2	Prüfungsaufgabe (S2013)	45
8.3	Prüfungsaufgabe (W2010)	46
10.1	Prüfungsaufgabe (W2011)	51
10.2	Prüfungsaufgabe (W2007)	54
11.1	Prüfungsaufgabe (W2011)	56
11.2	Prüfungsaufgabe (W2012)	57
12.1	Prüfungsaufgabe (S2010)	60
13.1	Prüfungsaufgabe (S2012)	62
13.2	Prüfungsaufgabe (S2010)	62
13.3	Prüfungsaufgabe (W2013)	62
13.4	Prüfungsaufgabe	62

Vorwort

Liebe(r) PVK Teilnehmer(in),

danke, dass du meinen PVK besuchst. In drei Nachmittagen werden dir alle notwendigen Konzepte, Regeln und Reaktionen für die Prüfung in ACACII vermittelt.

Sei dir im Klaren, dass auch das Besuchen eines PVK nicht für eine gute Prüfungsleistung ausreicht, wenn der behandelte Stoff nicht nochmal selbstständig durchgegangen und wiederholt wird, denn nur so fallen etwaige Verständnislücken auf.

Wenn euch im Nachhinein etwas nicht mehr klar ist, oder ihr euch einen Sachverhalt nicht mehr erklären könnt, könnt ihr mir natürlich eine Mail schreiben. Schaut aber bitte, dass ihr nicht erst kurz vor der Prüfung damit anfangt.

Beachtet, dass sich dieser PVK in erster Linie am Stoff der vergangenen Prüfungen orientiert und die Themenschwerpunkte dementsprechend gewählt worden sind. Stark überlappende Themen mit ACOCI und ACPC0 wurden aus Zeitgründen etwaig gekürzt.

Dieses Skript enthält zahlreiche Beispiele und Aufgaben, die aus den Prüfungen der Jahre 2004-2016 übernommen wurden.

Weitere Nachschlagwerke und Ressourcen:

- Vorlesungsunterlagen
- C. E. Housecroft & E. C. Constable. Chemistry: An Introduction to Organic, Inorganic and Physical Chemistry. 4th Ed., 2010.
- <http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/>

Online-Version: <http://bit.ly/acacII-2016>

1 Einführung

Zunächst wiederholen wir einige übergreifende Konzepte.

1.1 Das molekulare Einmaleins

Valenzelektronenzahl (#VE): Gesamte Anzahl von Valenzelektronen an einem Atom oder Molekül. Entspricht in den Hauptgruppen der Gruppennummer.

Valenz: Anzahl von Elektronen, die ein Atom für Bindungen zu seinen Nachbaratomen verwendet.

$$\text{Valenz} = \#VE \text{ im freien Atom} - \#\text{nicht-bindende Elektronen im Molekül}$$

Um die Valenz zu bestimmen müsst ihr die Lewisformel zeichnen. Die Valenz kann nie höher sein als die Anzahl der Valenzelektronen! Ist die Valenz kleiner als die Gruppenvalenz, so besitzt das betreffende Atom nicht-bindende Elektronen(paare).

Prüfungsaufgabe 1.1

W2007

Bestimmen Sie die Valenz der Zentralatome in den Verbindungen: Si_2H_6 , $\text{B}(\text{OH})_3$, $[\text{SiF}_5]^-$ und XeF_5^- .

Lösung auf Seite 71.

Oxidationszahl (OZ): Formelle Beschreibung der Elektronenverteilung zwischen zwei Atomen. Zur Bestimmung wird eine Bindung heterolytisch gebrochen und alle Bindungselektronen dem elektronegativeren Atom zugewiesen. Sie werden als römische Ziffern über die Atome geschrieben. Sie sind bei Redoxreaktionen wichtig.

Regeln zum Bestimmen der Oxidationszahlen:

- Unterschiedliche Elemente: Dem elektronegativeren Element werden alle Bindungselektronen zugeordnet, auch bei Mehrfachbindungen
- Gleiche Elemente: Gleichmässige Aufteilung, d. h. Beitrag 0 zur OZ
- Summe aller Oxidationszahlen entspricht Gesamtladung
- Nicht immer haben gleiche Elemente den selben Oxidationszustand in einer Verbindung (insbesondere Kohlenstoff)

1 Einführung

- Elektronegativität: Trend von oben rechts abnehmend nach links und unten.
 $F > O > Cl > Br > N > I > S > C > P > H > B (> \text{Metalle})$

Empirische Regeln (stimmen nicht immer!):

- Halogene haben fast immer OZ = -I (ausser bei Interhalogenverbindungen)
- Sauerstoff hat fast immer OZ = -II (ausser bei Bindung zu F oder O)
- Metalle haben fast immer OZ ≥ 0
- Wasserstoff hat meist OZ = +I (ausser bei Hydriden z.B. NaH)

Stets bei komplexeren Molekülen die Lewisformel zeichnen. Acht geben auf Ausnahmen.

Beispiel 1.1: Oxidationszahlen

- $\overset{-\text{III}}{\text{N}}\overset{\text{I}}{\text{H}}_3$
- $\overset{\text{I}}{\text{H}}_2\overset{\text{VI}-\text{II}}{\text{S}}\overset{\text{O}_4}{\text{O}}$
- $\overset{\text{I}}{\text{Na}}_2\overset{-\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{O}}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\text{O}_4}$
- $\overset{\text{I}}{\text{K}}\overset{\text{VII}}{\text{Mn}}\overset{-\text{II}}{\text{O}_4}$
- $\overset{-\text{I}}{\text{F}}_2\overset{\text{II}}{\text{O}}$
- $\overset{-\text{III}}{\text{H}_3}\overset{+\text{III}}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\text{O}}\overset{\text{OH}}{\text{O}}$

Formalladung: Grundsätzlich ähnliches Vorgehen wie bei den OZ, aber alle Bindungen werden homolytisch gespaltet. Für jede Bindung wird also ein Elektron gezählt. Weicht die Zahl von der Gruppennummer/Valenzelektronenzahl ab, besitzt das Atom eine Formalladung.

$$\text{Formalladung} = \#\text{VE} - \#\text{nicht-bindende e}^- - \frac{1}{2}\#\text{Bindungselektronen}$$

Nota bene: Keine Oxidationszahl oder Formalladung gibt die tatsächliche Ladung auf einem Atom/Molekül an. In Hauptgruppenelementen weicht diese selten von ± 1 ab!

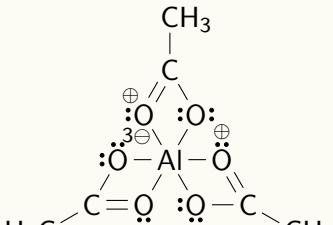
Koordinationszahl: Die Koordinationszahl ist gleich der Zahl benachbarter Atome, die an das betrachtete Atom im Molekül gebunden sind. Koordinationszahl und Valenz stimmen nicht überein wenn das betrachtete Atom eine Mehrfachbindung eingeht oder über eine dative Bindung an ein(e) Nachbaratom/-gruppe gebunden ist.

Beispiel 1.2: Oxidationszahlen und Valenz

Bestimmen Sie im Aluminiumacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ die Oxidationszahlen aller Atome. In diesem Molekül koordinieren alle Sauerstoffatome an Aluminium. Skizzieren Sie das

1 Einführung

Molekül, zeichnen Sie die dativen Bindungen ein und geben Sie die Formalladungen an. Bestimmen Sie Koordinationszahlen und Valenz von Aluminium-, Sauerstoff- und Carbonylkohlenstoffatomen.

Struktur	Atom	K.Z.	Valenz
	Al	6	3
	O	2	2
	Ö ⁺	2	4
	C=	3	4

Isoelektronisch sind zwei Atome oder Moleküle, wenn sie die gleiche Zahl an (Valenz)elektronen besitzen. Weiterhin haben isoelektronische Moleküle die gleiche Struktur. Streng isoelektronisch sind zwei Moleküle nur bei exakt gleicher Gesamtelektronenzahl.

Beispiel 1.3: Isoelektronische Moleküle

NH_3 ist isoelektronisch mit CH_2^- ; O_2^{2+} mit N_2 .

Prüfungsaufgabe 1.2

Welche der folgenden Moleküle und Ionen sind im strengen Sinne isoelektronisch?
 Cl_2 , CO , $[\text{O}_2]^{2-}$, $[\text{S}_2]^{2-}$, F_2 , Br_2 , N_2 , NO , $[\text{O}_2]^+$, O_2

Lösung auf Seite 71.

Prüfungsaufgabe 1.3

W2013

Formulieren Sie zwei mesomere Grenzstrukturen des linearen Azid-Ions N_3^- (einschliesslich aller freien Elektronenpaare und Formalladungen). Geben Sie zwei Moleküle oder Ionen an, die mit dem Azid-Ion isoelektronisch sind und formulieren Sie ebenfalls jeweils zwei mesomere Grenzstrukturen dieser Teilchen.

Lösung auf Seite 71.

Prüfungsaufgabe 1.4

W2012

Formulieren Sie für folgende Moleküle und Ionen jeweils zwei mesomere Grenzstrukturen:
 $[ONNO]^{2-}$, N_3^- , N_2O , $(Te_3)^{2+}$, ClO_2

Hinweis: Das Tellur-Kation bildet einen dreigliedrigen Ring.

Lösung auf Seite 71.

1.2 Quantenmechanik Einmaleins

Orbitale: Die Wellenfunktionen für Mehrelektronensysteme sind nicht exakt lösbar, aber die Orbitale sind wasserstoffähnlich, wofür die exakte Lösung bekannt ist. Die Orbitale werden durch die Quantenzahlen n , l und m beschrieben. Die «Form» der Orbitale entspricht die des Wasserstoffatoms, aber wegen der höheren Kernladung sind sie zu kleineren Radien kontrahiert.



Abb. 1.1: Grafische Darstellung eines s und p Orbitals und eines sp^3 Hybridorbitals.

Orbitalenergien: Im Wasserstoffatom sind alle Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl n entartet. In anderen Atomen und Molekülen ist das nicht der Fall.

Pauliprinzip (Ausschlussprinzip): Wenn zwei Elektronen in einem System vertauscht werden, muss die Gesamtwellenfunktion Ψ ihr Vorzeichen wechseln. Das bedingt die Definition einer weiteren Quantenzahl: der Spinquantenzahl m_s ($+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$). In Klardeutsch: Zwei Elektronen dürfen niemals in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen; jedes Orbital kann nur maximal mit zwei Elektronen besetzt werden (einem α, β -Elektronenpaar).

Aufbauprinzip: Ein Orbitalschema wird immer bei den niedrigsten Energien beginnend zu den höchsten Energien besetzt. *Achtung:* Die Reihenfolge der Orbitalenergien ist nicht streng N s, dann N p, dann N d. Stattdessen kommt zum Beispiel 4s vor 3d. Ausschlaggebend ist vor allem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe. Es gibt zum Glück ein einfaches Schema, das in Abb. 1.2 gezeigt ist.

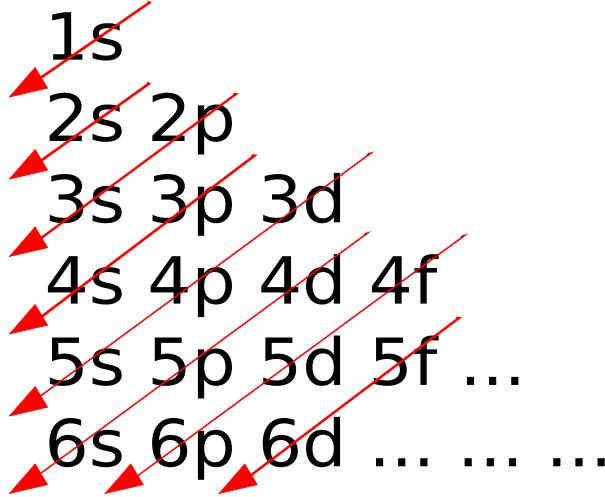


Abb. 1.2: Grafische Darstellung der Energieabfolge der Orbitale.

Hundsche Regel: Entartete Orbitale werden zunächst einfach mit Elektronen gleichen Spins besetzt (Maximierung des Gesamtspins).

1.3 Slater Regeln

Elektronen in den äusseren Schalen eines Atoms spüren die Kernladung weniger stark als die innersten durch die Abschirmung der Elektronen untereinander. Die effektive Kernladung Z_{eff} lässt sich folgendermassen berechnen:

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

Wobei Z die Kernladungszahl (Anzahl Protonen) ist und S die Abschirmungskonstante eines bestimmten Elektrons, dass wir betrachten. Diese wird folgendermassen berechnet:

Für ein s oder p Elektron teilt man die Anzahl Elektronen in drei Kategorien auf: gleiche n , $n - 1$ und $< n - 1$. Diese bekommen jeweils eine Abschirmung von 0.35, 0.85 und 1.0 zugeschrieben. Natürlich wird das betreffende Elektron nicht mitgezählt.

$$S = 0.35 \sum e_{(n^s=n)} + 0.85 \sum e_{(n^s=n-1)} + \sum e_{(n^s < n-1)}$$

1 Einführung

Beispiel 1.4: Slater Regeln für S

Bestimmte Z_{eff} für ein Valenzelektron in einem S-Atom.

Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

$$S = (2 \times 1.0) + (8 \times 0.85) + (5 \times 0.35) = 10.55$$

$$Z_{\text{eff}} = 16 - 10.55 = 5.45$$

Für d Elektronen unterscheidet man nur zwischen den d Elektronen in der gleichen Schale (0.35) und allem anderen mit $\leq n$ (1.0).

$$S = 0.35 \sum e_{(n^s=n, l^s=l)} + \sum e_{(n^s < n)} + \sum e_{(n^s=n, l^s < l)}$$

Beispiel 1.5: Slater Regeln für Mn

Bestimmte Z_{eff} für ein 3d Elektron in einem Mn-Atom.

Elektronenkonfiguration: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

$$S = (18 \times 1.0) + (4 \times 0.35) = 19.4$$

$$Z_{\text{eff}} = 25 - 19.4 = 5.6$$

Die Valenzelektronen im 4s Orbital werden nicht berücksichtigt.

Achtung, es gibt bei den Übergangsmetallen vereinzelt Ausnahmen! In diesen Fällen ist die volle, bzw. halbvolle d-Schale energetisch günstiger als die leere/volle s-Schale.

Beispiel 1.6: Ausnahmen

Cu: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

Prüfungsaufgabe 1.5

W2012

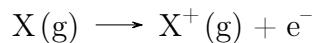
Geben Sie die Elektronenkonfigurationen für Phosphor in den Oxidationsstufen -III, 0 und +III an. Berechnen Sie die effektive Kernladungszahl Z_{eff} für ein 3p-Elektron des Phosphoratoms.

Lösung auf Seite 71.

2 Trends im PSE

2 Trends im PSE

Ionisierungsenergie (I_v) Definiert wird I_v als die Energie, die aufgewendet werden muss um ein Elektron aus einem neutral geladenen Atom zu entfernen.



Die erste Ionisierungsenergie (IE_1) nimmt innerhalb der Periode zu. Das heisst, es wird zunehmend schwerer, ein Elektron aus einem neutral geladenen Atom zu entfernen. Innerhalb einer Gruppe nimmt sie ab. Der Trend ist in Abb. 2.1 grafisch dargestellt.

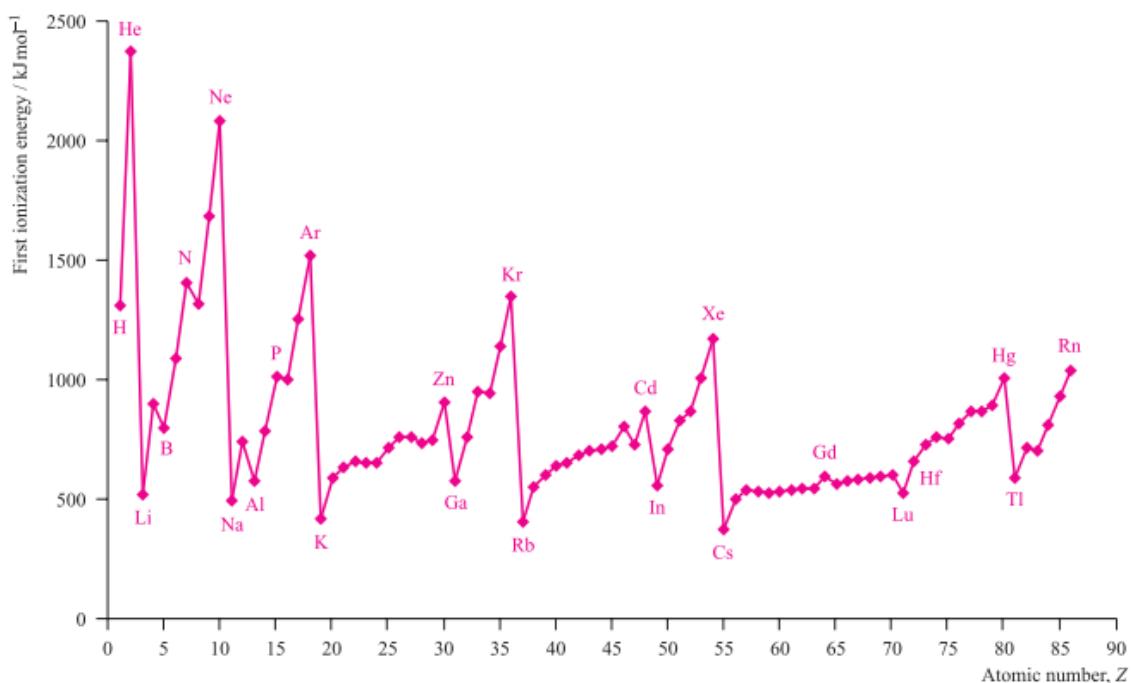


Abb. 2.1: Der Trend der ersten Ionisierungsenergien.

Beispiel 2.1: Ionisierungsenergie

$$I_v(\text{Na}) < I_v(\text{S}) < I_v(\text{Cl})$$

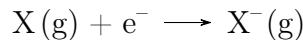
Beispiel 2.2: Anomalien

Es gibt einige Ausnahmen, die darauf beruhen, dass halb- und vollgefüllte Schalen besonders stabil sind.

$$\begin{aligned} I_v(\text{B}) &\ll I_v(\text{Be}), & I_v(\text{O}) &\ll I_v(\text{N}) \\ I_v(\text{Al}) &< I_v(\text{Mg}), & I_v(\text{S}) &< I_v(\text{P}) \end{aligned}$$

2 Trends im PSE

Elektronenaffinität (E_A) E_A ist definiert als die negative Energieänderung, wenn ein Elektron zu einem neutral geladenen Atom hinzugefügt wird.



Die Elektronenaffinität nimmt innerhalb der Periode ab. Das heisst, es wird zunehmend günstiger, ein Elektron aufzunehmen. Der Trend ist in Abb. 2.2 grafisch dargestellt.

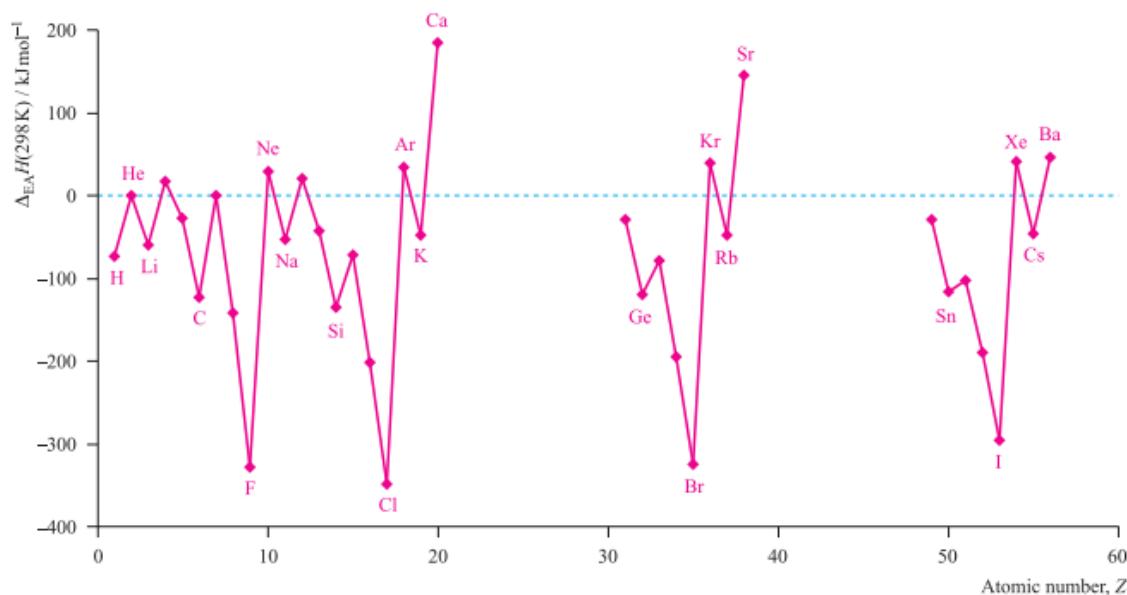


Abb. 2.2: Der Trend der ersten Elektronenaffinitäten. Eine negative Energie bedeutet einen exothermen Prozess.

Beispiel 2.3: Elektronenaffinität

$$E_A(F) < E_A(C) < E_A(Li)$$

Beispiel 2.4: Anomalie

$$E_A(N) < E_A(O)$$

Kovalenter Radius Die Atomradien nehmen innerhalb einer Gruppe zu und innerhalb einer Periode ab. Dem ist so, weil die Elektronen von der steigenden Kernladung zunehmend stärker kontrahiert werden. Der Trend ist in Abb. 2.3 grafisch dargestellt.

2 Trends im PSE

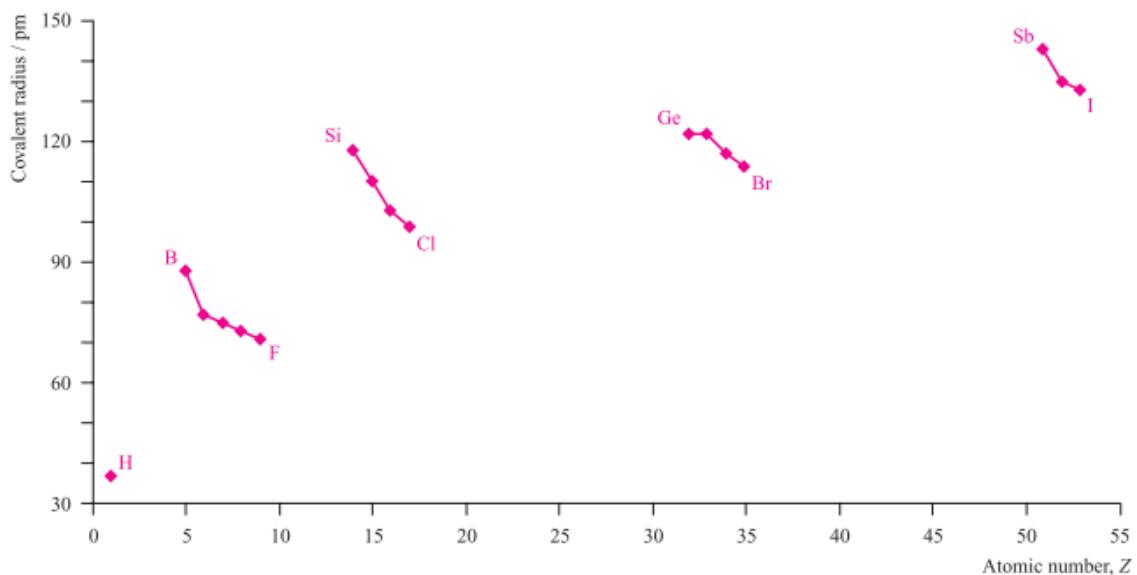


Abb. 2.3: Der Trend der kovalenten Radien.

Beispiel 2.5: Kovalenter Radius

$$r(\text{Ca}) > r(\text{Mg}) > r(\text{Al})$$

Ionenradius Der Trend folgt natürlich dem der kovalenten Radien. Wenn aber Ionen mit einbezogen werden, kann sich der Trend bei nah beieinander liegenden Atomen umkehren. Kationen haben eine deutlich kontrahierte Elektronenhülle, Anionen eine erweiterte.

Beispiel 2.6: Ionenradius

$$r(\text{O}^{2-}) > r(\text{F}^-) > r(\text{Na}^+)$$

Elektronegativität (EN) Es gibt verschiedene Skalen, nach der Elektronegativität definiert wird. Eine sehr gebräuchliche ist die Pauling-Skala. Fluor hat die grösste Elektronegativität, gefolgt von Sauerstoff. Von dort aus nimmt der Trend nach links und unten ab. Insbesondere (Erd)Alkali- und Übergangsmetalle besitzen eine geringe Elektronegativität.

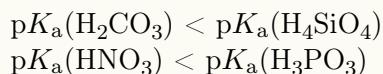
Beispiel 2.7: Elektronegativität

$$EN(\text{N}) > EN(\text{P}) > EN(\text{Si})$$

2 Trends im PSE

Stärke der Sauerstoffsäure Hier hilft es, sich die üblichen Mineralsäuren vorzustellen. Diese wären Kohlensäure (H_2CO_3 , schwach), Salpetersäure (HNO_3 , stark), Schwefelsäure (H_2SO_4 , stark), Phosphorsäure (H_3PO_4 , schwach), Borsäure (H_3BO_3 , schwach), Kieselsäure (H_4SiO_4 , sehr schwach). Wie ihr seht nimmt die Säurestärke von der zweiten zur dritten Periode stets ab.

Beispiel 2.8: Stärke der Sauerstoffsäure



Stärke Wasserstoffsäure Vergleicht die Stärke der Halogenwasserstoffsäuren. Die Säurestärke nimmt von HF zu HI deutlich zu. Flusssäure ätzt zwar stark, hat aber keinen tiefen $\text{p}K_{\text{a}}$ Wert.

Beispiel 2.9: Stärke Wasserstoffsäure



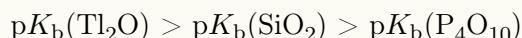
Metallcharakter Der Metallcharakter nimmt innerhalb einer Periode ab und innerhalb einer Gruppe zu. Besonders gut sieht man das in der vierten Hauptgruppe.

Beispiel 2.10: Metallcharakter



Basischer Charakter der Oxide Der basische Charakter der Oxide von Hauptgruppenatomen nimmt von links nach rechts und von oben nach unten ab. Oxide der Alkalimetalle sind sehr basisch, während Oxide von Phosphor und Halogenen sauer mit Wasser reagieren.

Beispiel 2.11: Basischer Charakter der Oxide



2 Trends im PSE

Beispiel 2.12: Trends

1. Ionisierungsenergie	Na < Mg
2. Ionisierungsenergie	Na > Mg
Metallcharakter	Na > Si
Basischer Char. Oxid	Na > P
Stärke Reduktionsmittel	Na > Cl
Atomradius	Na > Mg

Prüfungsaufgabe 2.1

W2013

Vergleichen Sie die Eigenschaften des Chlors mit folgenden Elementen.

1. Ionisierungsenergie	Cl	I
Elektronegativität	Cl	S
Nichtmetallcharakter	Cl	Si
Stärke der Wasserstoffsäure HX	Cl	F
Stärke der Sauerstoffsäure HXO_3	Cl	I
Atomradius	Cl	Al

Lösung auf Seite 72.

2.1 Erweiterung der Valenzschale

Die Bindungen, an denen Elemente aus den höheren Perioden beteiligt sind, sind zunehmend schwächer und weniger lokalisiert. Dieser Verlust an Stabilisierungsenergie wird durch eine höhere Koordinationszahl ausgeglichen, die wegen der Zunahme der Atomradien auch aus sterischen Gründen möglich wird. Dadurch werden die nach den Standardregeln zu erwartende Anzahl von Valenzelektronen überschritten. Man spricht von einer Erweiterung der Valenzschale (siehe auch «Hypervalenz»). Praktisch gesehen beginnt dies ab der dritten Periode, da diese d-Elektronen für weitere Bindungen besitzen.

Beispiel 2.13: Hypervalente Moleküle

PCl_5 , SF_6 , IF_5

3 VSEPR Modell

Prüfungsaufgabe 2.2

W2014

Überprüfen Sie die folgenden Aussagen.

	Richtig	Falsch
Die Stärke der Säuren nimmt in folgender Reihe zu: $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Die Stärke der Säuren nimmt in folgender Reihe ab: $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Phosphor kann in seinen Verbindungen das Elektronenoktett nicht überschreiten.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Die Ionenradien nehmen in folgender Reihe ab: $\text{N}^{3-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^- > \text{Na}^+$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Die Elektronegativität der Elemente steigt in der Reihenfolge: $\text{Si} < \text{P} < \text{N}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
As besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^24p^3$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Der basische Charakter der Oxide nimmt in folgender Reihe ab: $\text{Tl}_2\text{O} > \text{SiO}_2 > \text{P}_4\text{O}_{10}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sauerstoff kann ausschliesslich in den Oxidationsstufen 0, -1 und -2 vorkommen.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Lösung auf Seite 72.

3 VSEPR Modell

Das **Valence Shell Electron Pair Repulsion Modell**, kurz VSEPR, erlaubt die Vorhersage von Molekülstrukturen, die aus einem Zentralatom und einigen direkt gebunden Liganden bestehen. Dabei werden auch die freien Elektronenpaare am Zentralatom berücksichtigt (AX_nE_y). Das VSEPR Modell baut darauf auf und soll die genauen Winkel noch genauer beschreiben. Für uns ist das belanglos und wir verwenden stets das VSEPR Modell.

Das allgemeine Vorgehen läuft folgendermassen ab:

1. Bestimmung des Zentralatoms
2. Bestimmung der Anzahl Liganden

3 VSEPR Modell

3. Bestimmung der Anzahl freier Elektronenpaare
4. Auswählen der Struktur

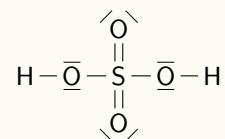
Das Zentralatom ist so gut wie immer das schwerste Atom, oder zumindest das, das am meisten Bindungen ausbilden kann (also nie H, Na, F). Beachtet aber, dass manche Elemente hypervalent sein können (siehe oben).

Der zweite Schritt ist trivial. Für das Bestimmen der Anzahl Elektronenpaare zieht ihr von der Zahl der Valenzelektronen im freien Atom die Anzahl Bindungen ab (die Valenz), nachdem ihr die Ladung mit einbezogen habt. In Formeln heisst das:

$$\#EP = \frac{1}{2} (\#VE \text{ im freien Atom} - \text{Valenz})$$

Beispiel 3.1: H_2SO_4

Zentralatom S hat 4 Partner (OH und O). S steht in der 6. Hauptgruppe, also hat 6 VE. Die Valenz ist in diesem Molekül 6, weil S sechs Bindungen ausbildet (Doppelbindungen zu O). Die Anzahl freier EPs ist also 0.

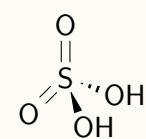


Wenn die Anzahl an Liganden und EPs bekannt ist, müsst ihr die passende Struktur wählen. Die möglichen Strukturen sortiert nach Anzahl Liganden sind in Fig. 3.1 gezeigt.

Generell müsst ihr die Struktur wählen, die den Abstand aller Liganden zueinander maximiert. So kommen die gezeigten Strukturen zustande. Wichtig ist, dass EPs mehr Platz einnehmen als Einfachbindungen, aber weniger als eine Mehrfachbindung. Das heisst, dass ihr im Zweifel den Abstand zwischen zwei EPs oder zwischen einem EP und einem Ligandenatom maximieren müsst.

Beispiel 3.2: H_2SO_4

S hat insgesamt vier Partner (Liganden und EPs zusammengezählt). Hier kommt nur der Tetraeder infrage. Die quadratisch planare Struktur maximiert nicht die Abstände der Liganden zueinander wie der Tetraeder und kommt deswegen nur selten vor (bei Nebengruppenelementen, nicht Teil der Vorlesung).



Nota bene: Die Vorhersagen stimmen oft mit der Wirklichkeit überein und lassen sich mithilfe AIM Theory aus der gemessenen Elektronendichte verifizieren. Es gibt aber auch Moleküle, bei denen die Vorhersage nicht zutrifft.

3 VSEPR Modell

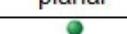
Number of Electron Dense Areas	Electron-Pair Geometry	Molecular Geometry				
		No Lone Pairs	1 lone Pair	2 lone Pairs	3 lone Pairs	4 lone Pairs
2	Linear	 Linear				
3	Trigonal planar	 Trigonal planar	 Bent			
4	Tetrahedral	 Tetrahedral	 Trigonal pyramidal	 Bent		
5	Trigonal bipyramidal	 Trigonal bipyramidal	 Sawhorse	 T-shaped	 Linear	
6	Octahedral	 Octahedral	 Square pyramidal	 Square planar	 T-shaped	 Linear

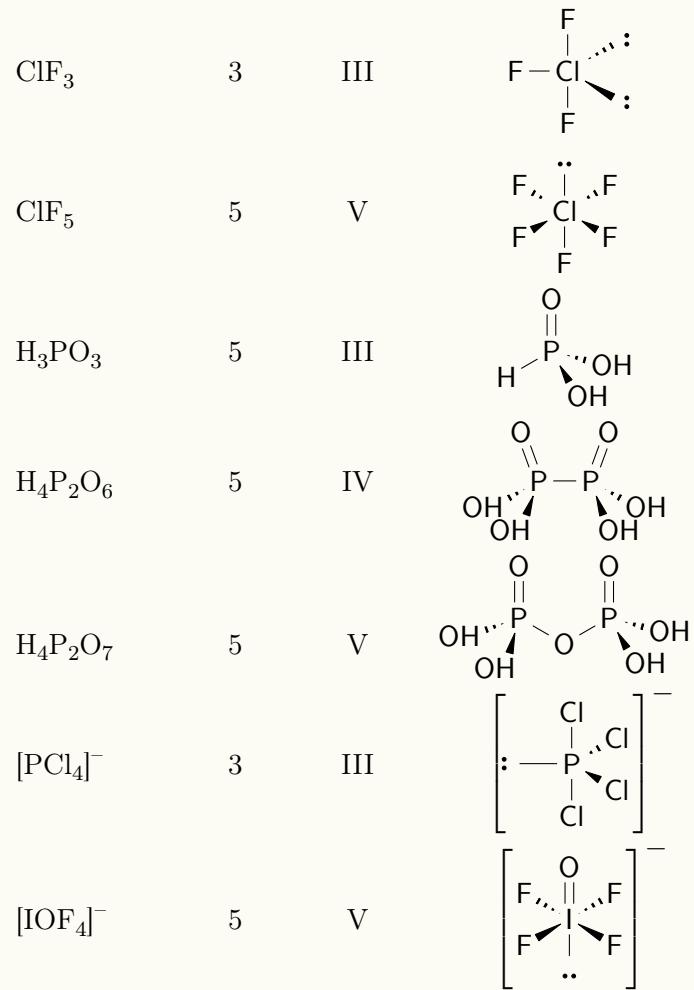
Abb. 3.1: Häufigste Geometrien im VSEPR Modell.

Beispiel 3.3: VSEPR

Geben Sie die formale Oxidationszahl und die Valenz am Zentralatom der folgenden Verbindungen und Ionen an. Bestimmen Sie die Struktur jeder Verbindung mit Hilfe des VSEPR-Modells.

Verbindung	Valenz	Ox.zahl	Struktur
AlCl ₃	3	III	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Al} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
COS	4	0	$\text{O}=\text{C}=\text{S}$

3 VSEPR Modell



Prüfungsaufgabe 3.1

Geben Sie die formale Oxidationszahl und die Valenz am Zentralatom der folgenden Verbindungen und Ionen an. Bestimmen Sie die Struktur jeder Verbindung mit Hilfe des VSEPR-Modells.

Al_2Cl_6 , SnCl_2 , SnCl_4^{2-} , SnCl_6^{2-} , *cis*- N_2H_2 , P_2F_4 , SF_5^- , ClOF_5 , $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, SCl_2 , SCl_4 , S_2F_{10} , SO_2Cl_2 , SF_3^+ , SF_5^- , H_6TeO_6 , ClOF_5 , IF_6^+ , IF_6^- , ICl_2^- , XeO_3F_2

Lösung auf Seite 72.

4 Symmetrieelemente und Punktgruppen

Dieses Thema überlappt sehr mit ACOCI und späteren Vorlesungen. Die richtige und vollständige Bestimmung der Molekülsymmetrieelemente sind essentiell für die Prüfung und auch für die kommenden Fächer.

4.1 Symmetrieelemente

Es gibt folgende Symmetrieelemente:

- Identität E
- Spiegelung an einer Spiegelebene σ
- Drehung um eine Drehachse C_n
- Inversion an einem Inversionszentrum i
- Drehspiegelung an einer Drehspiegelachse S_n

Identität Drehung um 360° um eine beliebige Achse. Das Symmetrieelement E ist in jedem Objekt vorhanden.

Drehung Diese Operation wird in Bezug auf eine Achse ausgeführt und wird durch das Symmetrieelement C_n gekennzeichnet. n bezeichnet die Ordnung der Drehung um $2\pi/n$ bzw. $360^\circ/n$. Eine C_2 -Achse ist also eine Drehung um 180° , eine C_3 -Achse eine Drehung um 120° . Lineare Moleküle besitzen eine unendliche Drehachse, C_∞ . C_1 und E sind das selbe.

Beispiele: Ethan (C_2), Wasser (C_2), Ammoniak (C_3), Benzol (C_6), CO (C_∞)

Spiegelung Diese Operation wird in Bezug auf eine Spiegelebene ausgeführt und wird durch das Symmetrieelement σ gekennzeichnet. Wenn die Spiegelebene die höchste Drehachse erhält, bekommt sie das Subskript v , ist sie hingegen orthogonal dazu, bekommt sie das Subskript h . Gibt es mehrere Spiegelebenen die durch die höchstzählige Drehachse gehen, bekommt die nächste ein Apostroph.

Beispiele: Wasser(σ_v), Ethen (σ_v, σ_h)

4 Symmetrieelemente und Punktgruppen

Inversion Diese Operation wird in Bezug auf einen Punkt im Zentrum des Objekts (Moleküls) ausgeführt und ist durch das Symmetrieelement i gekennzeichnet.

Beispiele: CO_2 , Benzol

Drehspiegelung Diese Operation wird in Bezug auf eine Drehachse C_n gefolgt von einer Spiegelung in Bezug auf eine Ebene senkrecht zu dieser Achse ausgeführt und ist durch das Symmetrieelement S_n gekennzeichnet. Eine S_2 Drehspiegelung ist demnach eine Drehung um 180° , gefolgt von einer Spiegelung senkrecht zur Achse, d.h. $\sigma = S_1$ und $i = S_2$.

Beispiel: (*E*)-1,2-Dichlorethen

4.2 Identifikation der Symmetrieelemente

Ein Molekül besitzt in der Regel mehr als ein Symmetrieelement. Es ist wichtig, alle zu finden, um das Molekül richtig beschreiben und es einer Punktgruppe zuordnen zu können. Die Identität E ist auch stets anzugeben. Wenn ein Molekül mehrere Resonanzstrukturen besitzt, werden diese sozusagen überlagert oder das Mittel genommen, da es sich ja nur um Grenzstrukturen handelt.

Schaut am besten systematisch nach den verschiedenen Elementen, damit ihr keines überseht. Am leichtesten lassen sich Drehachsen und Spiegelebenen finden. Ein planares Molekül hat stets eine σ_h zum Beispiel.

Punktgruppen müsst ihr für diesen Kurs nicht bestimmen können. Da es aber in anderen Kursen (vor allem OC) voneinander ist, findet ihr ein Schema (im Anhang B) zur Bestimmung. Falls ihr die Punktgruppe bereits wisst, könnt ihr im Umkehrschluss auch die komplette Liste von Symmetrieelementen aus sogenannten Charaktertafeln herauslesen. Das müsst ihr in diesem Fach aber noch nicht können.

Chiralität Ein Molekül ist chiral wenn es nicht mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann. Das ist das gleiche wie die Aussage, dass ein Molekül achiral ist, wenn es eine S_n Achse enthält. Das schliesst also auch Spiegelebenen und Punktsymmetrien mit ein.

Beispiel 4.1: Symmetrieelemente

H_2O : E, C_2 , 2 σ_v (C_{2v})
 NH_3 : E, C_3 , 3 σ_v (C_{3v})

4 Symmetrieelemente und Punktgruppen

H_2O_2 : E, C_2 (C_2)

CO_3^{2-} : E, 2 C_3 , 3 C_2 , σ_h , 2 S_3 , 3 σ_v (D_{3h})

SF_6^a : E, 8 C_3 , 6 C_2 , 6 C_4 , 3 C_2 , i, 6 S_4 , 8 S_6 , 3 σ_h , 6 σ_v (O_h)

HCl : E, C_∞ , $\infty \sigma_v$ ($\text{C}_\infty v$)

^aIhr müsst sicher nicht alle Elemente in so einer hohen Punktgruppe finden. Das Beispiel ist nur zur Illustration und zum Üben gedacht.

Prüfungsaufgabe 4.1

W2012

Formulieren Sie drei mesomere Grenzstrukturen für das Nitrat-Ion NO_3^- . Welche Symmetrieelemente besitzt das Nitrat?

Lösung auf Seite 75.

Prüfungsaufgabe 4.2

S2010

Welche (a) gemeinsamen und (b) unterschiedlichen Symmetrieelemente besitzen die Moleküle BF_3 und PF_3 ? Geben Sie jeweils auch die Anzahl der einzelnen Symmetrieelemente an.

Lösung auf Seite 75.

Prüfungsaufgabe 4.3

Welche der folgenden Verbindungen besitzen ein Inversionszentrum?

a) BF_3

d) PF_5

g) $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$

b) SiF_4

e) $[\text{XeF}_5]^-$

c) XeF_4

f) SF_6

h) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

Lösung auf Seite 75.

Prüfungsaufgabe 4.4

W2016

Geben Sie für folgende Verbindungen die Symmetrieelemente (Art *und* Anzahl) an. Vervollständigen Sie dazu die folgende Tabelle. Sollte ein Symmetrieelement nicht auftreten, so schreiben Sie bitte «keine» in die Spalte.

5 MO Diagramme

Drehachsen C_n	Spiegelebenen σ_h , σ_v	Drehspiegelachsen S_n	Weitere Symmetrieelemente
BBr_3			
NH_3			
NH_2Cl			
C_6H_6			

Lösung auf Seite 75.

5 MO Diagramme

Molekülorbital (MO) Diagramme sind eine vereinfachte Darstellung über die Bindungsverhältnisse zwischen zwei Atomen, aber dennoch qualitativ richtig genug, um wichtige Schlüsse daraus ableiten zu können.

Wir benutzen stets die LCAO-Methode, um die Molekülorbitale (MOs) aus den Atomorbitalen (AOs) zu entwickeln. Dies bedeutet die Gesamtwellenfunktion wird aus einer Linearkombination aller beteiligten Atomorbitale gebildet. Weil das Verfahren schnell zu kompliziert wird, beschränken wir uns in dieser Vorlesung nur auf zweiatomige Moleküle und dazu auf qualitative Aussagen.

Je zwei Orbitale können in Phase (gleiches Vorzeichen) oder ausser Phase (verkehrtes Vorzeichen) kombiniert werden (siehe Abb. 5.1). Jedes Atom verfügt über Orbitale sehr unterschiedlicher Energie und Symmetrie (Form). Deshalb sind die Möglichkeiten zur Kombination von AOs zu MOs durch zwei Bedingungen eingeschränkt:

1. Die Energien der zu kombinierenden AOs dürfen sich nicht allzu stark unterscheiden.
2. Die AOs müssen bezüglich der Kernverbindungsachse von gleicher Symmetrie sein

Wichtig ist, dass aus N AOs immer N MOs herauskommen müssen. Das heisst also in der Mitte müssen so viele Orbitale sein, wie auf den beiden Seiten zusammen.

5.1 Zweiatomige Moleküle

Bei den MOs von zweiatomigen Molekülen gibt es zwei Unterscheidungen: homonuklear und heteronuklear. In heteronuklearen Molekülen sind die Energien der jeweiligen Orbitale unterschiedlich. Generell gilt: Je höher die EN, desto energetisch tiefer sind alle Orbitale gelegen.

5 MO Diagramme

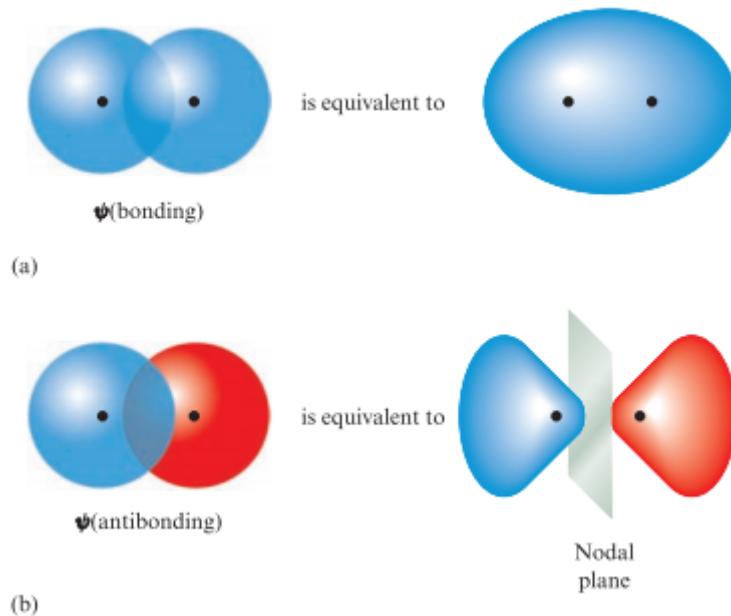


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der (a) bindenden und (b) antibindenden Kombinationen zweier Atomorbitale.

Ein einfaches MO Schema ausgehend von zwei AOs ist in Abb. 5.2 gezeigt. Es gibt eine bindende und eine antibindende Kombination der beiden Orbitale. Liegen zwei Orbitale, die wechselwirken nicht auf dem gleichen Energieniveau, ist die Aufspaltung geringer (siehe zweiter Fall). Wenn zwei Orbitale also energetisch nah beieinander liegen, wechselwirken sie stark und die entstandene Bindung ist sehr kovalent.

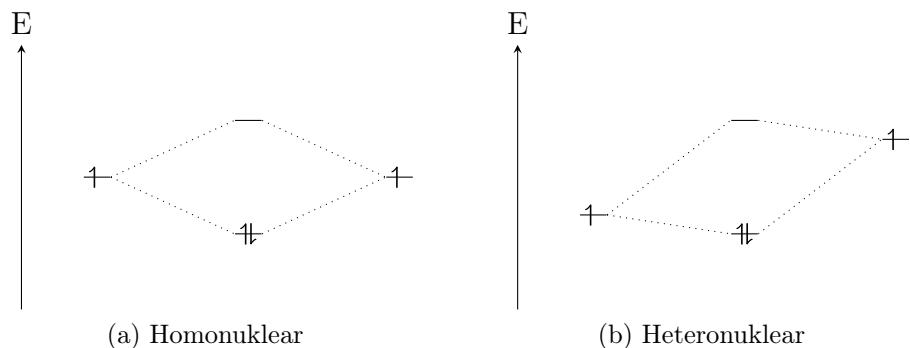


Abb. 5.2: Qualitative MO-Diagramme zwischen zwei Atomorbitalen.

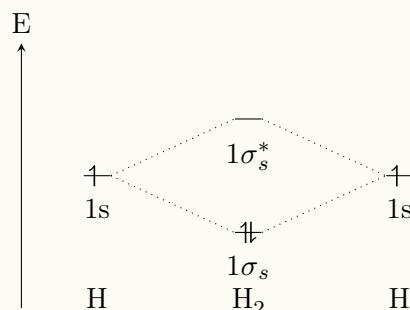
5.2 Homonukleare zweiatomige Moleküle

Das Vorgehen zur Konstruktion eines MO Schemas sieht folgendermassen aus: Die AOs der beiden Atome werden energetisch angeordnet und nach ihren Quantenzahlen benannt. Bei C haben wir zum Beispiel ein 1s, ein 2s und drei 2p Orbitale. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie können s Orbitale nur mit s-Orbitalen und p-Orbitale nur mit p-Orbitalen wechselwirken¹.

Die entstandenen MOs werden auch wieder nach verschiedenen Kriterien klassifiziert. Haben sie keine *Knotenflächen*, die die Kernverbindungsline einschliessen, heissen sie σ -, sonst sind es π -MOs (eine Knotenebene). Typischerweise entstehen aus s- und p_x ² Orbitalen σ -Orbitale und aus p_y - und p_z -Orbitalen π -Orbitale. Das folgende gilt nur für homoatomare Moleküle: Ist ein MO *punktsymmetrisch* zum Zentrum der Bindung bekommt es das Subskript *g* (gerade), sonst *u* (ungerade). Ein σ Orbital aus einem 1s Orbital ist *g*, ein π_x Orbital ist hingegen *u*. Bei den antibindenden Kombinationen dreht es sich um. Nummeriert wird dann nach Anzahl der Symmetrieart (σ , π) in energetischer Reihenfolge. Die antibindenden Kombinationen werden mit einem Stern bezeichnet.

Beispiel 5.1: Wasserstoff

Das einfachste Beispiel ist Wasserstoff.



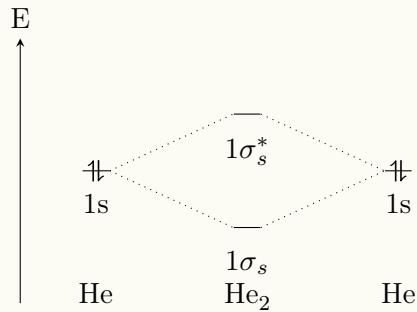
Aus den zwei einfach besetzten AOs entstehen zwei MOs, von denen nur die bindende Kombination besetzt wird. Die Gesamtenergie sinkt und das Molekül H₂ ist stabil.

¹Genauer gesagt muss man zwischen dem p-Orbital, das auf der Bindungssachse liegt und den orthogonal dazu unterscheiden. Erstere verhalten sich wie s-Orbitale.

²Oft wird die z-Richtung in Richtung der Bindungssachse definiert. In diesem Skript habe ich die x-Achse gewählt. So lange man konsistent ist, spielt es keine Rolle.

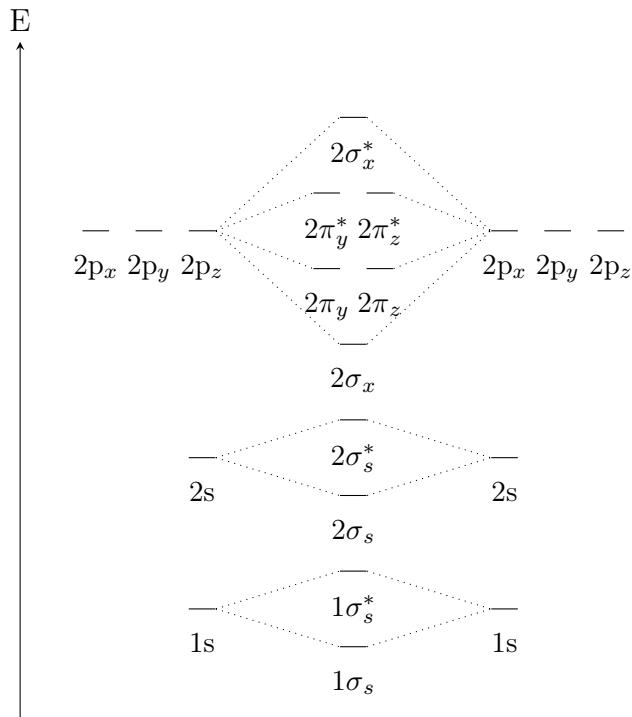
5 MO Diagramme

Beispiel 5.2: Helium



Im Fall von Helium gibt es keinen Energiegewinn, da auch das σ^* Orbital besetzt ist.

Ein vollständiges MO Diagramm für zwei Atome in der zweiten Periode sieht generell folgendermassen aus:



Bei den homonuklearen A_2 Molekülen in der zweiten Periode muss man zwei Kategorien unterscheiden (siehe Abb. 5.3). Zum einen gibt es O_2 und F_2 , deren Orbitale in der normalen Reihenfolge liegen. Dagegen bilden B_2 , C_2 und N_2 eine Ausnahme. Das σ -Orbital aus den 2p AOs kommt energetisch über den π -Orbitalen der 2p AOs zu liegen. Grund hierfür ist das die konstruierten MOs auch wieder miteinander wechselwirken

5 MO Diagramme

können und so energetisch angehoben oder abgesenkt werden. So wechselwirken die σ -Orbitale, die aus den 2s und 2p_x entstanden sind am Anfang der Periode stark miteinander, weil energetisch nah, und immer weniger Richtung Ende der Periode.

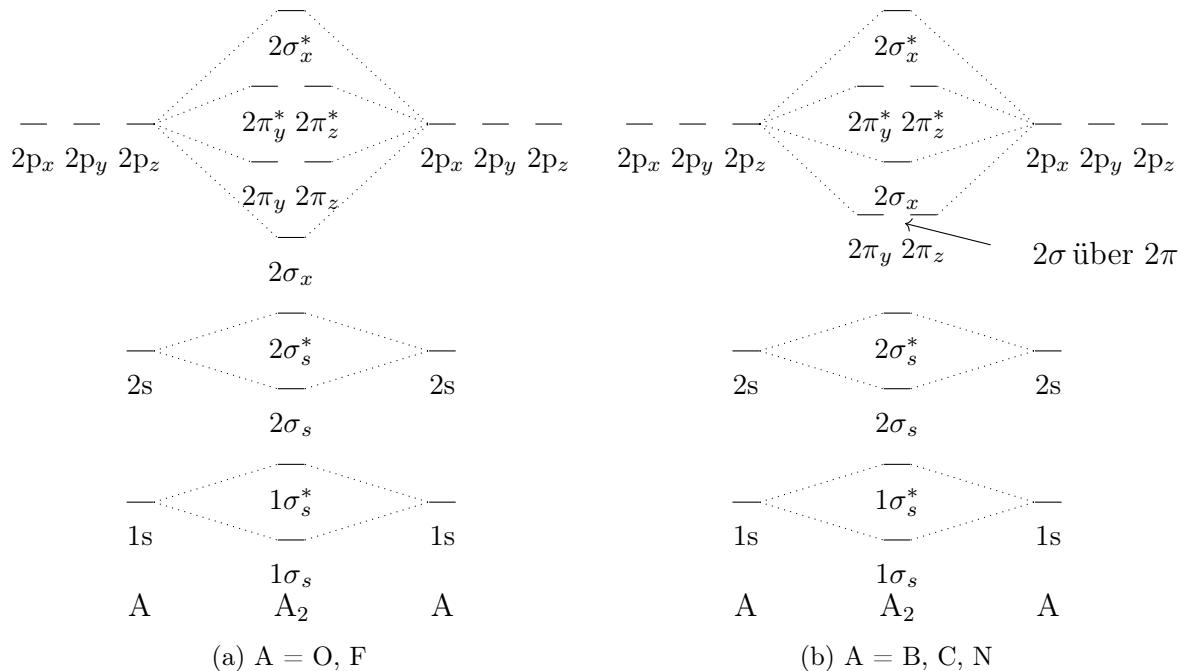
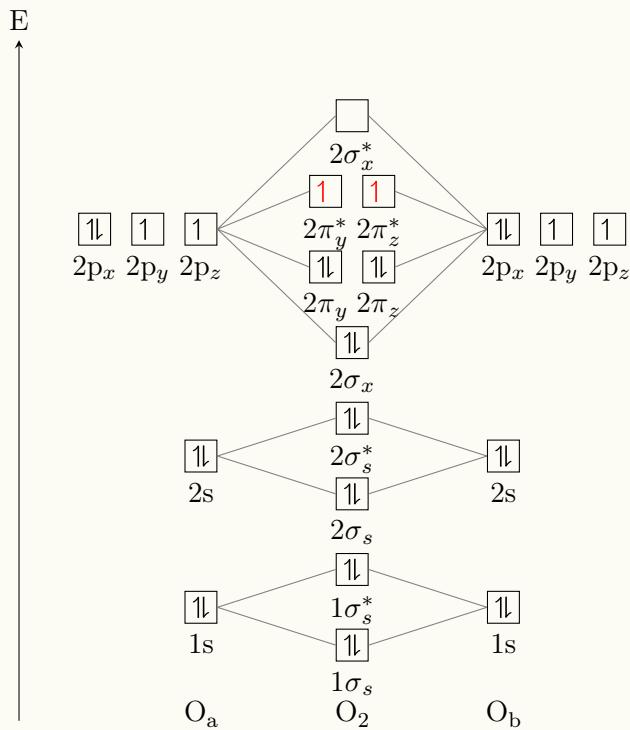


Abb. 5.3: Qualitative MO-Diagramme für A₂ Moleküle in der zweiten Periode.

5 MO Diagramme

Beispiel 5.3: Sauerstoff

Ein beliebtes Beispiel ist Sauerstoff. Wichtig ist, dass aufgrund der Spinmaximierung nach den Hundschen Regeln Sauerstoff im Grundzustand ein Triplet besitzt. Das Molekül ist streng genommen ein paramagnetisches Diradikal.



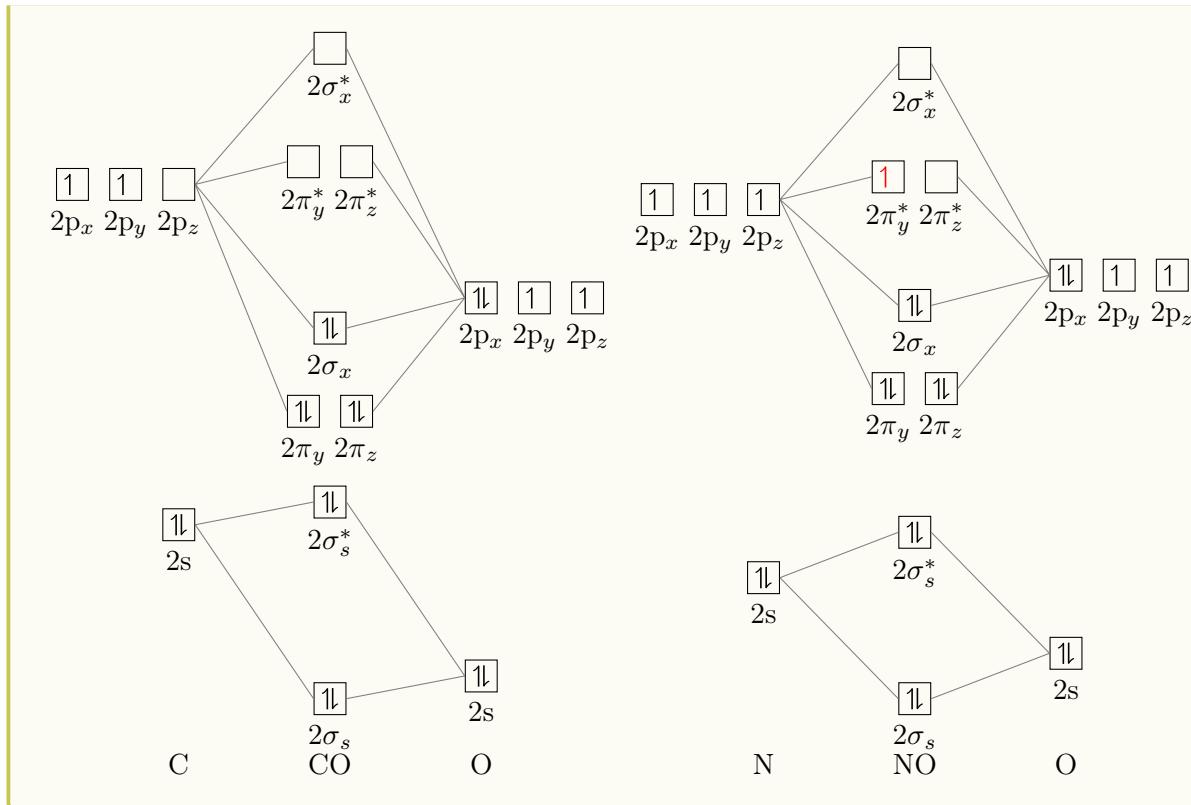
5.3 Heteronukleare zweiatomige Moleküle

Da die beiden Atome unterschiedliche Elektronegativitäten haben, sind die MOs alle etwas verschoben. Je grösser der energetische Abstand zwischen den beiden AOs wird, desto kleiner wird auch die Aufspaltung der beiden MOs.

Beispiel 5.4: CO und NO

Die Elektronegativität nimmt von C nach N nach O zu. Deswegen müssen alle AOs von O tiefer als die des Partners gezeichnet werden. In CO ist der Energieabstand der AOs etwas grösser als bei NO. Deswegen kommt es zu einer kleineren Aufspaltung. Weiterhin kommen die 2π -Orbitale in CO unter den 2σ -Orbital zu liegen, bei NO allerdings nicht. Beachtet auch, dass NO ein Radikal ist.

5 MO Diagramme



Eine gute Erklärung mit Beispielen findet ihr auf der Seite von [Chemgapedia](#) und bei der UC Davis (<http://chemwiki.ucdavis.edu>).

5.4 Bindungsordnung

Die Bindungsordnung beschreibt wie viele effektive Bindungen zwischen zwei Atomen bestehen. Die Zahl lässt sich aus einem MO ableiten. Ganz geschlossene Schalen müssen dabei nicht berücksichtigt werden (z. B. 1s und 2s Schalen in CO).

$$\text{BO} = \frac{1}{2} (\# \text{Bindende VE} - \# \text{Antibindende VE})$$

Beispiel 5.5: Bindungsordnung

$${}^3\Sigma\text{-O}_2: \frac{1}{2} (6 - 2) = 2 \rightarrow \text{Doppelbindung}$$

$$\text{NO: } \frac{1}{2} (6 - 1) = 2.5 \rightarrow \text{Anderthalbfachbindung (Mesomerie)}$$

5.5 Multiplizität

Wird auch auch als Spinzustand, $2S + 1$, S und Magnetismus bezeichnet. Diese Grösse beschreibt die Anzahl ungepaarter Elektronen in einem Molekül und den daraus resultierende Verhalten im Magnetfeld. Der Spinzustand \mathbf{S} wird durch die Formel $2S + 1$ bestimmt. Dabei ist S die Summe der Spins der ungepaarten Elektronen. Dabei spielt keine Rolle, ob das ungepaarte Elektron «spin-up» oder «spin-down» ist. Im Normalfall haben Moleküle keine ungepaarten Elektronen, sind also Singulets.

# unges. e ⁻	2S+1	Bezeichnung	Magnetische Eigenschaft
0	1	Singulett	Diamagnetisch
1	2	Dublett	Paramagnetisch
2	3	Triplet	Paramagnetisch

Tabelle 5.1: Mögliche Werte für Spinzustände, Multiplizität und Magnetismus.

Prüfungsaufgabe 5.1
S2012

Ordnen Sie die Spezies O_2 , O_2^- , O_2^{2-} und O_2^+ nach steigender Bindungsordnung (bzw. O-O Bindungsstärke). Beginnen Sie mit der niedrigsten Bindungsordnung. Geben Sie für jede Spezies den Spinzustand an.

Lösung auf Seite 75.
Prüfungsaufgabe 5.2
W2011

- Zeichnen Sie das MO-Schema von Stickstoffmonoxid und bestimmen Sie die Bindungsordnung des Moleküls.
- Bestimmen Sie die Bindungsordnung von NO^+ und NO^-
- Wie ändert sich die Bindungslänge in der Folge $NO^+ NO NO^-$? Setzen Sie ein $>$ oder $<$ zwischen die Spezies.
- Beschreiben Sie die magnetischen Eigenschaften jedes Teilchens.
- Mit welchen neutralen homonuklearen zweiatomigen Molekülen sind NO^+ bzw. NO^- isoelektronisch?

Lösung auf Seite 76.

5 MO Diagramme

Prüfungsaufgabe 5.3

W2014

Betrachten Sie die Bindungsverhältnisse in den zweiatomigen Molekülen B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 mithilfe der MO-Theorie. Vervollständigen Sie dazu die folgende Tabelle. (MO-Schema muss nicht gezeichnet werden.)

Bindungs- ordnung	# un gep. e^-	Gesamt- spin S	Multiplizität $2S + 1$	Bezeichnung	Magnetismus
B_2					
C_2					
N_2					
O_2					
F_2					

Lösung auf Seite 76.

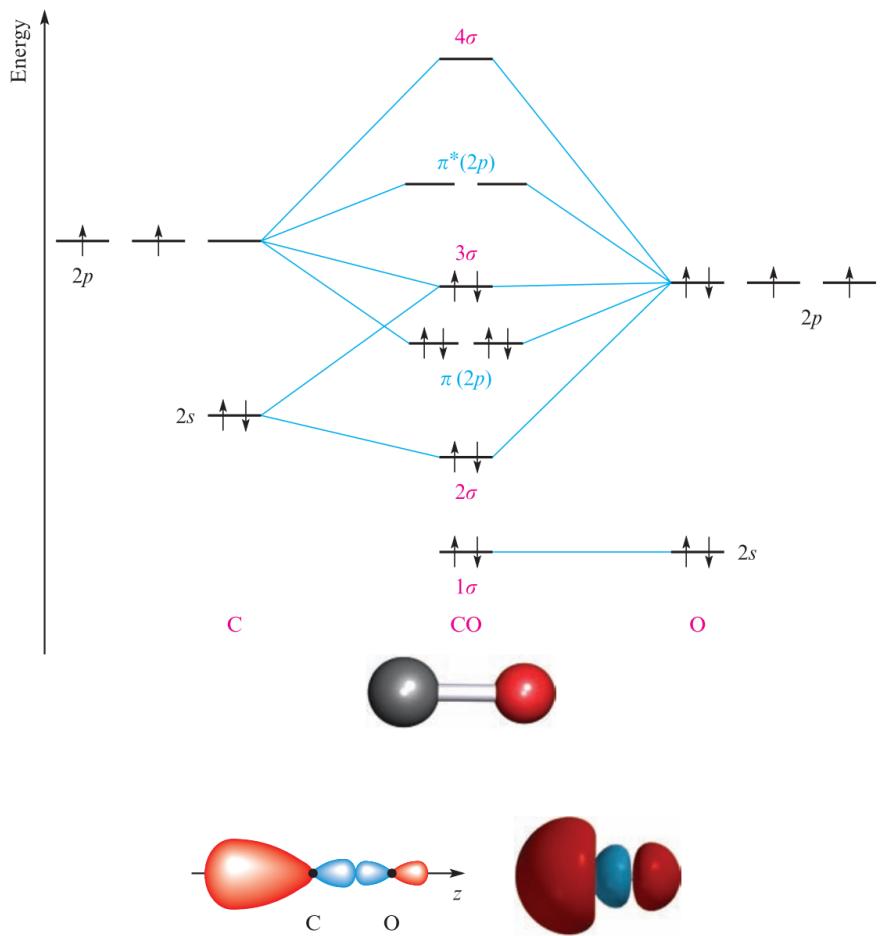
5.6 Fragmentorbitale

Fragmentorbitale werden hier nicht behandelt. Grützmachers Erklärungen tragen nicht gerade sehr zum Verständnis bei und Prof. Mezzetti erklärt das im 3. Semester deutlich ausgedehnter und verständlicher. Auch kam dieses Thema noch nie in Prüfungen vor.

5 MO Diagramme

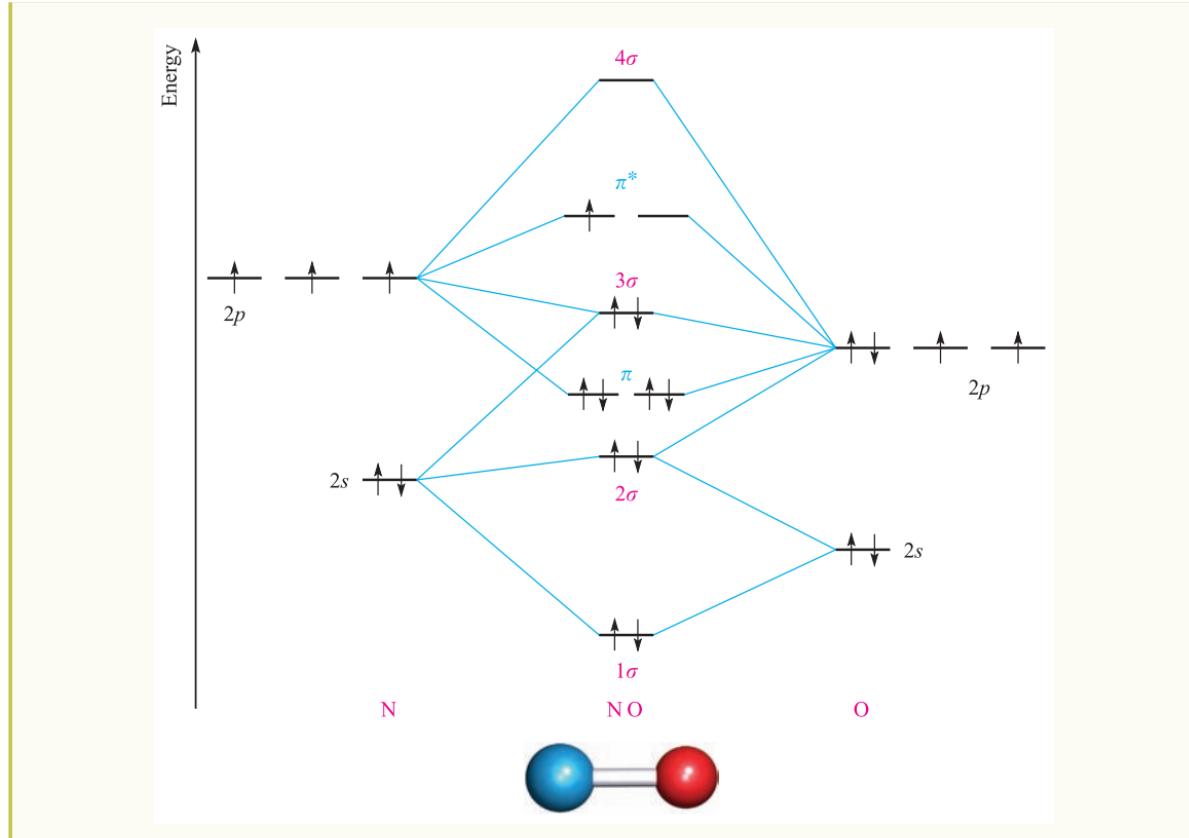
Beispiel 5.6: CO und NO genauer angeschaut

Vorhin haben wir das MO-Schema von CO aufgrund unserer empirischen Regeln aufgestellt. Es gibt die wichtigsten Merkmale wie die Dreifachbindung und den Diamagnetismus wieder, aber entspricht trotzdem nicht ganz der Wahrheit. In Wirklichkeit mischen die Molekülorbitale nochmals untereinander, da sie energetisch nahe beieinander liegen. Ein präziseres Schema von CO sähe demnach so aus:



Unter dem MO Schema findet ihr eine Darstellung des HOMOs, also des höchsten besetzten MOs. Wie ihr seht, ist die Elektronendichte am C am höchsten, was auch die Reaktivität des Moleküls erklärt. Mehr zu dem Thema findet ihr im Housecroft (Kapitel 5). Das gleiche gilt übrigens auch für NO:

6 Kristallpackungen



In der Prüfung werden sowohl die genaue Lösung als auch die vereinfachte Variante oben akzeptiert, solange die resultierenden Größen wie Bindungsordnung eingehalten werden.

6 Kristallpackungen

Dieses Thema widmet sich der Struktur von Metallen und Salzen im festen Zustand. Als erstes besprechen wir Anordnungen, die für Metalle typisch sind, gefolgt von Ionengittern.

6.1 Dichteste Kugelpackungen

Es gibt zwei Arten Atome, oder ganz allgemein, Kugeln möglichst dicht zu packen: In der kubisch dichten Packung (kdP) und in der hexagonal dichten Packung (hdP). In beiden Strukturen ist jede Kugel von 12 weiteren umgeben. In der kdP haben wir drei alternierende Schichten (ABCA), in der hdP nur zwei (ABAB). Beide Packungen sind in Abb. 6.1 gezeigt.

6 Kristallpackungen

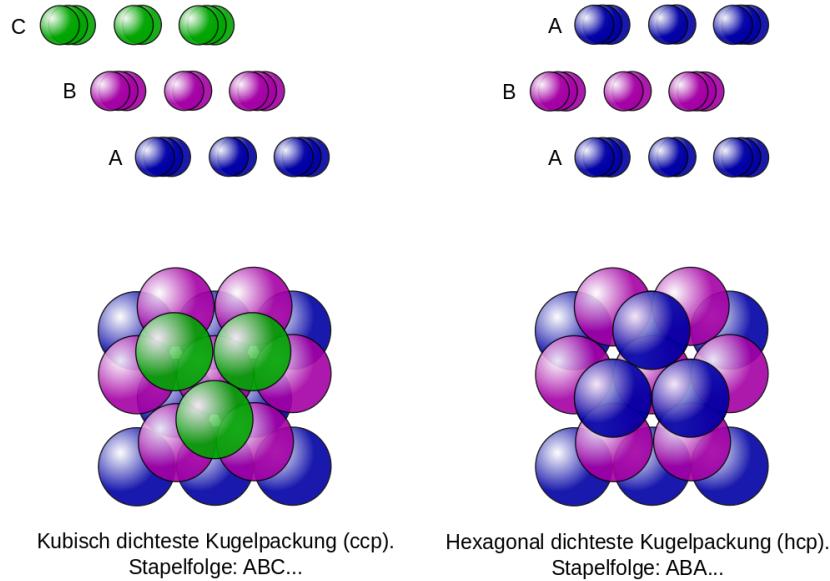


Abb. 6.1: Die beiden Arten der dichteste Kugelpackung.

6.2 Kubisch zentrierte Gitter

Wenn wir uns auf kubische Gitter beschränken gibt es drei Unterarten: Das kubisch primitive (pcc, P), das kubisch raumzentrierte (bcc, I) und das kubisch flächenzentrierte (fcc, F). Ganz wichtig: Das kubisch flächenzentrierte Gitter ist identisch mit der kubisch dichtesten Packung. Alles wichtige ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Zum Zählen der Kugeln in einer Elementarzelle: Manche Kugeln liegen auf Kanten und Ecken, was bedeutet, dass sie ein Teil mehrerer anschliessender Zellen sind. Deswegen zählen Kugeln auf einer Fläche nur $\frac{1}{2}$, auf einer Kante $\frac{1}{4}$ und auf einer Ecke $\frac{1}{8}$ zur Elementarzelle.

Prüfungsaufgabe 6.1

Geben Sie die Koordinationszahl einer Kugel in folgenden Anordnungen an:

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| a) kdp | d) kubisch-flächenzentriert |
| b) hdp | |
| c) kubisch-raumzentriert | e) kubisch-primitiv |

Lösung auf Seite 76.

6 Kristallpackungen

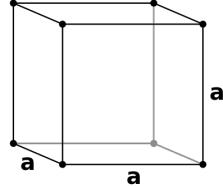
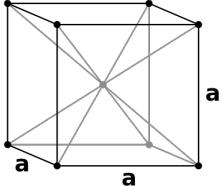
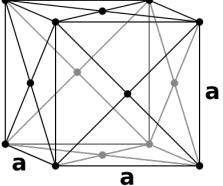
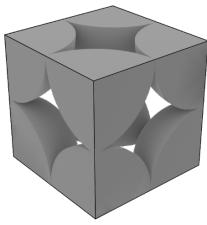
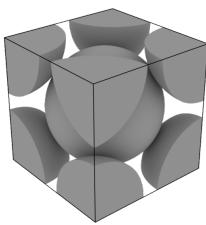
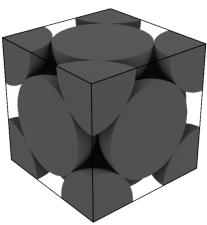
Gittertyp	kubisch primitiv (P)	kubisch innenzentriert (I)	kubisch flächenzentriert (F)
Gitter			
Raumfüllend			
Koordinationszahl	6	8	12
Anzahl Kugeln	1	2	4

Tabelle 6.1: Wichtige Merkmale der drei kubischen Gitter zusammengefasst.

6.2.1 Tetraederlücken und Oktaederlücken

Beziehen sich stets auf das kubisch flächenzentrierte Gitter. Selbst in der dichtesten Packung ist noch «Platz», für einige weitere Kugeln. Diese Lücken befinden sich entweder in der Mitte der Kugel und auf der Kantenmitte (Oktaederlücke) oder innerhalb der Elementarzelle (Tetraederlücke). Sowohl die kdP, als auch die hdP enthalten n Oktaederlücken und $2n$ Tetraederlücken.

Diese Lücken werden bevorzugt von anderen Atomsorten besetzt, da nur entsprechend kleinere Kugeln die Plätze ausfüllen können ohne die Packungsdichte stark zu vermindern. Viele Strukturen von anorganischen Verbindungen lassen sich aus dichtesten Kugelpackungen ableiten, in denen die Tetraeder- und Oktaederlücken teilweise oder ganz besetzt sind. Auch Legierungen lassen sich so erklären.

6 Kristallpackungen

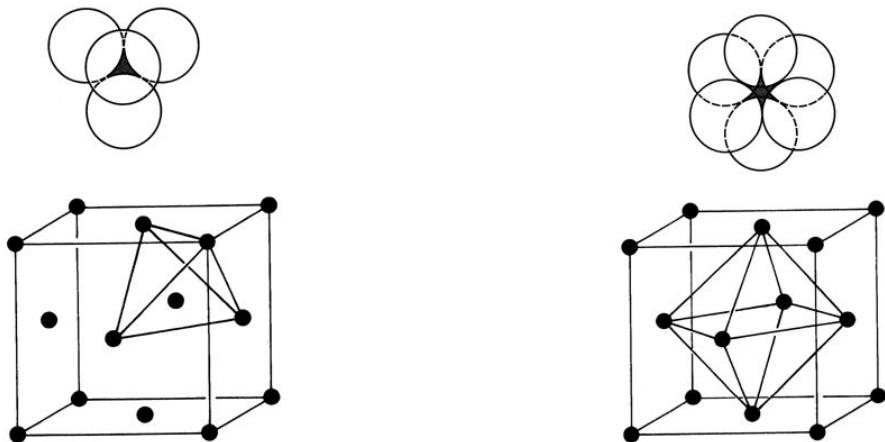


Abb. 6.2: Tetraeder- und Oktaederlücken in der dichtesten Packung. Diese Zwischengitterplätze zwischen den besetzten Gitterplätzen können durch weitere Atome ausgefüllt werden.

Prüfungsaufgabe 6.2

S2013

Die folgende Abbildung zeigt Metallgitter mit verschiedenen Kugelpackungen. A, B und C sind Elementarzellen. D stellt einen grösseren charakteristischen Gitterausschnitt dar.

- a) Ergänzen Sie folgende Tabelle:

Gittertyp	Koordinationszahl	# Kugeln in EZ	Dichteste Packung?
	12	4	Ja
	6	1	Nein
	12	4	Ja
	8	2	Nein

*) Bei D ist die Anzahl der Kugeln im abgebildeten Gitterausschnitt gesucht.

- b) Nickel bildet ein Gitter des Typs C. Wie viele Oktaeder- und Tetraederlücken enthält ein Gitter aus n Nickelatomen?

6 Kristallpackungen

- c) Der Atomradius eines Nickelatoms beträgt 125 pm. Berechnen Sie die Gitterkonstante a_0 (Kantenlänge der Elementarzelle des Nickels).

Lösung auf Seite 76.

6.2.2 Berechnungen der Packungsdichten

Um die Raumerfüllung P zu bestimmen, gehen wir wie folgt vor (alle Kugeln sind in ihrer Dimension identisch): Zunächst werden die Anzahl Kugeln in der Zelle bestimmt.

Kubisch raumzentriert

$$N = 1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = 2$$

Kubisch flächenzentriert

$$N = 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$$

Um P zu erhalten, muss das Volumen der Kugeln durch das der Zelle geteilt werden. Die Kantenlänge der kubischen Zellen beträgt a , das Volumen beider Zellen ist also $V_Z = a^3$.

$$P = \frac{N \cdot V_K}{V_Z} = \frac{N \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot (r_{\text{Kugel}})^3}{a^3}$$

Im Falle der raumzentrierten Struktur beträgt der Kugelradius genau $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonalen, im Falle der flächenzentrierten Struktur genau $\frac{1}{4}$ der Flächendiagonalen.

Raumdiagonale

$$d_R = \sqrt{a^2 + a^2 + a^2} = a\sqrt{3}$$

$$r_{\text{Kugel}} = \frac{d_R}{4} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Flächendiagonale

$$d_F = \sqrt{a^2 + a^2} = a\sqrt{2}$$

$$r_{\text{Kugel}} = \frac{d_F}{4} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Damit ergeben sich folgende Raumerfüllungen:

Kubisch raumzentriert

$$\begin{aligned} P &= \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot (r_{\text{Kugel}})^3}{a^3} \\ &= \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 0.68 \end{aligned}$$

Kubisch flächenzentriert

$$\begin{aligned} P &= \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot (r_{\text{Kugel}})^3}{a^3} \\ &= \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \approx 0.74 \end{aligned}$$

6 Kristallpackungen

6.3 Ionengitter

Die Gitterstrukturen vieler Salze leitet sich von den oben besprochenen kubischen Strukturen ab und tragen den Namen einer Verbindung ihres Typs.

Binäre Salze kristallisieren oft in einer der folgenden Strukturen:

Struktur	Stöchiometrie	Zugrundeliegende Struktur	Koordinationszahl	Beispiele
Caesiumchlorid-Gitter	A^+B^-	Kub. primit.	8	$CsCl$, NH_4Cl , $TlCl$
Natriumchlorid-Gitter	A^+B^-	Kub. fl. zentr.	6	$NaCl$, TiO , FeO , $AgCl$
Zinkblende-Gitter (Sphalerit)	$A^{2+}B^{2-}$	Kub. fl. zentr.	4	ZnS , SiC
Wurtzit-Gitter	$A^{2+}B^{2-}$	Hexagonal d.P.	4	ZnS , SiC , BeO , ZnO
Fluorit-Gitter	$A^{2+}(B^-)_2$	Kub. fl. zentr.	$A^{2+}: 4$ $B^-: 8$	CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , CdF_2
Antifluorit-Gitter	$(A^+)_2B^{2-}$	Kub. fl. zentr.	$A^+: 8$ $B^{2-}: 4$	Li_2O , Na_2S
Rutil-Gitter	$A^{2+}(B^-)_2$	Tetragonal	$A^{2+}: 6$ $B^-: 3$	TiO_2 , MnO_2 , PbO_2 , SnO_2
Christobalit-Gitter	$A^{2+}(B^-)_2$	Kubisch (Diamant)	$A^{2+}: 4$ $B^-: 2$	SiO_2 , BeF_2 , H_2O (Eis)

Prüfungsaufgabe 6.3

W2014

Die Struktur von Calciumfluorid bzw. Zinkblende kann man folgendermassen beschreiben:
Die Metallatome bilden jeweils eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle. Die Anionen befinden sich in Tetraederlücken der Zelle.

- a) Wie viele Tetraederlücken enthalten kubisch-flächenzentrierte Elementarzellen?
- b) Wie viele Tetraederlücken sind im CaF_2 - bzw. im ZnS -Gitter mit Anionen besetzt?
- c) Ergänzen Sie dazu die folgende Tabelle.

6 Kristallpackungen

# Atome in der EZ		K.Z. der Ionen	
Kation	Anion	Kation	Anion
ZnS-Gitter			
CaF ₂ -Gitter			

Lösung auf Seite 77.

6.3.1 Ionenradienverhältnis

Wenn die Ionenradien von Kation und Anion in einem Ionenkristall gegeben sind, kann die Struktur vorhergesagt werden. Dazu bildet den Quotienten r_{M^+}/r_{A^-} und macht eine Fallunterscheidung.

$$\text{Strukturtyp: } \begin{cases} r_{M^+}/r_{A^-} > 0.732 & \text{CsCl-Typ} \\ 0.732 > r_{M^+}/r_{A^-} > 0.414 & \text{NaCl-Typ} \\ 0.414 > r_{M^+}/r_{A^-} > 0.225 & \text{ZnS-Typ} \end{cases}$$

Die Vorhersage über das Radienverhältnis versagt, wenn erhebliche kovalente Bindungsanteile vorliegen. In diesem Fall wird häufig ein ZnS-(Sphalerit)-Gitter gefunden.

Prüfungsaufgabe 6.4

Welchen Gittertyp (Cäsiumchlorid-, Natriumchlorid- oder Sphalerit-Typ) erwarten Sie für folgende Verbindungen? Begründen Sie Ihre Meinung.

TlCl, CaS, NaI, AgI, CsI, SiC, LiBr

Gegeben sind folgende Ionenradien:

Tl ⁺	150 pm	Ca ²⁺	100 pm	Na ⁺	102 pm
Cs ⁺	167 pm	Li ⁺	76 pm	Cl ⁻	181 pm
Br ⁻	196 pm	I ⁻	220 pm	S ²⁻	184 pm

Lösung auf Seite 77.

6.4 Gitterenergie

Die Gitterenergie ist diejenige Energie, die frei wird, wenn sich die Bausteine eines Mols einer kristallinen Verbindung bei $T = 0\text{ K}$ aus unendlicher Entfernung auf den Gleichgewichtsabstand im Kristall nähern. Die Gitterenergie $U [\text{kJ mol}^{-1}]$ ist daher eine negative Grösse.

Die Gitterenergie setzt sich aus mehreren Energiebeiträgen zusammen: Coulomb-Energie, Dispersionsenergie, repulsive Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen benachbarter Atome und Nullpunktsenergie.

$$U = E_C + E_D + E_R + E_0 < 0$$

Ca. 90 % der Gitterenergie von Ionenkristallen besteht aus der Coulomb-Energie E_C . Zur Berechnung dieser benutzt folgende Formel:

$$E_C = -\frac{A \cdot N_A \cdot |z_{K^+}| \cdot |z_{A^-}| \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot d_0}$$

Wobei A die Madelung Konstante, eine Stoffkonstante, d_0 der Abstand der beiden Ionen und N_A die Avogadrozahl ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ist.

Beispiel 6.1: Gitterenergie von NaCl

Gegeben: $A = 1.74756$, $d_0 = 282 \text{ pm}$

$$E_C = -\frac{1.74756 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \cdot 1 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \cdot 282 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = -861 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Prüfungsaufgabe 6.5

S2012

MgCl_2 kristallisiert im CaF_2 -Gitter. Berechnen Sie den Coulomb-Anteil der Gitterenergie E_C für MgCl_2 mit

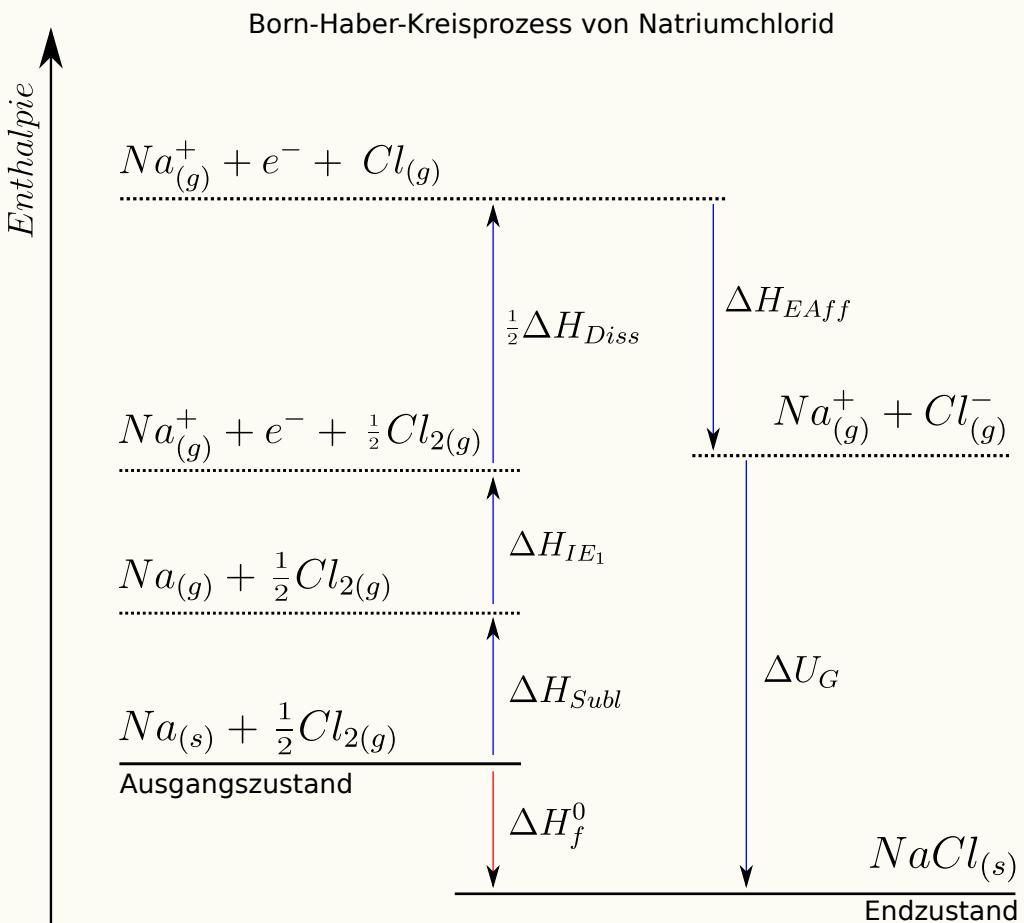
$$d_0 = 253 \text{ pm} \quad \epsilon_0 = 8.859 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad A = 2.519 .$$

Lösung auf Seite 78.

6.5 Born-Haber-Kreisprozesse

Born-Haber-Kreisprozesse erlauben eine thermodynamische Größe durch Kenntnis einiger anderer zu ermitteln. Sie eignen sich insbesondere, um die Existenz neuer Ionenverbindungen durch eine Abschätzung der Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ vorherzusagen. Zur Berechnung verwendet man tabellierte Atomisierungsenergien, Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten.

Beispiel 6.2: Born-Haber-Kreisprozess von NaCl



6 Kristallpackungen

Prüfungsaufgabe 6.6

W2015

- a) Berechnen Sie die Gitterenergie von CaF_2 mit Hilfe des Born-Haber-Kreisprozesses.

Calcium	Sublimationsenthalpie	$\Delta_{\text{sub}}H^\ominus = 201 \text{ kJ mol}^{-1}$
	1.Ionisierungsenthalpie	$\Delta_{\text{I}(1)}H^\ominus = 590 \text{ kJ mol}^{-1}$
	2.Ionisierungsenthalpie	$\Delta_{\text{I}(2)}H^\ominus = 1145 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fluor	$\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{ F(g)}$	$\Delta_{\text{dis}}H^\ominus = 158 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$\text{F(g)} \longrightarrow \text{F}^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{EA}}H^\ominus = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$
CaF_2	$\text{Ca(s)} + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaF}_2(\text{s})$	$\Delta_fH^\ominus = -1243 \text{ kJ mol}^{-1}$

- b) Für ein hypothetische Fluorid des einwertigen Calciums « CaF » kann man näherungsweise eine Gitterenergie von -795 kJ mol^{-1} und eine Bildungsenthalpie von $\Delta_bH^\ominus = 253 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnen. Warum ist die Verbindung trotzdem nicht stabil? (Hinweis: Überprüfen Sie zur Beantwortung der Frage, ob ein hypothetisches « CaF », gegenüber einer Disproportionierung in Ca und CaF_2 stabil ist.)
- c) Vergleichen Sie das CaF_2 -Gitter mit dem NaCl -Gitter und dem CsCl -Gitter. Ergänzen Sie dazu die folgende Tabelle.

# Atome in der Elementarzelle		K.Z. der Ionen im Kristall	
Kation	Anion	Kation	Anion
NaCl-Gitter			
CsCl-Gitter			
CaF_2 -Gitter			

Lösung auf Seite 78.

Prüfungsaufgabe 6.7

W2012

Berechnen Sie die Bindungsenthalpie für eine P-H-Bindung in PH_3 . Stellen Sie einen geeigneten thermodynamischen Kreisprozess nach dem Satz von Hess auf.

Tipp: Die P-H-Bindungsenthalpie lässt sich aus der Standard-Atomisierungsenthalpie von PH_3 $\Delta_aH^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g}))$ berechnen.

Gegeben sind die Atomisierungsenthalpien von Phosphor und Wasserstoff, sowie die Bildungsenthalpie Δ_fH^\ominus von PH_3 (g).

$$\Delta_aH^\ominus(\text{P, (g)}) = 315 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_aH^\ominus(\text{H, (g)}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_fH^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g})) = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

7 Wasserstoff und Elementwasserstoffverbindungen

Standard-Atomisierungsenthalpien der Elemente $\Delta_a H^\ominus$ werden für folgenden Prozess angegeben:
 $\frac{1}{n} E_n \longrightarrow E(g)$

Lösung auf Seite 78.

7 Wasserstoff und Elementwasserstoffverbindungen

Vorkommen und Darstellung: Wasserstoff kann auf verschiedene Weisen gewonnen werden:

- Reduktion von Protonen (Säure + unedles Metall)
- Protonierung von Hydriden (Alkalimetallhydrid + Base)
- Elektrochemisch (Elektrolyse von Wasser)

Reaktionsgleichungen zu den jeweiligen Prozessen sind im Anhang zu finden.

7.1 Proton oder Hydrid

Wasserstoff kann sich je nach EN des Bindungspartners als Proton (H^+) oder Hydrid (H^-) verhalten. Spätestens ab der vierten Gruppe verhält es sich protisch. Eine genauere Auflistung findet sich in Abb. 7.1.

Prüfungsaufgabe 7.1

Welche der folgenden Verbindungen sind Hydride, welche sind Wasserstoffsäuren?
LiH, HF, H_2S , MgH_2 , HCl, HI, H_2Se , LiAlH₄

Lösung auf Seite 79.

7 Wasserstoff und Elementwasserstoffverbindungen

Klassifizierung einiger Elementhydride						
I	II	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
LiH	BeH ₂	BH ₃ , B _n H _m	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI

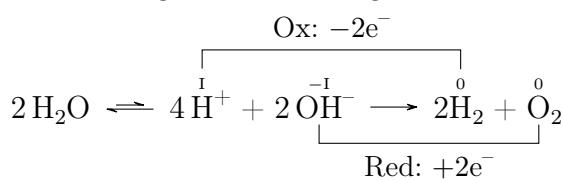


ionisch oligo/polymer molekular kovalent

Abb. 7.1: Klassifizierung einiger Elementwasserstoffverbindungen. Elektropositive Elemente bilden ionische oder polymere Hydride. Der Übergang salzartig → molekular erfolgt stufenweise und hängt von der Elektronegativität des Zentralatoms ab.

7.2 Wasser Elektrolyse

Unter einer Elektrolyse versteht man die Zersetzung bzw. Umsetzung eines Stoffes durch den elektrischen Strom. Es handelt sich dabei um eine erzwungene Reaktion im Gegensatz zu den umgekehrt freiwillig ablaufenden Reaktionen in galvanischen Elementen.



7.3 3-Zentren-2-Elektronen (3z-2e) Bindungen

3z-2e Bindungen treten oft bei Elektronenmangelverbindungen auf. Sie sind eine spezielle Form der kovalenten Bindung, die mit lediglich zwei Elektronen aus insgesamt drei Atombanden realisiert wird. Vertreter dieser Klasse sind Borane und Berylliumverbindungen. Erstere bilden Dimere, letztere Polymere.

7 Wasserstoff und Elementwasserstoffverbindungen

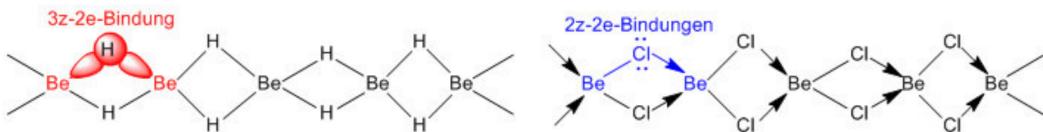


Abb. 7.2: Vergleich der Bindung zwischen BeH_2 und BeCl_2 . Die erste Verbindung hat 3z-2e Bindungen, die letztere hingegen gewöhnliche 2z-2e Bindungen wegen der dative Bindungen des Chlors.

Prüfungsaufgabe 7.2

Vergleiche die Bindung zwischen B_2H_6 und Al_2Cl_6 .

Lösung auf Seite 79.

Prüfungsaufgabe 7.3

S2012

Die Hydride BeH_2 und BH_3 existieren bei Raumtemperatur nicht als Monomere. Warum? Skizzieren Sie die Strukturen der beiden Element-Wasserstoff-Verbindungen.

Lösung auf Seite 79.

7.4 Borane

Die Gerüste von Borwasserstoffen leiten sich von n-atomigen Polyederstrukturen ab, die durch Dreiecksflächen begrenzt sind (Deltaeder). Der Grund ist, dass in diesen Gerüsten bevorzugt 3-Zentren-2-Elektronen (3z-2e) Bindungen ausgebildet werden.

Man unterscheidet folgende Klassen von Borwasserstoff-Verbindungen:

Name	Formel	# Gerüst-EP	Strukturgerüst
creso	$\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$	$n+1$	n-eckiger Deltaeder
nido	B_nH_{n+4}	$n+2$	($n+1$)-eckiger Deltaeder dem 1 Ecke fehlt
arachno	B_nH_{n+6}	$n+3$	($n+2$)-eckiger Deltaeder dem 2 Ecken fehlen
hypno	B_nH_{n+8}	$n+4$	($n+3$)-eckiger Deltaeder dem 3 Ecken fehlen

7.4.1 Wade-Mingos-Rudolph-Regeln

Mit Hilfe der Wade-Mingos-Rudolph-Regeln kann die Struktur von Elektronenmangel-Clustern vorhergesagt werden. Diese hängt nur von der Zahl der Gerüstelektronen(paare)

7 Wasserstoff und Elementwasserstoffverbindungen

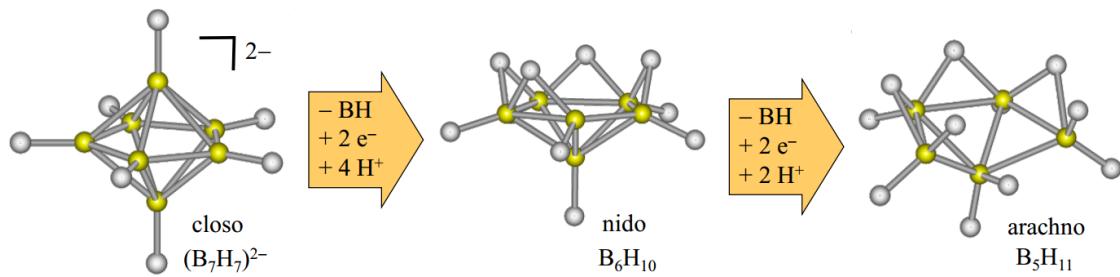


Abb. 7.3: Zusammenhang zwischen den Strukturen von creso, nido und arachno Borancluster-Verbindungen. Entfernt man eine BH Einheit (Ecke), muss sie durch zwei Elektronen und Protonen für den Ladungsausgleich ersetzt werden.

ab, die sich für Borane wie folgt berechnen:

1. Ermittele die gesamte Valenzelektronenzahl
2. Ziehe für jedes der n Boratome zwei Elektronen für die terminale BH -Bindung ab.
3. Dividiere die verbleibende Elektronenzahl durch zwei
→ Anzahl der $n + x$ Elektronenpaare (Gerüstelektronenpaare)

Beispiel 7.1: $B_{12}H_{12}^{2-}$

$$\begin{aligned} \text{VEK} &= (12 \times 3) + (12 \times 1) + 2 = 50 e^- \\ &\quad - 24 e^- \quad \text{für 12 terminale BH-Bindungen} \\ &= 26 e^- \quad \rightarrow 13 \text{ EP} \end{aligned}$$

$n + 1$ für $n = 12 \rightarrow$ creso-Struktur

Beispiel 7.2: B_4H_{10}

$$\begin{aligned} \text{VEK} &= (4 \times 3) + (10 \times 1) = 22 e^- \\ &\quad - 8 e^- \quad 4 \text{ terminale BH-Bindungen} \\ &= 14 e^- \quad \rightarrow 7 \text{ EP} \end{aligned}$$

$n + 3$ für $n = 4 \rightarrow$ arachno-Struktur

7.5 Haber-Bosch-Verfahren

Das Haber-Bosch-Verfahren ist ein Verfahren zur synthetischen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen. Beim Haber-Bosch-Verfahren wird ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff an einem Eisenoxid-Mischkatalysator aus Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , K_2O , CaO , Al_2O_3

7 Wasserstoff und Elementwasserstoffverbindungen

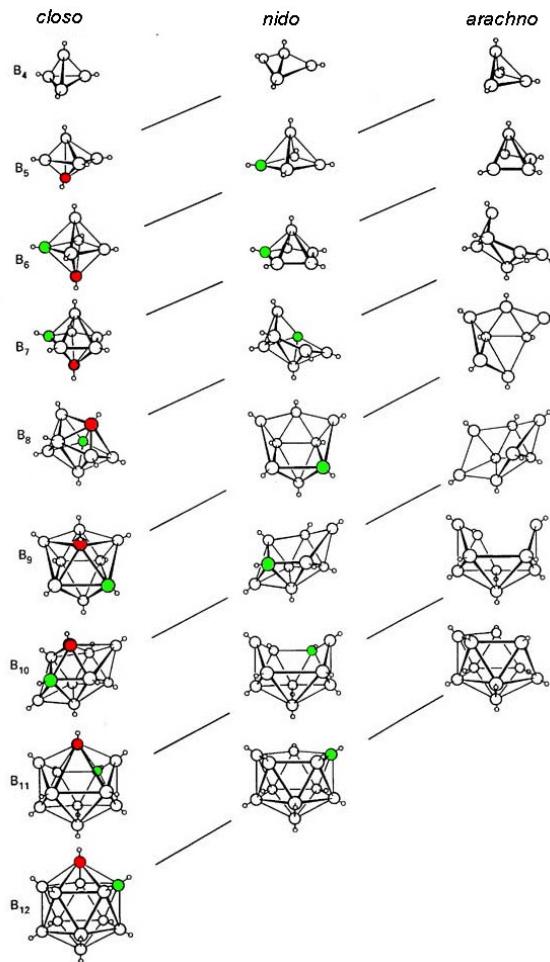


Abb. 7.4: Zusammenhang zwischen den Strukturen von closo, nido und arachno Borancluster-Verbindungen. Die diagonalen Linien verbinden Verbindungen mit der selben Anzahl Gerüstelektronenpaare. Erst wird das rote Atom entfernt, dann das grüne.

und SiO_2 bei etwa 300 bar Druck und 450 °C zur Reaktion gebracht. Aus dem Eisenoxid entsteht im Reaktor durch Reduktion mit H_2 der eigentliche Katalysator α -Eisen.

Die entscheidene Reaktion:



Die Reaktion ist exotherm und verläuft unter Volumenverminderung. Daher verschiebt sich das Gleichgewicht dieser Reaktion mit fallender Temperatur und steigendem Druck zu den Produkten. Optimale Ausbeuten wären bei ca. 25 °C zu erzielen. Jedoch ist hier

8 Gruppen 1-2 – (Erd-)Alkalimetalle

die Reaktion sehr langsam. Man muss daher Katalysatoren verwenden, um praktisch verwertbare Ausbeuten zu erzielen.

8 Gruppen 1-2 – (Erd-)Alkalimetalle

Vorkommen und Darstellung: Alle Elemente der beiden Gruppen kommen ausschließlich als Salze vor, da die Elemente rasch mit Wasser und/oder Luft reagieren. Sie werden industriell durch Schmelzflusselektrolyse oder metallothermisch gewonnen.

Prüfungsaufgabe 8.1

S2013

- Die Umsetzung von Alkalimetallen ($M = Li, Na, K$) mit Luftsauerstoff führt zu Verbindungen unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung M_xO_y . Formulieren Sie korrekte Reaktionsgleichungen und benennen Sie die Produkte.
- Das Hyperoxidion O_2^- ist paramagnetisch. Erklären Sie diese Eigenschaft anhand eines MO-Schemas.

Lösung auf Seite 80.

Prüfungsaufgabe 8.2

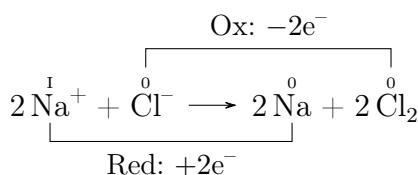
S2013

Berylliumhydroxid ist eine amphotere Verbindung. Formulieren Sie Reaktionsgleichungen von $Be(OH)_2$ mit Natronlauge bzw. Schwefelsäure.

Lösung auf Seite 80.

8.1 Chloralkali-Elektrolyse

Die Alkalimetalle kommen in der Natur nicht gediegen vor. Deswegen müssen sie aus den Salzen per Elektrolyse gewonnen werden. Man kann die Elektrolyse in der Schmelze oder in wässriger Lösung durchführen, aber nur die erste Methode ergibt beide Elemente (siehe nächste Aufgabe).



8 Gruppen 1-2 – (Erd-)Alkalimetalle

Prüfungsaufgabe 8.3

W2010

Die Elektrolyse von Natriumchlorid wird technisch sowohl in der Schmelze als auch in wässriger Lösung durchgeführt. Formulieren Sie für beide Prozesse Elektrodenreaktionen und Gesamtreaktion.

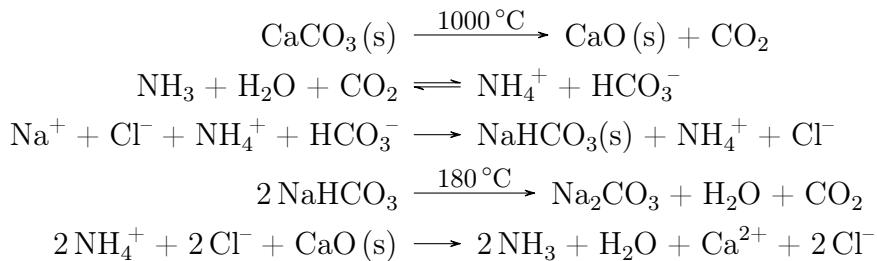
Lösung auf Seite 80.

8.2 Solvay Verfahren

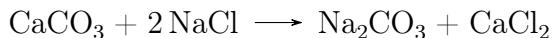
Das Solvay-Verfahren oder auch Ammoniak-Soda-Verfahren ist ein chemischer Prozess zur Herstellung von Natriumcarbonat/Soda (Na_2CO_3) aus Kalk (CaCO_3) und Kochsalz.

Die Reaktion zu Soda und Calciumchlorid ist nicht spontan, deswegen nutzt man zusätzlich Ammoniak. Das Solvay-Verfahren ist ein chemischer Kreisprozess, bei dem der zugesetzte Ammoniak rezykliert wird.

Die einzelnen Reaktionen:

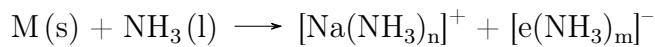


In Summe:



8.3 Solvatisierte Elektronen

Flüssiger Ammoniak ist ein hervorragendes Lösungsmittel. Alkali- oder Erdalkalimetalle lösen sich in Ammoniak ohne Wasserstoffentwicklung mit blauer Farbe. In der Metall-Ammoniak-Lösung liegen solvatisierte Metall-Kationen und Elektronen vor, im Falle des Natriums also $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^+$ und $[\text{e}(\text{NH}_3)_m]^-$. Die tiefblaue Farbe röhrt von den solvatisierten Elektronen her – diese sind auch für eine große elektrische Leitfähigkeit und den Paramagnetismus verantwortlich. Die Lösungen von Alkali/Erdalkalimetallen in Ammoniak sind hervorragende Reduktionsmittel (siehe Birch Reduktion, OC).

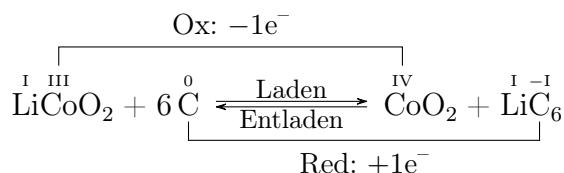


9 Gruppe 13 – Borgruppe

Ein Video dazu: <https://youtu.be/lE80eW-1uEM>

8.4 Lithium-Ionen Akku

Das generelle Lade- und Entladeschema eines Lithium-Ionen Akkus ist hier aufgezeigt:



Wie ihr seht, werden die Lithiumionen weder oxidiert, noch reduziert. Die Lithiumionen wandern zwischen beim Entladen aus den Zwischenplätzen in den Graphitschichten zum Cobaltoxid.

9 Gruppe 13 – Borgruppe

Vorkommen und Darstellung: Bor wird metallocthermisch aus Boroxid erhalten. Aluminium wird elektrothermisch aus Aluminiumoxid gewonnen (siehe unten).

9.1 Borverbindungen

Die Struktur von manchen Borverbindungen ist durchaus interessant und wird deshalb auch gerne abgefragt. Die Strukturen von Borax, Borazin und Metaborat sind in Abb. 9.1 gezeigt.

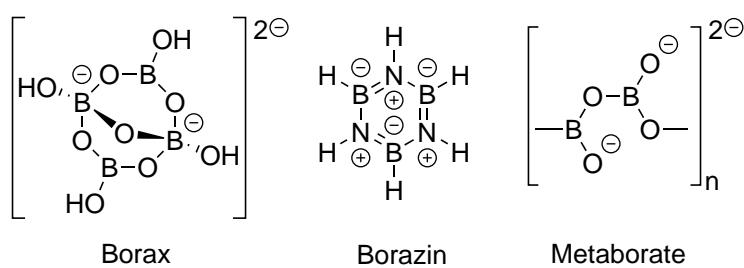


Abb. 9.1: Ausgewählte Strukturen von Borverbindungen.

Borazin ist isoelektronisch zu Benzol und wird deshalb auch inorganischer Aromat genannt. Ob das Molekül wirklich aromatisch ist, ist umstritten.

9.2 Aluminiumherstellung

Aluminium wird elektrolytisch aus dem Gestein Bauxit ($\text{AlO(OH)}/\text{Al(OH)}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) hergestellt. Nach Aufreinigung liegt reines Aluminiumoxid (Al_2O_3) vor.

Aluminiumoxid besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt von etwa 2050°C . Um diesen herabzusetzen, gibt man Kryolith (Na_3AlF_6) und weitere Fluorverbindungen wie AlF_3 und CaF_2 im Überschuss hinzu. Der Schmelzpunkt des Gemisches liegt dann bei etwa 950°C .

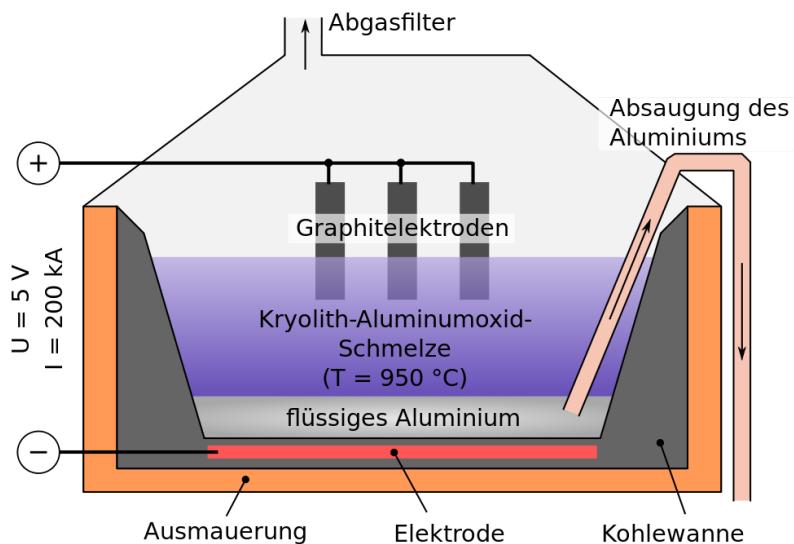


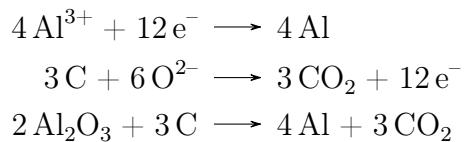
Abb. 9.2: Schema Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung von Aluminium.

Die Reduktion von Aluminiumoxid erfolgt in der Schmelzflusselektrolyse. Die Elektrolysezelle besteht aus einer Stahlwanne, die mit Kohlenstoffmaterial (Graphit / Anthrazit) ausgekleidet ist. In dieser Wanne befindet sich der flüssige Elektrolyten (Kryolith mit einem Überschuss an AlF_3). In den Elektrolyten tauchen von oben die Anoden (Graphitylinder) ein, die an den positiven Pol einer Spannungsquelle angeschlossen sind. Die Kathodenwanne dagegen ist mit dem negativen Pol verbunden. Bei 5 V und 15 kA wird die Salzschorze elektrolysiert.

Die in der Schmelze befindlichen positiv geladenen Aluminiumionen Al^{3+} wandern zur Kathode (Minuspol). Dort nehmen sie Elektronen auf und werden zu Aluminiumatomen reduziert. An der Graphit-Anode entsteht Sauerstoff, der mit dem Kohlenstoff der

10 Gruppe 14 – Kohlenstoffgruppe

Elektroden zu Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid reagiert.



10 Gruppe 14 – Kohlenstoffgruppe

Vorkommen und Darstellung: Kohlenstoff kommt sowohl gediegen als auch in zahlreichen Verbindungen vor. Kohle(nstoff) kann durch unvollständige Verbrennung gewonnen werden. Silizium ist in Form von Siliziumoxid (Sand) überall zu finden. Das Element wird metallothermisch gewonnen (siehe unten).

10.1 Allotrope von Kohlenstoff

Kohlenstoff existiert in vielen allotropen Formen:

- Graphit
- Diamant
- Buckminster-Fullerene
- Graphen
- Nanotubes
- und noch einige mehr

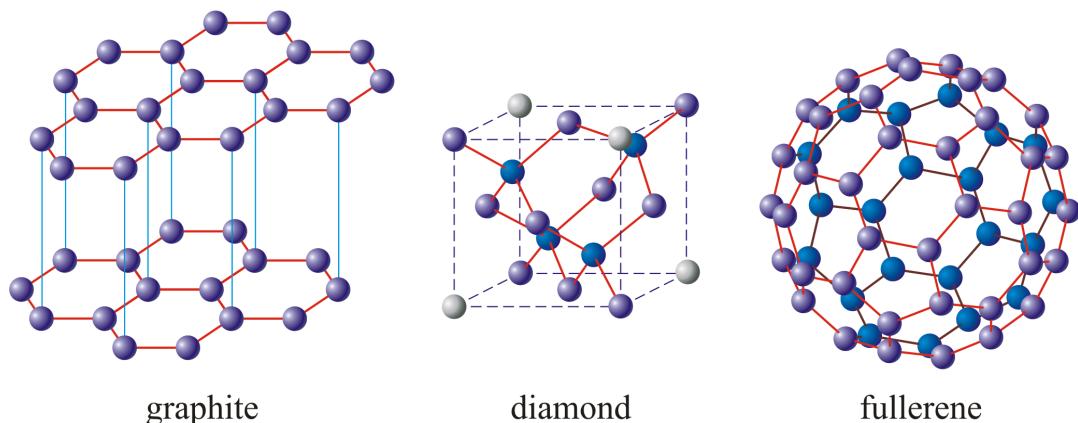


Abb. 10.1: Drei Allotrope von Kohlenstoff: Graphit, Diamant und Fullerene.

Graphit besteht aus übereinanderliegenden Schichten von sp^2 hybridisierten Kohlenstoffnetzen. Durch ein delokalisiertes π -Bindungs system orthogonal zum σ -Bindungsgerüst gelingt es jedem C die Valenzelektronenzahl 8 zu erreichen. Die Struktur erklärt sowohl die gute Leitfähigkeit, als auch die Brüchigkeit.

Diamant ist die stabilste Modifikation von Kohlenstoff. Er ist durchsichtig, extrem hart und nicht leitend.

Fullerene sind geschlossene runde Körper, die sich aus Fünf- und Sechsringen zusammensetzen. Der prominenteste Vertreter ist C_{60} , der aussieht wie ein Fussball.

Graphen ist eine einzelne Schicht aus Graphit. Dem vor kurzem entdeckten Material werden einige interessante Anwendungen zugeschrieben. Aufgerollt zu einem Zylinder nennt man sie **Nanotubes**.

10.2 Kohlenstoffoxide

Während CO hochgiftig für Lebewesen ist, ist es eine enorm wichtige Industriechemikalie zum Aufbau von kleinen Kohlenwasserstoffen (Stichworte: Monsanto Prozess, Fischer Tropsch).

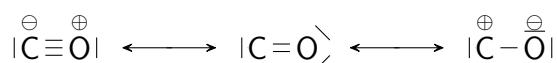


Abb. 10.2: Mesomere Grenzstrukturen von CO.

CO_2 spielt eine grosse Rolle in unserem Klima, vor allem durch seine Wirkung als Treibhausgas. In Carbonaten gebunden kommt es praktisch überall vor.

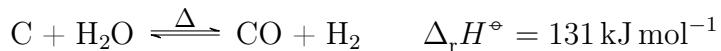
Das **Boudouard-Gleichgewicht** beschreibt das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO), das sich bei der Umsetzung mit glühendem Kohlenstoff einstellt.



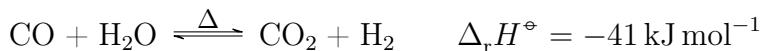
Die Reaktion ist endotherm und verläuft unter Volumenvermehrung. Die Lage des Gleichgewichts wird mit steigender Temperatur und fallendem Druck nach rechts verschoben. Bei Verbrennung von Kohlenstoff im Sauerstoffunderschuss erhält man deshalb $< 400^\circ\text{C}$ praktisch reines CO_2 , $> 1000^\circ\text{C}$ nur CO. Daher sollte CO bei 1 atm und 25°C spontan in CO_2 und C zerfallen. Die Reaktion ist jedoch kinetisch gehemmt: CO ist metastabil.

10 Gruppe 14 – Kohlenstoffgruppe

Das Gemisch aus CO und H₂ wird als «Syngas» bezeichnet. Es kann durch Überleitung von Wasserdampf über Kohle erzeugt werden und findet Gebrauch in grossindustriellen Prozessen.



Die **Wassergas-Shift Reaktion** wandelt CO und Wasser in CO₂ und H₂ um und umgekehrt.



Bei niedrigen Temperaturen wird CO₂ und H₂ geformt, bei hohen dreht sich das Gleichgewicht um.

Prüfungsaufgabe 10.1

W2011

Um Sonnenlicht in Energie zu verwandeln wird aktuell die Möglichkeit untersucht, aus Strom, der aus Solar- oder Windkraftwerken generiert wird, in leicht transportierbares Methan zu verwandeln. Der Strom soll für die Elektrolyse von Wasser verwendet werden. Dieses Verfahren sollen auch dazu dienen, bemannte Raumflüge zum Mars durchführen zu können. Hinter diesem Konzept stecken einige seit mehr als 100 Jahren wohlbekannte chemische Reaktionen.

- Schreiben Sie stöchiometrische richtige Gleichungen für folgende Gleichgewichtsreaktionen:
 - $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons$
 - $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons$
 - $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$
- Welche dieser Reaktionen sind exotherm, welche endotherm? Es ist nur eine qualitative Aussage notwendig (keine Rechnung).
- Nach welchem französischem Chemiker ist die Gleichgewichtsreaktion ii) benannt worden?
- Wie lassen sich die Reaktionen i) und ii) zusammenfassen?

Die NASA plant bemannte Raumflüge zum Mars. Der Sauerstoff für die Atmung wird durch Elektrolyse von Wasser gewonnen [Gleichung iv)]. Das durch Atmung entstandene CO₂ [näherungsweise beschrieben durch Gleichung i)] soll in der Reaktion v) mit Wasserstoff zu Methan umgesetzt werden. Anschliessend kann Methan zu Kohlenstoff und Wasserstoff pyrolysiert werden.

- Schreiben Sie stöchiometrische richtige Gleichungen für folgende Gleichgewichtsreaktionen und klassifizieren Sie diese als exotherm oder endotherm:

10 Gruppe 14 – Kohlenstoffgruppe

- iv) $\text{H}_2\text{O} + \text{Strom} \rightleftharpoons$
 - v) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons$
 - vi) $\text{CH}_4 + \text{Hitze} \rightleftharpoons$
- f) Welche dieser Reaktionen sind exotherm, welche endotherm? Es ist nur eine qualitative Aussage notwendig (keine Rechnung).

Auf der Erde kann ein modifiziertes Verfahren dazu genutzt werden, unter idealen Voraussetzungen CO_2 -neutral Energie aus Sonnenlicht zu gewinnen. CH_4 wird dabei als Treibstoff mit Sauerstoff umgesetzt.

- g) Formulieren Sie alle für dieses Verfahren relevanten chemischen Reaktionsgleichungen. Stöchiometrie beachten!
- h) Handelt es sich beim Gesamtprozess um ein Energie lieferndes oder ein Energie speicherndes Verfahren?

Gegeben sind folgende Standard-Bildungsenthalpien:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) &= -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{CO}) &= -110.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) &= -74.8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

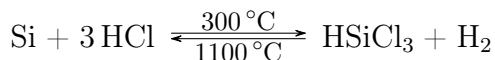
Lösung auf Seite 80.

10.3 Siliziumherstellung

Gediegenes Silizium kommt in der Natur nicht vor, sondern nur als Siliziumdioxid oder gebunden in Silikaten. Silizium wird grosstechnisch durch Reduktion mit Kohle bei hohen Temperaturen hergestellt.



Zu Herstellung von sehr reinem Silizium benutzt man das Chemical-Vapor-Deposition Verfahren. Silizium wird zunächst in eine flüchtige, destillierbare Verbindung (Silicoform, HSiCl_3 , oder SiH_4) überführt, die leicht von Verunreinigungen abgetrennt werden kann. Anschliessend wird diese gereinigte Silizium-Verbindung an einem dünnen hochreinen Siliziumstab aus der Gasphase abgeschieden.



10 Gruppe 14 – Kohlenstoffgruppe

Zur weiteren Reinigung ($<10^{-9}$ Atom% Verunreinigungen) werden die Si-Stäbe nach dem Czochralski-Verfahren gereinigt. Dazu wird aus einer Siliziumschmelze langsam ein Si-Einkristall gezogen während die in der Schmelze besser löslichen Verunreinigungen zurückbleiben. Der Kristall wird anschliessend in die Si-Wafer zersägt.

10.4 Silikate

Wenn Siliziumdioxid mit Wasser in Verbindung kommt, vor allem bei basischem pH, kondensieren die Moleküle miteinander zu grösseren Verbunden.

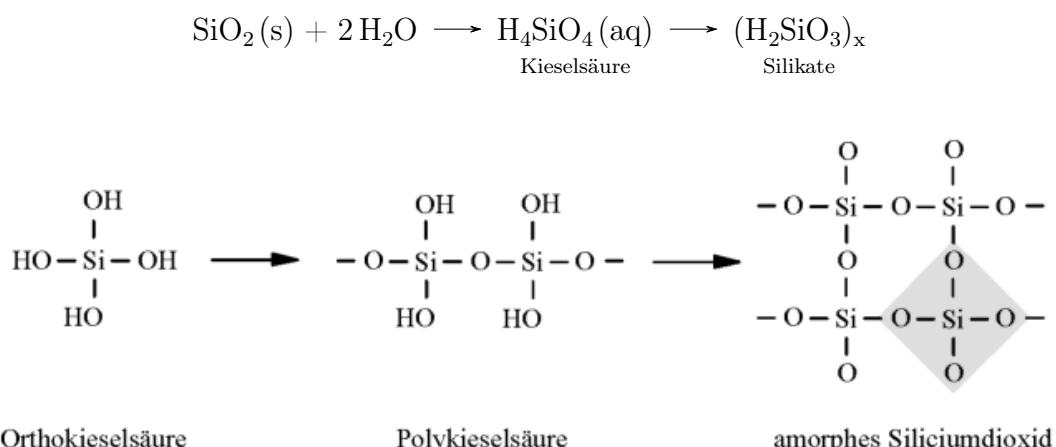


Abb. 10.3: Die Neigung zur intermolekularen Wasserabspaltung führt zu amorphem Siliziumdioxid. Die Dehydratisierung verläuft über Polykieselsäuren.

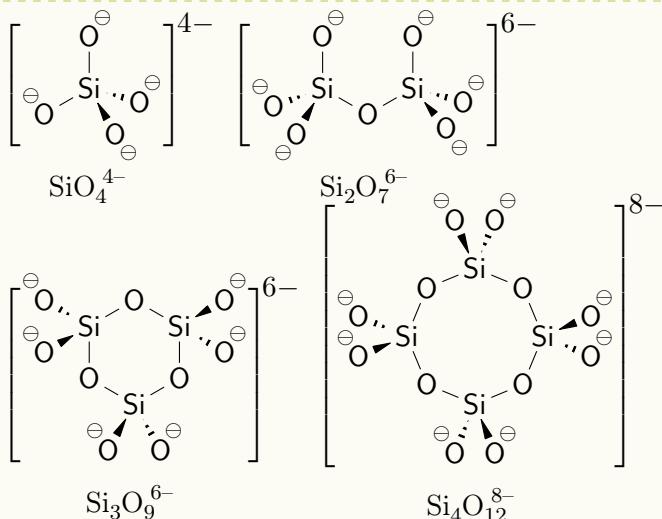
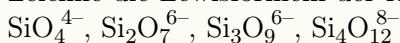
Silikate bilden stets Tetraeder bestehend aus einem Siliziumatom mit vier umgebenen Sauerstoffatomen aus. Alle Bindungen sind Einfachbindungen und freie Sauerstoffatome sind negativ geladen.

Zwischen der Orthokieselsäure und amorphen SiO₂ liegen viele Strukturen. Diese reichen von Dimeren zu cyclischen Oligomeren bis schliesslich zu Ketten- und Schichtstrukturen.

11 Gruppe 15 – Stickstoffgruppe

Beispiel 10.1: Oligomere Silikatstrukturen

Zeichne die Lewisformeln der folgenden Silikate:



Prüfungsaufgabe 10.2

W2007

Das Silizium-Sauerstoff-Verhältnis einfacher Si-O-Verbindungen (d.h. jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben und jedes O-Atom von zwei Si-Atomen umgeben) variiert zwischen 1:4 und 1:2 wie folgt: $[\text{SiO}_4]_n, [\text{SiO}_{3.5}]_n, [\text{SiO}_3]_n, [\text{SiO}_2]_n$.

- Geben Sie die jeweiligen Ladungen für jede Verbindungsklasse an und skizzieren Sie den strukturellen Aufbau.
- Welche Struktur könnte eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_8$ haben (alle Elemente verhalten sich normalvalent, d.h. Si ist vierfach, O zweifach an die Nachbaratome gebunden)?
- Was ändert sich, wenn ein Si-Atom in einem Silikat durch ein Al-Atom ersetzt wird? Wie heißen diese Materialien und welche Eigenschaften haben sie?

Lösung auf Seite 81.

11 Gruppe 15 – Stickstoffgruppe

Vorkommen und Darstellung: Stickstoff wird am leichtesten durch Luftverflüssigung und Destillation gewonnen. Phosphor wird elektrothermisch aus Mineralien gewonnen

11 Gruppe 15 – Stickstoffgruppe

(siehe unten).

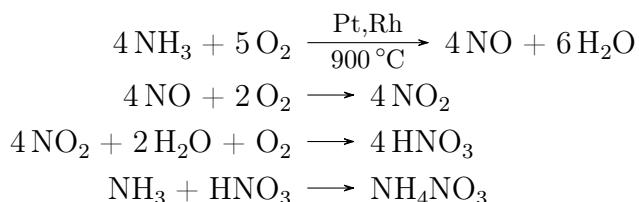
Während Stickstoff als dreibindiges N₂ vorkommt, sind die Atome in elementarem Phosphor durch Einfachbindungen verknüpft.

Doppelbindungsregel: Alle Mehrfachbindungssysteme mit Nichtmetall-Elementen aus den höheren Perioden (n > 2) sind weniger stabil als ihre Homologen aus der 2. Periode. Sie kommen in den Elementmodifikationen unter Standardbedingungen nicht vor. Moleküle mit E=E oder E≡E Mehrfachbindungen können nur dann isoliert werden, wenn eine Oligo- oder Polymerisation kinetisch durch grosse Substituenten an den Atomen E verhindert wird.

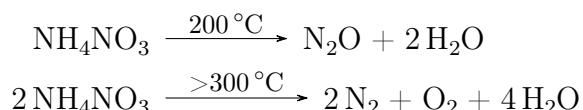
11.1 Stickstoff-Sauerstoff Verbindungen

Stickstoff kommt in einer weiten Fülle an Oxidationszuständen vor. Von -III über 0 bis +V ist fast alles dabei.

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein stabiles Radikal (MO Schema siehe Beispiel 5.3). Das Gas entsteht bei der unvollständigen Verbrennung in Motoren und natürlich bei Gewittern. Mit Luftsauerstoff reagiert es weiter zu NO₂. Es wird grosstechnisch durch das **Ostwald-Verfahren** gewonnen und weiterverarbeitet zu Salpetersäure. Diese wiederum wird mit Ammoniak zu Ammoniumnitrat umgesetzt.



Distickstoffmonoxid (N₂O) ist ein lineares Molekül und isoelektronisch zu CO₂. Es wird grosstechnisch durch Erhitzen von NH₄NO₃ hergestellt. Bei zu hoher Temperatur zersetzt es sich rapide zu den Elementen, was schon einige Male zu disaströsen Unfällen geführt hat. Bekannt ist das Molekül vor allem als Treibgas in Schlagsahne sowie als Lachgas.



11 Gruppe 15 – Stickstoffgruppe

Prüfungsaufgabe 11.1

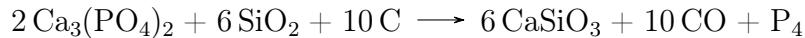
W2011

Stickstoff bildet mit Sauerstoff unter anderem die Verbindungen N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 und N_2O_6 . Bestimmen Sie jeweils die Oxidationszahlen beider Elemente. Zeichnen Sie korrekte Valenzstrichformeln und geben Sie die jeweilige Hybridisierung der Stickstoffatome an. Welche geometrische Umgebung der Stickstoffatome folgt daraus?

Lösung auf Seite 81.

11.2 Herstellung von Phosphor

Elementarer Phosphor wird elektrothermisch aus Apatit gewonnen. Die Kohlelektronen reduzieren das Phosphoroxid zu Phosphor. Zusätzlich wird Siliziumdioxid zugegeben um Calcium und Fluoride zu binden.



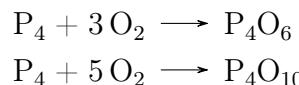
11.3 Allotrope von Phosphor

Phosphor kommt in vier Modifikationen vor: weisser, roter, violetter und schwarzer Phosphor. Die thermodynamische Stabilität nimmt in dieser Reihenfolge zu. Weisser Phosphor besteht aus P_4 -Tetraedern, der Verknüpfungsgrad nimmt bis zum schwarzen zu.

Ostwaldsche Stufenregel: Beim Abscheiden eines Elementes aus der Gasphase werden die Modifikationen entsprechend ihrer thermodynamischen Stabilität stufenweise von der instabilsten zur stabilsten durchlaufen.

11.4 Phosphoroxide und -säuren

Weisser und roter Phosphor reagiert mit Sauerstoff heftig zu Phosphoroxiden. Je nachdem, ob Sauerstoff im Überschuss vorhanden ist, wird P_4O_6 oder P_4O_{10} geformt. Mit Wasser reagiert elementarer Phosphor nicht. Deswegen wird Phosphor im Labor unter Wasser aufbewahrt.



11 Gruppe 15 – Stickstoffgruppe

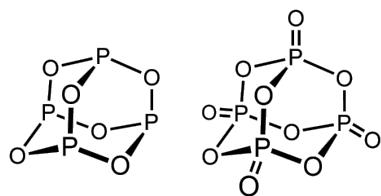


Abb. 11.1: Strukturformeln der Phosphoroxide P_4O_6 und P_4O_{10} .

Phosphoroxide werden leicht durch Wasser zu Phosphorsäuren hydrolysiert. Phosphor selbst ist unter Wasser hingegen stabil. Im Dunkeln leuchtet weißer Phosphor von selbst. Das Phänomen beruht auf einer Chemolumineszenz, die stattfindet, wenn sich das an der Oberfläche gebildete P_4O_6 in das stabilere P_4O_{10} umwandelt. Bei dieser Oxidation wird Energie in Form von Wärme und Licht abgegeben.

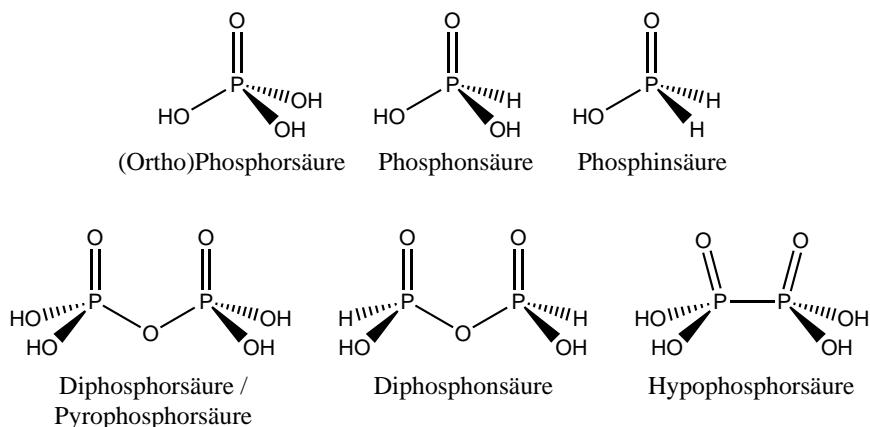


Abb. 11.2: Verschiedene Phosphorsäuren. Jede Säure ist ein Tetraeder mit einer Doppelbindung zu O. PH Bindungen sind nicht acide.

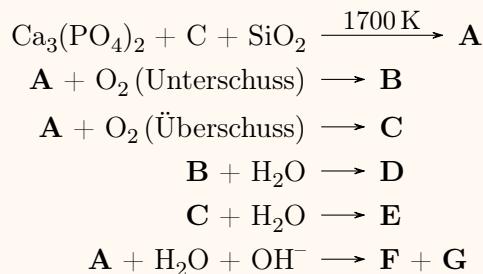
Phosphorsäuren können sich durch Wasserabspaltung zu Ketten verknüpfen. (Ortho)-Phosphorsäure ist eine dreiprotonige Säure, die zusammen mit ihren Salzen eine wichtige Rolle in der Biologie spielen.

Prüfungsaufgabe 11.2

W2012

Die phosphorhaltigen Verbindungen A – G entstehen bei folgenden Umsetzungen. Formulieren Sie stöchiometrisch korrekte Reaktionsgleichungen für diese Prozesse.

12 Gruppe 16 – Chalkogene



Skizzieren Sie die Strukturen von **A**, **B** und **C**. Zeichnen Sie Valenzstrichformeln von **D** und **E**.

Lösung auf Seite 82.

11.5 Zintl-Phasen

Zintl-Phasen sind Verbindungen mit einer elektropositiven kationischen Komponente (Alkali/Erdalkali/Lanthanoid) und einer anionischen Komponente aus einem Hauptgruppenelement mässig hoher Elektronegativität. Die Verbindungen sind nicht salzartig aufgebaut sondern haben (halb)metallischen Charakter.

Beispiele: Na^+Tl^- , $\text{Sr}^{2+}(\text{Ga}^-)_2$, $4\text{Na}^+(\text{Si}_4)^{4-}$

12 Gruppe 16 – Chalkogene

Vorkommen und Darstellung: Sauerstoff wird am leichtesten durch Luftverflüssigung und Destillation gewonnen. Schwefel kommt gediegen und in Mineralien unter der Erde vor.

Disauerstoff (O_2) ist ein Diradikal mit zwei ungepaarten Elektronen im HOMO im Grundzustand (siehe MO, Beispiel 5.2). Damit hat es einen Tripletzustand und ist paramagnetisch. Die ersten beiden angeregten Zustände sind Singuletzustände und hochreaktiv. Kondensiert *niemals* Sauerstoff (im Praktikum zum Beispiel) ein, sonst knallt es ziemlich heftig.

Ozon (O_3) besitzt eine gewinkelte Struktur. Die Struktur lässt sich nur durch mesomere Grenzstrukturen ausdrücken.

12 Gruppe 16 – Chalkogene

Schwefel kommt in unzähligen Allotropen von S_6 bis S_∞ in Ketten und Ringen vor. Am stabilsten ist $\alpha\text{-}S_8$, welches eine Kronenstruktur besitzt. Zusätzlich gibt es noch einige Strukturen von Polyanionen und -kationen. Hervorzuheben sind hier $(S_8)^{2+}$, dass eine zusätzliche Bindung zwischen zwei S Atomen aufweist und $(S_4)^{2+}$, ein anorganisches aromatisches Molekül (Abb. 12.1).

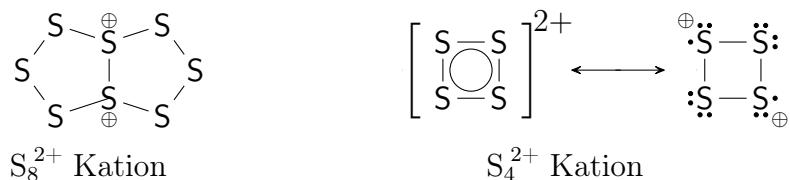
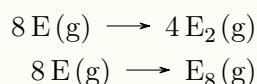


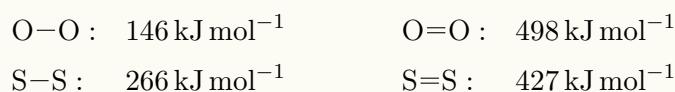
Abb. 12.1: Kationische Schwefelverbindungen $(S_8)^{2+}$ und $(S_4)^{2+}$.

Beispiel 12.1: E_8 vs. $4 E_2$

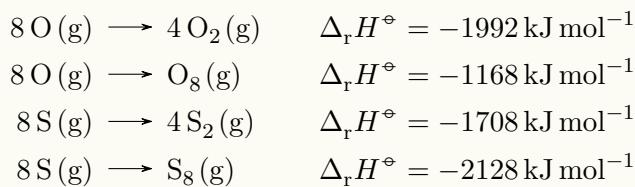
Zeigen Sie unter Berücksichtigung der beiden folgenden Reaktionen für $E = O$ und $E = S$, dass die Bildung zweiatomiger Moleküle für Sauerstoff, für Schwefel jedoch die Ringbildung begünstigt ist.



Gegeben sind die folgenden Werte kovalenter Bindungsenthalpien:



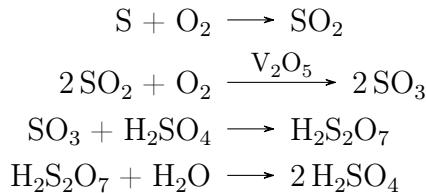
Im Falle der E_2 -Molekülbildung resultiert der Energiegewinn aus der Bildung von vier E-E Doppelbindungen, bei der E_8 -Ringbildung entstehen hingegen acht E-E-Einfachbindungen.



Beim Sauerstoff ist die Bildung von vier O_2 -Molekülen gegenüber der Bildung eines Achtringes energetisch begünstigt, für Schwefel gilt das Umgekehrte.

12.1 Herstellung von Schwefelsäure

Schwefelsäure wird im Multitonnen-Massstab aus den Elementen nach dem Kontaktverfahren hergestellt.



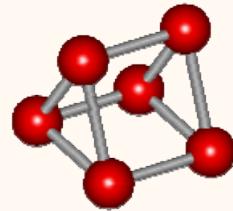
Prüfungsaufgabe 12.1

S2010

- a) Bestimmen Sie in der Reaktionsgleichung zur Herstellung des Salzes $[\text{Te}_6]^{4+}(\text{AsF}_6^-)_4$ die korrekten stöchiometrischen Koeffizienten:



- b) Das $[\text{Te}_6]^{4+}(\text{AsF}_6^-)_4$ Kation hat eine ungewöhnliche trigonal prismatische Struktur. Die Te-Te Bindungen in den Te_3 Ringen sind normal lang und haben eine Bindungsordnung von 1. Dagegen sind die Bindungen zwischen den Te_3 -Dreiecken wesentlich länger und entsprechen einer niedrigeren Bindungsordnung. Versuchen Sie diesen Befund zu erklären, indem Sie das Kation in zwei $[\text{Te}_3]^{2+}$ Kationen zerlegen. Zeichnen Sie jeweils zwei Lewis-Strukturen für $[\text{Te}_3]^{2+}$ und $[\text{Te}_6]^{4+}$ (einschliesslich freier Elektronenpaare und Formalladungen).



Lösung auf Seite 82.

13 Gruppen 17-18 – Halogene und Edelgase

Vorkommen und Darstellung: Die Halogene sind in Form von Mineralien gebunden (CaF_2 , NaCl) und elektrolytisch zugänglich.

Beispiel 13.1: Moleküle vs. Ionenkristalle

Welche der folgenden Halogenide bilden Ionenkristalle, welche Moleküle? Geben Sie eine kurze Begründung für die Einteilung.

SiCl_4 , NCl_3 , CsF , BaCl_2 , HI , OF_2

13 Gruppen 17-18 – Halogene und Edelgase

Auch hier ist wieder nach dem EN Unterschied zu gewichten.
Moleküle: SiCl₄, NCl₃, HI, OF₂
Ionenkristalle: CsF, BaCl₂

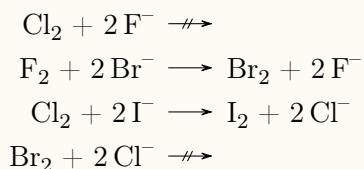
13.1 Elektrochemie

Obwohl das Thema eher in die ACACI gehört, tauchen ab und zu auch Fragen zu elektrochemischen Themen auf. Hier ist eine kurze Liste an typischen Aufgaben.

Beispiel 13.2: Redoxreaktionen der Halogene

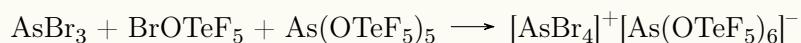
Halogenide können mit Halogenen Redoxreaktionen eingehen. Geben Sie für folgende Reaktionen an, ob sie in wässriger Lösung bei 25 °C spontan oder nicht spontan sind. Formulieren Sie für die spontanen Reaktionen korrekte Reaktionsgleichungen.

$$\begin{array}{ll} \Delta E_{\text{F}_2/\text{F}^-}^0 = 2.87 \text{ V} & \Delta E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1.36 \text{ V} \\ \Delta E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^0 = 1.09 \text{ V} & \Delta E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.54 \text{ V} \end{array}$$



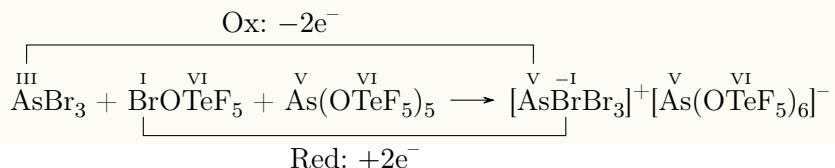
Beispiel 13.3: Redoxgleichung aufstellen

Betrachten Sie folgende Redoxgleichung:



Welche Atome werden in dieser Reaktion oxidiert, welche reduziert?

Fluor hat immer die Ox-Stufe -1, Sauerstoff in der Regel -2, das Tellur als Atom mit der geringsten Elektronegativität +6. Die Redoxreaktion muss also zwischen Arsen und Brom ablaufen.



13 Gruppen 17-18 – Halogene und Edelgase

Das As-Atom im AsBr_3 wird von +3 nach +5 oxidiert, das Br-Atom aus BrOTeF_5 von +1 nach -1 reduziert.

Prüfungsaufgabe 13.1

S2012

Folgende Metalle werden in Wasser gegeben: Na, Cu, Ba, Ni.

- Welche Metalle werden von Wasser oxidiert. Begründen Sie Ihre Meinung kurz.
- Formulieren Sie stöchiometrisch korrekte Gleichungen für die ablaufenden Reaktionen.
- Was ändert sich bezüglich der Reaktivität der Metalle, wenn man statt Wasser verdünnte Salzsäure (1 M) als Oxidationsmittel verwendet?

$$\begin{array}{ll} \Delta E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2.71 \text{ V} & \Delta E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}}^0 = -2.91 \text{ V} \\ \Delta E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.23 \text{ V} & \Delta E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V} \\ \Delta E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -0.41 \text{ V} (\text{pH} = 7) & \end{array}$$

Lösung auf Seite 83.

Prüfungsaufgabe 13.2

S2010

Welches Ion ist das stärkere Oxidationsmittel: Al^{3+} oder Tl^{3+} ? Begründen Sie Ihre Aussage kurz.

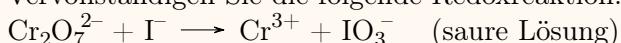
$$\Delta E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1.66 \text{ V} \quad \Delta E_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}}^0 = 0.72 \text{ V}$$

Lösung auf Seite 83.

Prüfungsaufgabe 13.3

W2013

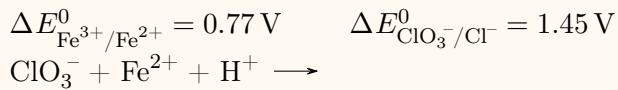
Vervollständigen Sie die folgende Redoxreaktion.



Lösung auf Seite 83.

Prüfungsaufgabe 13.4

Vervollständigen Sie die folgende Redoxreaktion. Bestimmen Sie das Standardpotenzial ΔE^0 sowie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion.



Lösung auf Seite 84.

13.2 Interhalogenverbindungen

Es existieren einige Verbindungen des Typs XY_n , wobei bei neutralen Verbindungen $n = 1, 3, 5$ oder 7 und bei geladenen $2, 4$ oder 6 sein kann. Das grössere Halogen ist stets in der Mitte, F kann nur als Ligand wirken. Je grösser das Zentralatom, desto mehr Bindungen können eingegangen werden.

Beispiele: BrCl , ClF_3 , Br , IF_7

Diese Moleküle werden gerne für VSEPR Betrachtungen genommen. Schaut sie euch entsprechend gut an. I_5^- und I_7^- bilden jedoch gewinkelte Ketten.

Mechanistisch gesehen läuft die Reaktion $\text{X}_2 + \text{Y}_2 \longrightarrow 2 \text{XY}$ nicht nach einer σ -Bindungsmetathese, sondern in zwei Schritten: 1. Oxidative Addition der beiden leichten Atome an eins der schwereren, gefolgt von einer 2. reduktiven α -Eliminierung.

13.3 Edelgase

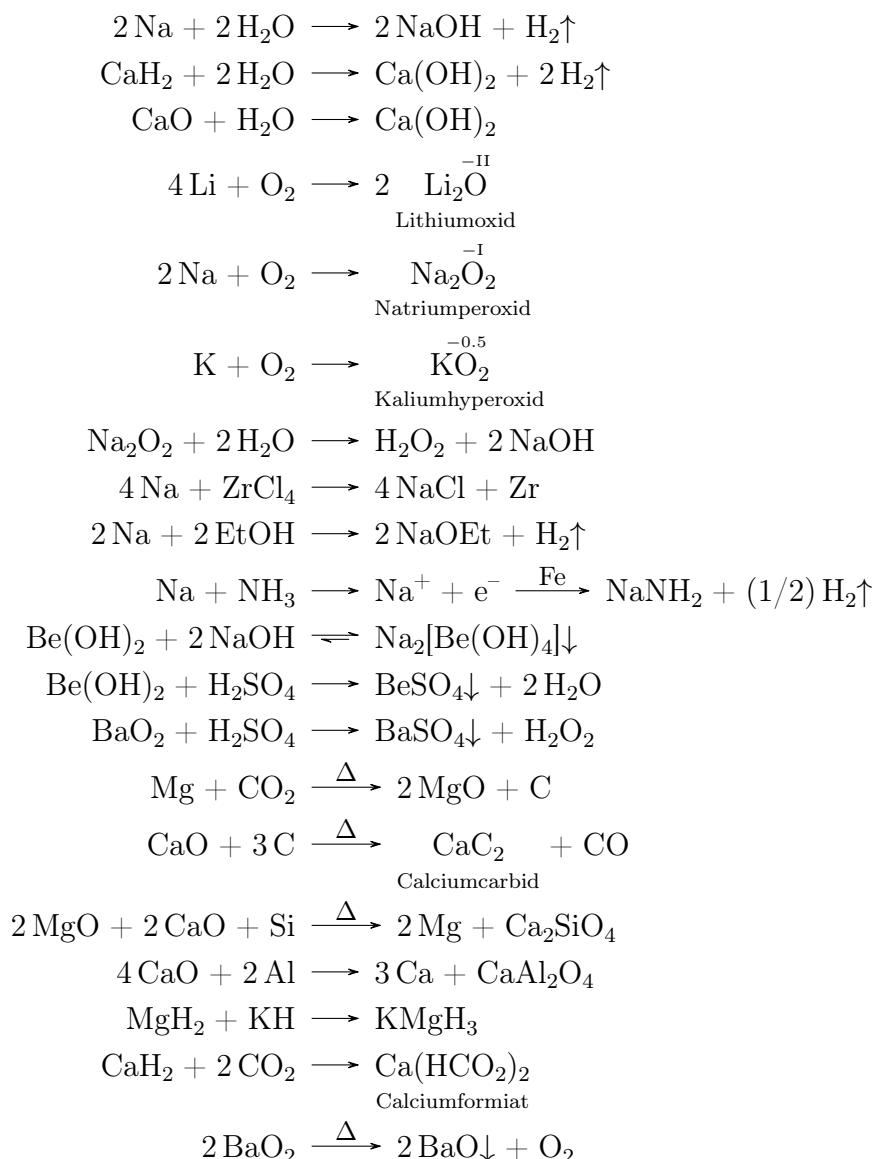
Lange Zeit galten die Elemente der 18. Gruppe als vollkommen inert. Zummindest Xenon reagiert mit starken Oxidationsmitteln zu Fluoriden.

Anhang

A Liste wissenswerter Reaktionen

Diese Liste hat keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Oben angesprochene und sich ähnelnde Reaktionen wurden ausgelassen.

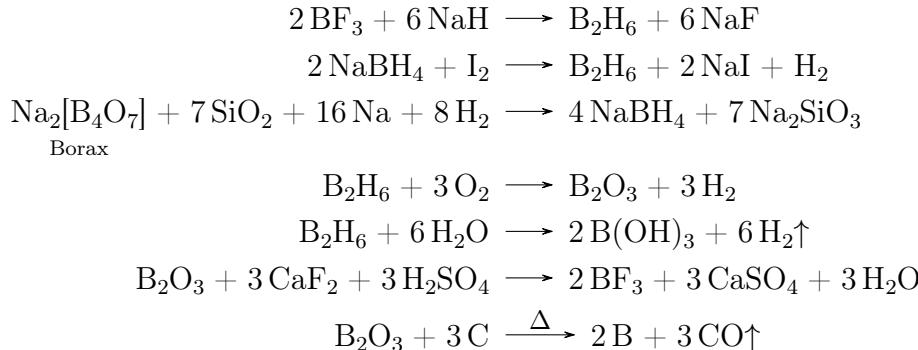
(Erd)Alkalimetalle



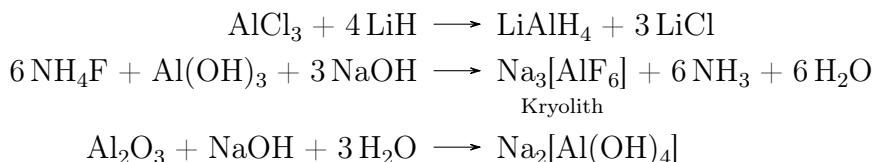
Anhang

Solvay Verfahren (siehe oben)

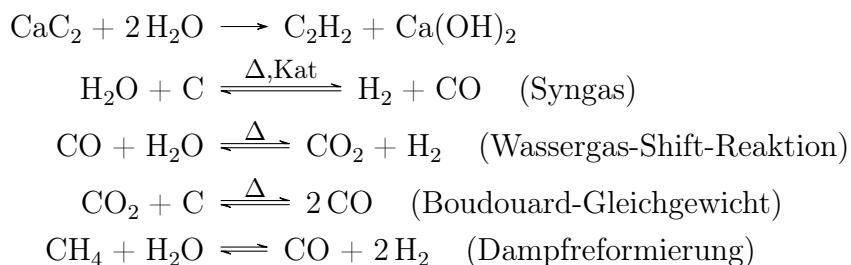
Bor



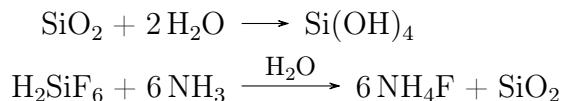
Aluminium



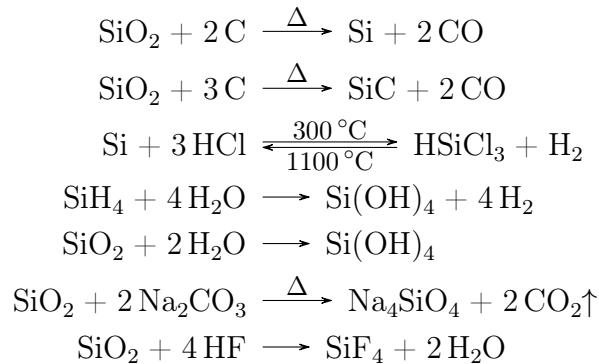
Kohlenstoff



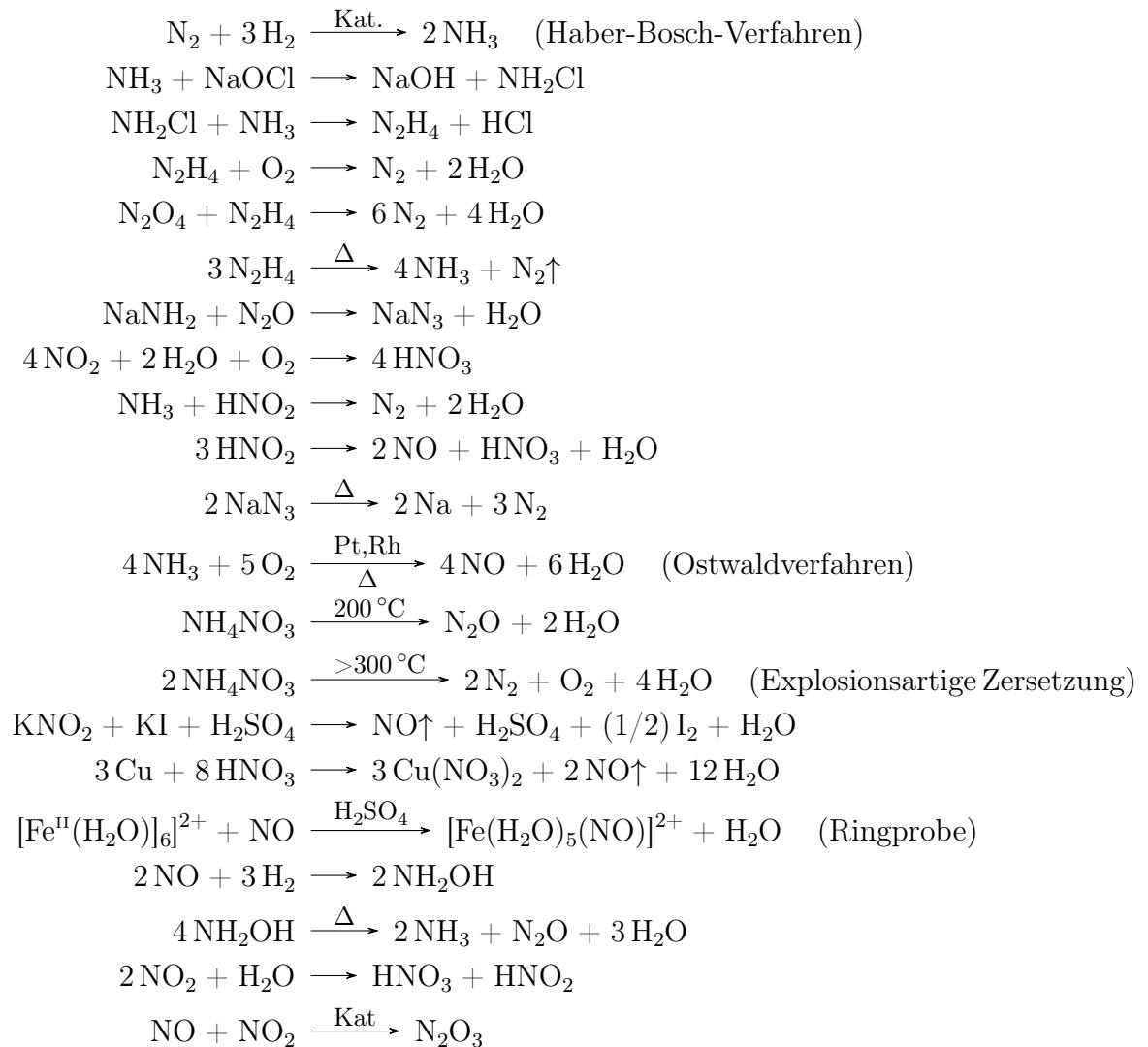
Silizium



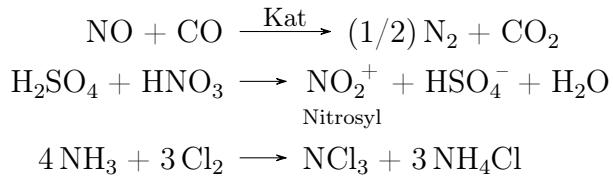
Anhang



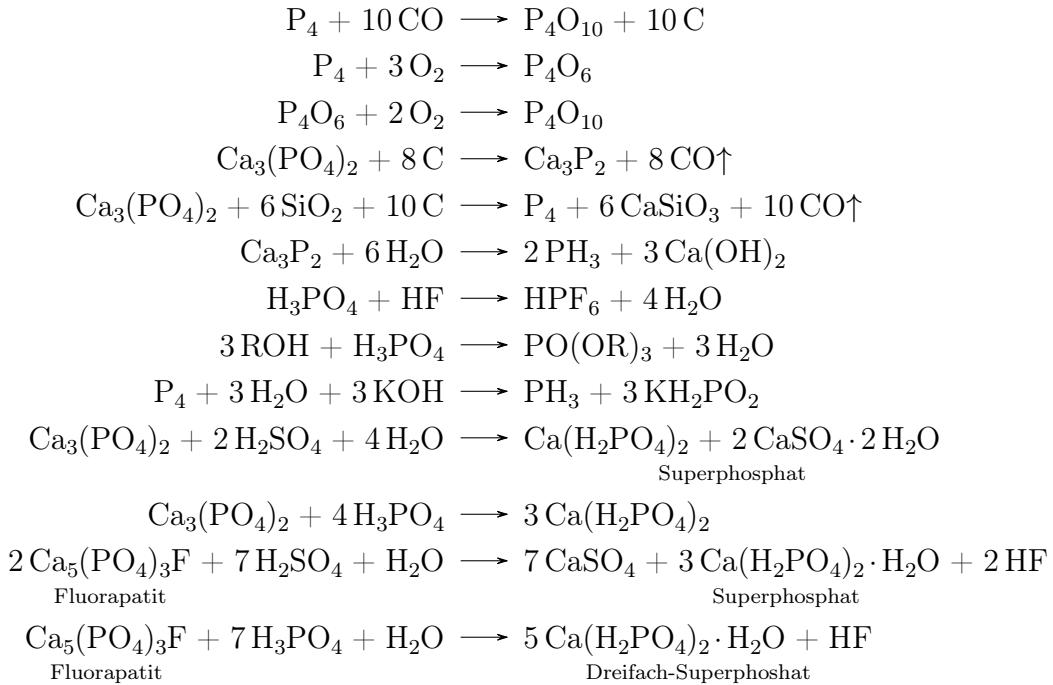
Stickstoff



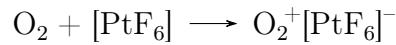
Anhang



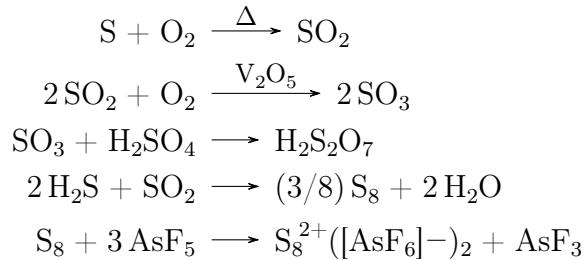
Phosphor



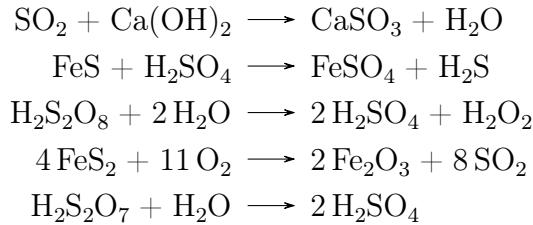
Sauerstoff



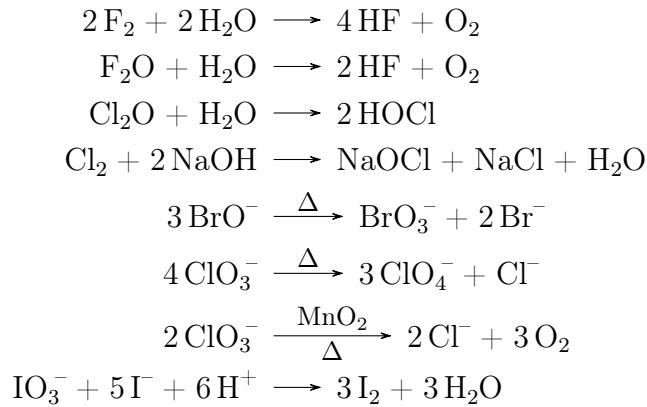
Schwefel



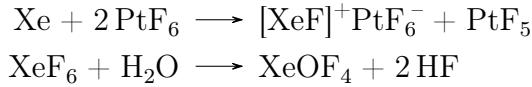
Anhang



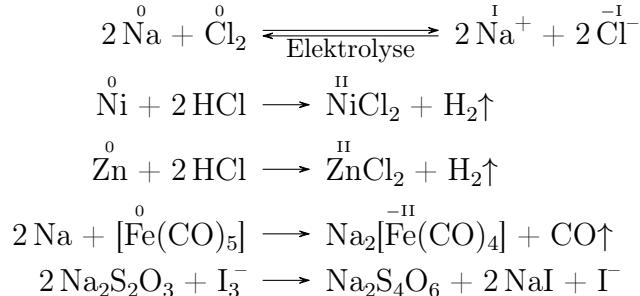
Halogene



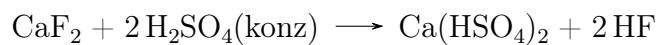
Edelgase



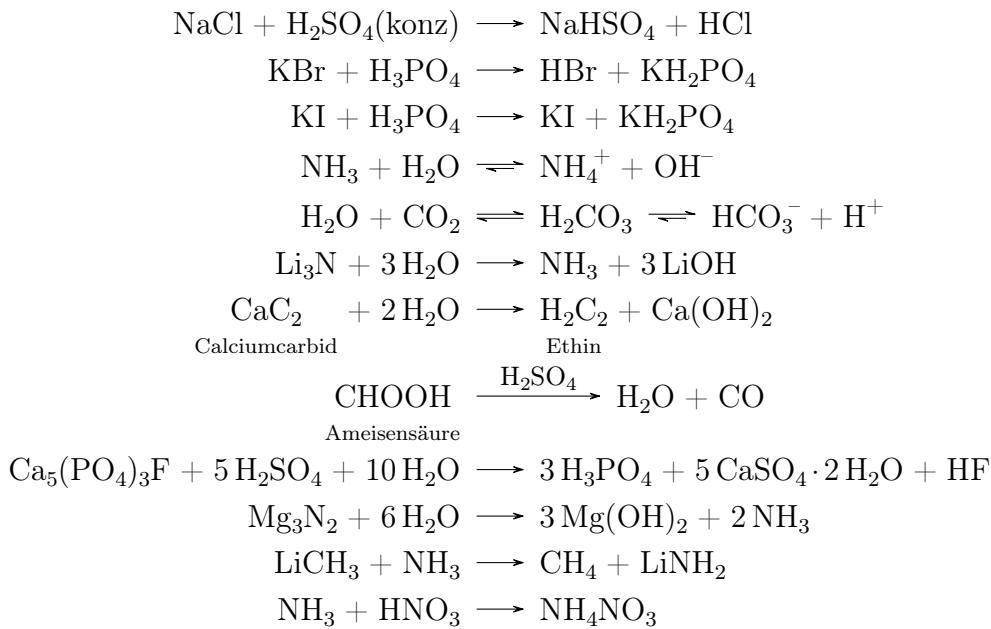
Elektrochemie



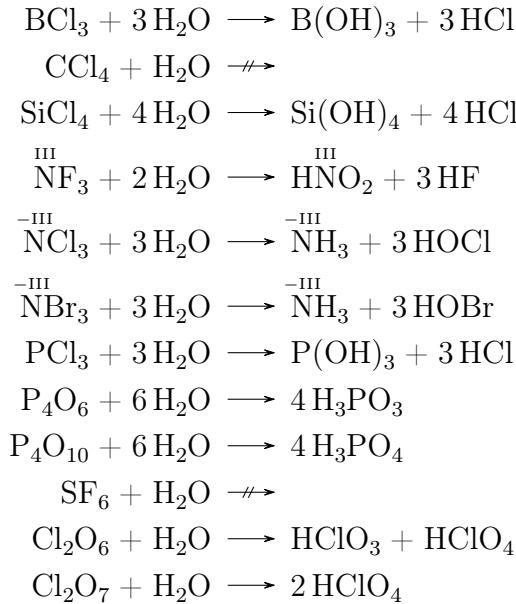
Säure-Base



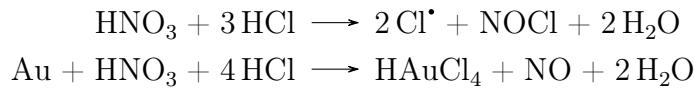
Anhang



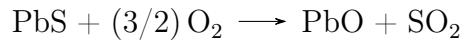
Hydrolyse



Königswasser



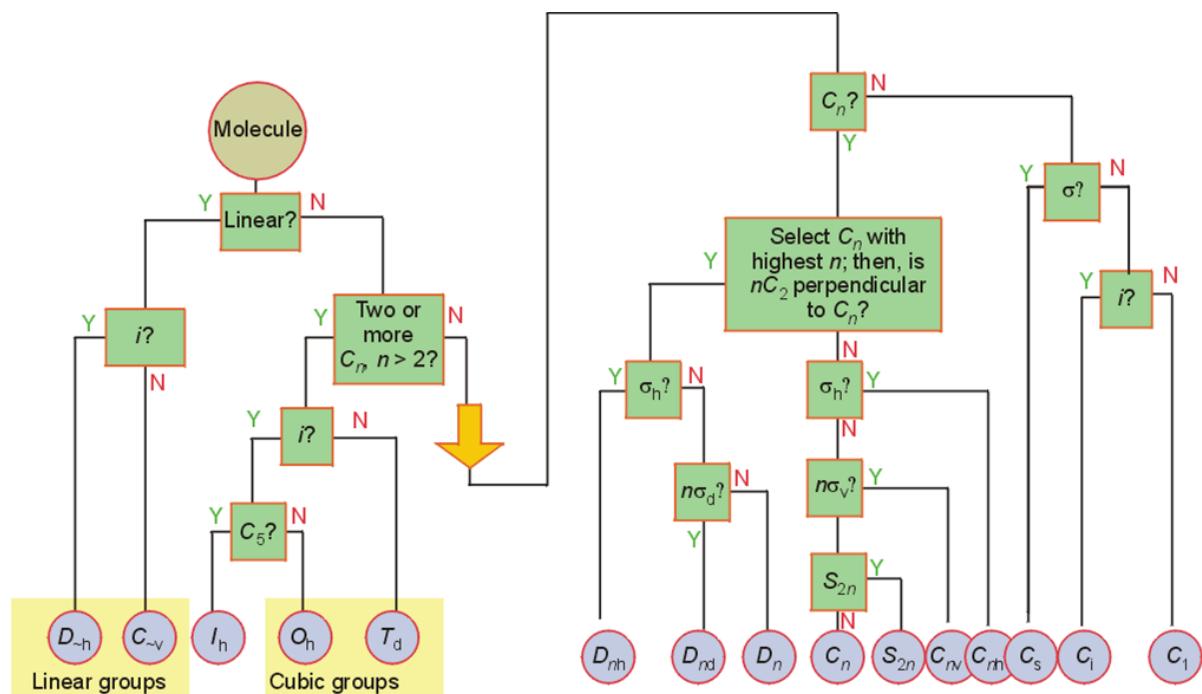
Röstreduktionsverfahren



Röstreaktionsverfahren



B Schema zum Bestimmen der Punktgruppe



C Lösungen

Lösung zu Aufgabe 1.1 auf Seite 2:

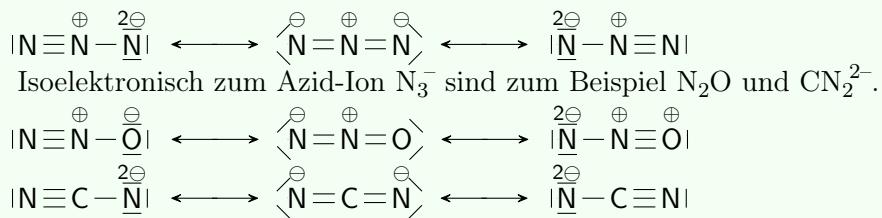
Si_2H_6 : 4 $\text{B}(\text{OH})_3$: 3 $[\text{SiF}_5]^-$: 4 XeF_5^- : 4

Bei den letzten beiden Molekülen lohnt es sich die Struktur zu zeichnen, damit ihr die Anzahl EPs und damit die Valenz richtig bestimmt.

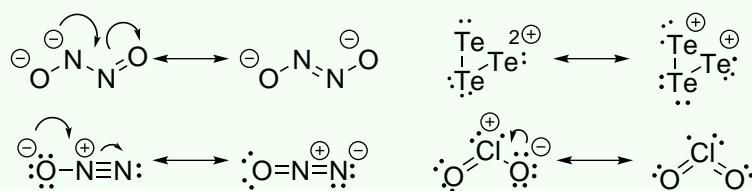
Lösung zu Aufgabe 1.2 auf Seite 4:

CO und N_2 ; $[\text{S}_2]^{2-}$ und Cl_2 ; $[\text{O}_2]^{2-}$ und F_2 ; NO und $[\text{O}_2]^+$

Lösung zu Aufgabe 1.3 auf Seite 4:



Lösung zu Aufgabe 1.4 auf Seite 5:



Strenggenommen bildet Tellur keine Doppelbindungen, auch wenn es in der Musterlösung einer vergangenen Übung so gezeichnet wurde. Mit der radikalischen Variante seid ihr in jedem Fall auf der sichereren Seite. Für eine genauere Beschreibung der Bindungen siehe Prüfungsaufgabe 12.1.

Lösung zu Aufgabe 1.5 auf Seite 7:

P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

P^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

P^{3-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

$$S = (2 \times 1.0) + (8 \times 0.85) + (4 \times 0.35) = 9.8$$

$$Z_{\text{eff}} = 15 - 9.8 = 5.2$$

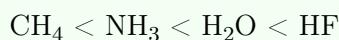
Anhang

Lösung zu Aufgabe 2.1 auf Seite 12:

1. Ionisierungsenergie	Cl < I
Elektronegativität	Cl > S
Nichtmetallcharakter	Cl > Si
Stärke der Wasserstoffsäure HX	Cl > F
Stärke der Sauerstoffsäure H_2O_x	Cl > I
Atomradius	Cl < Al

Lösung zu Aufgabe 2.2 auf Seite 13:

Die Stärke der Säuren nimmt in folgender Reihe zu: ✓



Die Stärke der Säuren nimmt in folgender Reihe ab: ✗



Phosphor kann in seinen Verbindungen das Elektronenoktett nicht überschreiten. ✗

Die Ionenradien nehmen in folgender Reihe ab: ✓

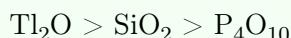


Die Elektronegativität der Elemente steigt in der Reihenfolge: ✓



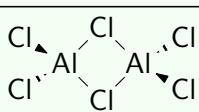
As besitzt im Grundzustand die Elektronenkonfiguration [Ar]4s24p3 ✗

Der basische Charakter der Oxide nimmt in folgender Reihe ab: ✓



Sauerstoff kann ausschliesslich in den Oxidationsstufen 0, -1 und -2 vorkommen. ✗

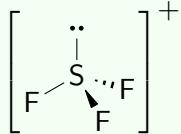
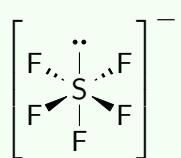
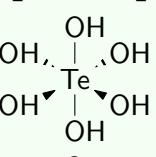
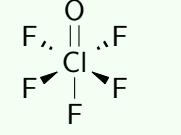
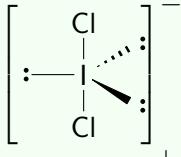
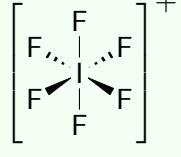
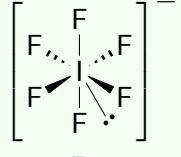
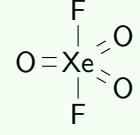
Lösung zu Aufgabe 3.1 auf Seite 16:

Verbindung	Valenz	Ox.zahl	Struktur
Al_2Cl_6	3	III	

Anhang

$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	4	IV	
$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	4	IV	
SnCl_2	2	II	
SnCl_4^{2-}	2	II	
SnCl_6^{2-}	4	VI	
<i>cis</i> - N_2H_2	3	-I	
P_2F_4	3	-II	
SCl_2	2	II	
SCl_4	4	IV	
S_2F_{10}	6	V	
SO_2Cl_2	6	VI	

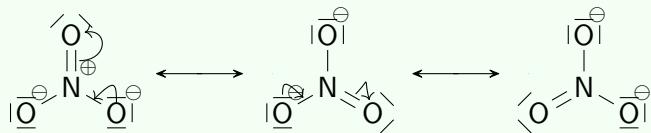
Anhang

SF_3^+	4	IV	
SF_5^-	4	IV	
H_6TeO_6	6	VI	
ClOF_5	7	VII	
ICl_2^-	1	I	
IF_6^+	7	VII	
IF_6^-	5	V	
XeO_3F_2	8	VIII	

^a IF_6^- ist eine seltene Ausnahme von der Regel, es ist regulär oktaedrisch weil es ein sterisch inertes Elektronenpaar enthält. Ähnliches gilt für BrF_6^- . IF_7 befolgt hingegen die Regel mit einer pentagonal bipyramidalen Struktur.

Anhang

Lösung zu Aufgabe 4.1 auf Seite 19:



Symmetrieelemente: E, C₃, σ_h, 3 σ_v, 3 C₂, S₃

Lösung zu Aufgabe 4.2 auf Seite 19:

BF₃ ist trigonal-planar. PF₃ ist trigonal-pyramidal.

- a) E, C₃, 3 σ_v
- b) σ_h, 3 C₂, S₃ (nur bei BF₃)

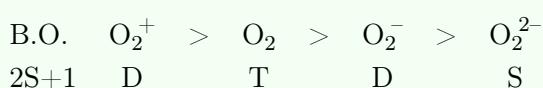
Lösung zu Aufgabe 4.3 auf Seite 19:

- | | | |
|----------------------------|--|--|
| a) BF ₃ : nein | d) PF ₅ : nein | g) F ₂ C=CF ₂ : ja |
| b) SiF ₄ : nein | e) [XeF ₅] ⁻ : nein | |
| c) XeF ₄ : ja | f) SF ₆ : ja | h) H ₂ C=C=CH ₂ : nein |

Lösung zu Aufgabe 4.4 auf Seite 19:

	Drehachsen C _n	Spiegelebenen σ _v , σ _h	Drehspiegelachsen S _n	Weitere Symmetrieelemente
BBr ₃	1 C ₃ , 3 C ₂	3 σ _v , 1 σ _h	1 S ₃	E
NH ₃	1 C ₃	3 σ _v , keine σ _h	keine	E
NH ₂ Cl	keine	keine σ _v , 1 σ _h	keine	E
C ₆ H ₆	1 C ₆ , 6 C ₂	6 σ _v , 1 σ _h	1 S ₆	E, i

Lösung zu Aufgabe 5.1 auf Seite 27:



Anhang

Lösung zu Aufgabe 5.2 auf Seite 27:

- a) Siehe Beispiel 5.3.
- b) NO^+ besitzt ein Elektron weniger als NO. Dieses wird aus einem antibindenden Orbital entfernt. $BO = 6 * 0.5 = 3$
 NO^- besitzt ein Elektron mehr als NO. Dieses wird in ein antibindendes Orbital eingebaut. $BO = 6 * 0.5 + 2 * -0.5 = 2$
- c) Die Bindungslänge nimmt mit abnehmender BO zu: $\text{NO}^+ < \text{NO} < \text{NO}^-$
- d) NO^+ ist diamagnetisch (keine ungepaarten Elektronen). Die beiden anderen Teilchen haben ein bzw. zwei ungepaarte Elektronen. Sie sind paramagnetisch.
- e) NO^+ ist isoelektronisch mit N_2 . NO^- ist isoelektronisch mit O_2 .

Lösung zu Aufgabe 5.3 auf Seite 28:

Bindungsordnung	# ungesp. e ⁻	Gesamtspin S	Multiplizität 2S + 1	Bezeichnung	Magnetismus
B ₂	1	2	1	3	Triplette Paramagn.
C ₂	2	0	0	1	Singulett Diamagn.
N ₂	3	0	0	1	Singulett Diamagn.
O ₂	2	2	1	3	Triplette Paramag.
F ₂	1	0	0	1	Singulett Diamagn.

Lösung zu Aufgabe 6.1 auf Seite 31:

- a) 12
- b) 12
- c) 8
- d) 12
- e) 6

Lösung zu Aufgabe 6.2 auf Seite 33:

a)

Gittertyp	Koordinationszahl	# Kugeln in EZ	Dichteste Packung
 Kubisch primitiv	6	1	Nein

Anhang

	Kubisch innenzentriert	8	2	Nein
	Kub. flächenzentr. / kdp	12	4	Ja
	Hex. dicht. Packung	12	6	Ja

- b) Das Gitter enthält n Oktaederlücken und 2n Tetraederlücken.
 c) Die Kugeln berühren sich in C entlang der Flächendiagonale. Danach gilt:

$$\begin{aligned}
 (4r)^2 &= 2a_0^2 \\
 4r &= \sqrt{2}a_0 \\
 a_0 &= \frac{4r}{\sqrt{2}} \\
 &= \frac{500 \text{ pm}}{\sqrt{2}} = 354 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 6.3 auf Seite 35:

- a) Acht Tetraederlücken (2n).
 b) Bei CaF_2 alle, bei ZnS die Hälfte.

c)	# Atome in der Elementarzelle		K.Z. der Ionen	
	Kation	Anion	Kation	Anion
ZnS-Gitter	4	4	4	4
CaF_2 -Gitter	4	8	8	4

Lösung zu Aufgabe 6.4 auf Seite 36:

CsCl-Typ: TlCl (0.83), CsI (0.76)
 NaCl-Typ: CaS (0.54), NaI (0.46), LiBr (0.39)
 ZnS-Typ: SiC , AgI

Anhang

Lösung zu Aufgabe 6.5 auf Seite 37:

$$E_C = -\frac{2.519 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 1 \cdot (1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C})^2}{4\pi \cdot 8.859 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \cdot 253 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = -2765 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Lösung zu Aufgabe 6.6 auf Seite 39:

a)

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ &= \Delta_{\text{sub}} H^\circ + \Delta_{I(1)} H^\circ + \Delta_{I(2)} H^\circ + \Delta_{\text{dis}} H^\circ + 2\Delta_{\text{EA}} H^\circ + \Delta_{\text{Gitter}} H^\circ \\ \Delta_{\text{Gitter}} H^\circ &= \Delta_f H^\circ - [\Delta_{\text{sub}} H^\circ + \Delta_{I(1)} H^\circ + \Delta_{I(2)} H^\circ + \Delta_{\text{dis}} H^\circ + 2\Delta_{\text{EA}} H^\circ] \\ &= -1243 - [201 + 590 + 1145 + 158 + 2 \cdot (-328)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2681 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\Delta_r H^\circ = -2 \cdot (-253) + 0 + (-1243) = -737 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Wäre es möglich eine Verbindung «CaF» zu synthetisieren, so würde diese sofort in Ca und CaF₂ zerfallen. Trotz negativer Bildungsenthalpie ist «CaF» daher nicht stabil.

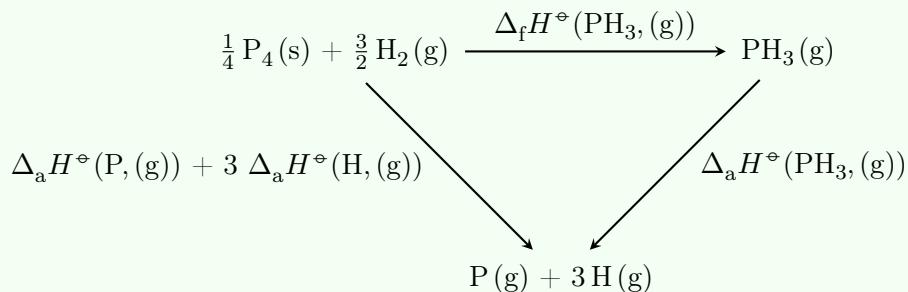
c)

	# Atome in der Elementarzelle		K.Z. der Ionen im Kristal	
	Kation	Anion	Kation	Anion
NaCl-Gitter	4	4	6	6
CsCl-Gitter	1	1	8	8
CaF ₂ -Gitter	4	8	8	4

Lösung zu Aufgabe 6.7 auf Seite 39:

Bei der Atomisierung von PH₃ werden drei P-H-Bindungen gespalten. Die P-H-Bindungsenthalpie beträgt daher genau ein Drittel der Standard-Atomisierungsenthalpie von PH₃ $\Delta_a H^\circ(\text{PH}_3, (\text{g}))$.

Anhang



$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g})) + \Delta_a H^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g})) &= \Delta_a H^\ominus(\text{P}, (\text{g})) + 3\Delta_a H^\ominus(\text{H}, (\text{g})) \\ \Delta_a H^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g})) &= \Delta_a H^\ominus(\text{P}, (\text{g})) + 3\Delta_a H^\ominus(\text{H}, (\text{g})) - \Delta_f H^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g})) \\ &= [315 + 3 \cdot 218 - 6] \text{ kJ mol}^{-1} = 963 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_b H^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g})) &= \frac{1}{3} \cdot \Delta_a H^\ominus(\text{PH}_3, (\text{g})) \\ &\equiv 321 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Lösung zu Aufgabe 7.1 auf Seite 40:

Wasserstoffsäuren: HF, H₂S, HCl, HI, H₂Se

Hydride: LiH, MgH₂, LiAlH₄

Lösung zu Aufgabe 7.2 auf Seite 42:

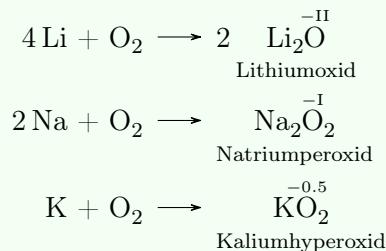
B_2H_6 ist eine typische 3z-2e Verbindung. Al_2Cl_6 weisst gewöhnliche 3z-4e Bindungen auf. Jeweils ein Lonepair von Cl liefert Elektronendichte an ein Al Atom durch eine dative Bindung.

Lösung zu Aufgabe 7.3 auf Seite 42:

Beide Verbindungen können ihr Oktett durch 2z-2e Bindungen nicht erreichen. Stattdessen bilden sie 3z-2e Bindungen mit den Wasserstoffen. Berylliumhydrid bildet Polymere und Boran bildet Dimere. Die Struktur von «BeH₂» ist in Abb. 7.2 dargestellt. Beachtet die tetraedrische Umgebung der beiden Zentralatome beim Zeichnen.

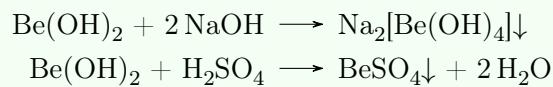
Anhang

Lösung zu Aufgabe 8.1 auf Seite 45:

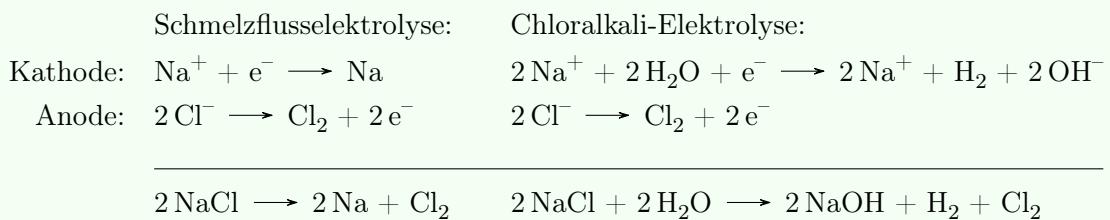


Siehe MO-Schema in Beispiel 5.2. Es befindet sich ein ungepaartes Elektron im HOMO.

Lösung zu Aufgabe 8.2 auf Seite 45:



Lösung zu Aufgabe 8.3 auf Seite 46:



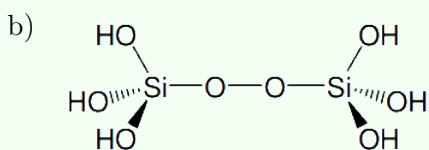
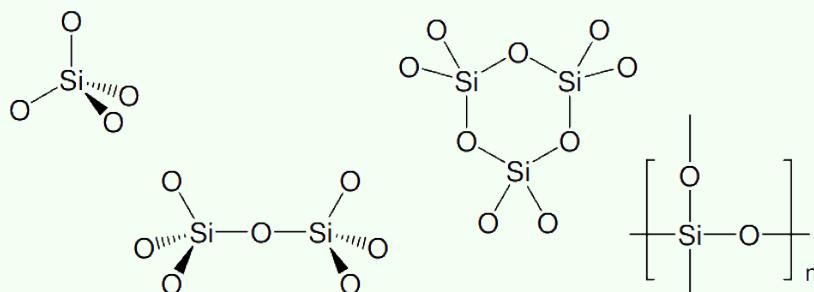
Lösung zu Aufgabe 10.1 auf Seite 51:

- a) i) $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$
ii) $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$
iii) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$
- b) Ein schneller Blick auf die Bildungsenthalpien genügt, wenn man sich nicht sicher ist. i) ist exotherm, ii) und iii) sind endotherm.
- c) Boudouard
- d)
$$\begin{array}{rcl} \text{C} + \text{O}_2 & \rightleftharpoons & \text{CO}_2 \\ \text{CO}_2 + \text{C} & \rightleftharpoons & 2 \text{CO} \\ \hline 2 \text{C} + \text{O}_2 & \rightleftharpoons & 2 \text{CO} \end{array}$$
- e) iv) $2 \text{H}_2\text{O} + \text{Strom} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$

Anhang

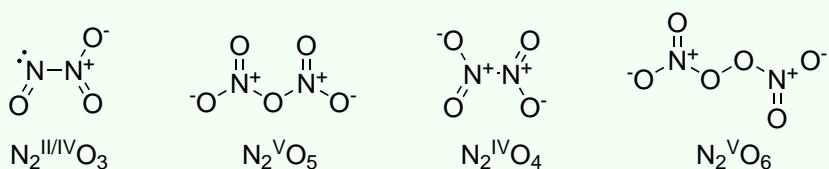
- v) $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 vi) $\text{CH}_4 + \text{Hitze} \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$
- f) iv) ist endotherm, v) ist exotherm und vi) ist endotherm.
- g) $4 \text{H}_2\text{O} + \text{Strom} \rightleftharpoons 4 \text{H}_2 + 2 \text{O}_2$
 $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Wärme}$
 $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Wärme}$
-
- Strom \rightleftharpoons Wärme
- h) Es handelt sich hier um ein Energie speicherndes Verfahren.

Lösung zu Aufgabe 10.2 auf Seite 54:



- c) Zeolithe können in den Hohlräumen Wasser einlagern. Sie wirken als Trockenmittel, Molekularsiebe, Ionenaustauscher und Katalysatoren.

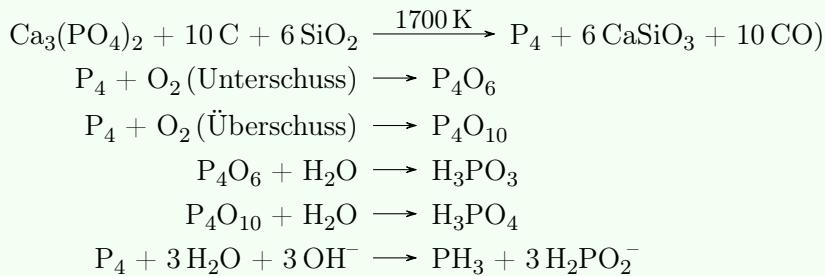
Lösung zu Aufgabe 11.1 auf Seite 56:



Anhang

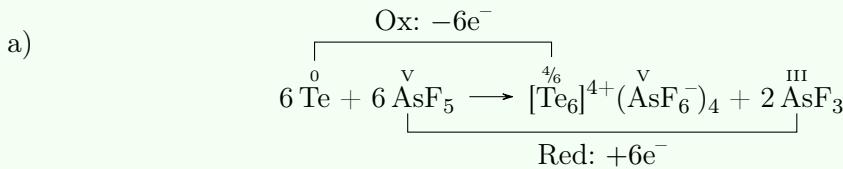
In allen Verbindungen liegt Stickstoff sp² hybridisiert und Sauerstoff als Oxidationszustand -II vor.

Lösung zu Aufgabe 11.2 auf Seite 57:



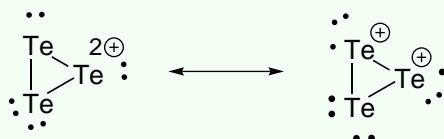
Für Strukturen siehe oben und im Kapitel über VSEPR.

Lösung zu Aufgabe 12.1 auf Seite 60:



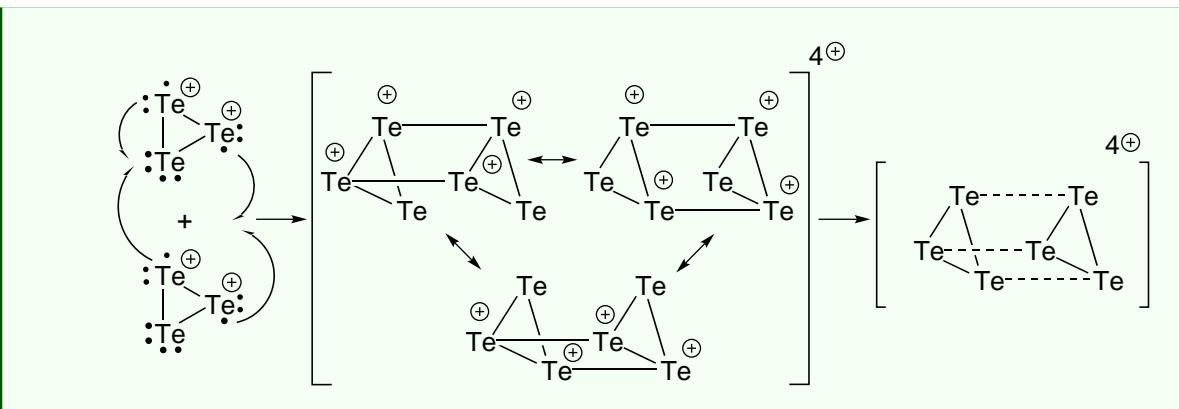
- b) Die Aufgabe ist nicht ganz einfach, aber machbar, wenn wir sie Schritt für Schritt durchgehen. Wir wissen, dass der Hexamer aus zwei Dreiringen besteht, die durch drei lange Bindungen verknüpft sind, deren Bindungsordnung kleiner als eins ist. Konstruieren wir zunächst den Dreiring, dann von dort aus das Prisma.

Tellur befindet sich in der sechsten Hauptgruppe und ist weit unten, das heißt es kann prinzipiell hypervalent sein, wird aber keine Doppelbindungen bilden. Zwei der drei Atome haben sechs Valenzelektronen, das dritte nur vier wegen der Ladung. Nun muss man zwei Resonanzstrukturen finden, die im Mittel drei Einfachbindungen und zwei kationische Tellur-Atome entsprechen.



Kombinieren wir nun zwei der Fragmente erhalten wir ein vierfach positiv geladenes Molekül. Am besten geht das mit der diradikalischen Resonanzstruktur. Wenn wir die beiden Radikale kombinieren, erhalten wir zwei Einfachbindungen, was einer Bindungsordnung von $\frac{2}{3}$ entspricht. Das erklärt auch die grösse Bindungslänge. Durch Resonanz sind die Bindungen gleichmässig über alle drei Ecken verteilt, also sind alle drei Bindungen in Wirklichkeit gleich lang.

Anhang



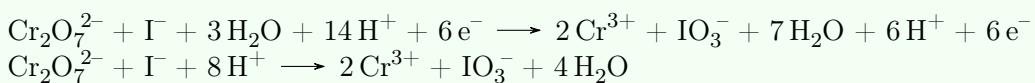
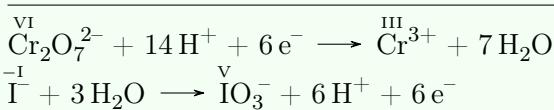
Lösung zu Aufgabe 13.1 auf Seite 62:

- a) Das Reduktionspotenzial $\Delta E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ beträgt in Wasser -0.42 V . Metalle mit negativerem Reduktionspotenzial werden von Wasser oxidiert. Das sind Na und Ba. Ni und Cu werden nicht angegriffen.
- b)
- $$2 \text{H}_2\text{O} + \text{Ba} \longrightarrow \text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2$$
- $$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Na} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$$
- c) Mit Salzsäure (1 M; $\Delta E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.00 \text{ V}$) wird zusätzlich Nickel oxidiert.
- $$2 \text{HCl} + \text{Ni} \longrightarrow \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$$

Lösung zu Aufgabe 13.2 auf Seite 62:

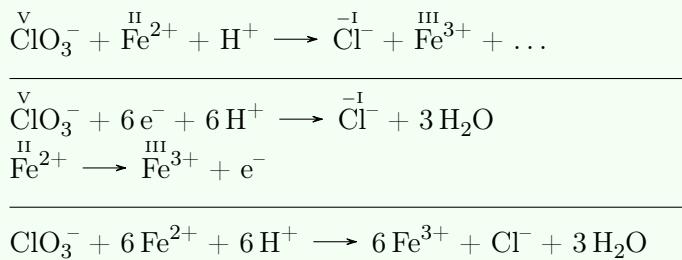
Ein Oxidationsmittel oxidiert einen anderen Stoff während es selbst reduziert wird. Die Frage ist also, welches Ion leichter reduziert wird. Entweder stellt man das Gesamtpotential für beide Möglichkeiten auf oder man vergleicht direkt die beiden Reduktionspotentiale. Tellur wird leichter reduziert, da das Reduktionspotential höher ist.

Lösung zu Aufgabe 13.3 auf Seite 62:



Anhang

Lösung zu Aufgabe 13.4 auf Seite 62:



$$\Delta E^0 = 1.45V - 0.77V = 0.68 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -zF\Delta E^0 = -RT \ln K$$

$$\begin{aligned} K &= \exp\left(\frac{zF\Delta E^0}{RT}\right) \\ &= \exp\left(\frac{6 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0.68 \text{ V}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) \\ &= 158.9 \end{aligned}$$

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen [1.007, 1.009]	2 Be beryllium 9.012	3 Li lithium [6.938, 6.997]	4 Mg magnesium [24.30, 24.31]	5 V vanadium 50.94	6 Cr chromium 52.00	7 Mn manganese 54.94	8 Fe iron 55.85	9 Co cobalt 58.93	10 Ni nickel 58.69	11 Cu copper 63.55	12 Zn zinc 65.38(2)	13 B boron 10.80, 10.83	14 C carbon 12.00, 12.02	15 N nitrogen 14.00, 14.01	16 O oxygen 15.99, 16.00	17 F fluorine 19.00	18 He helium 4.003
3 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.97	35 Br bromine 79.90, 79.91	36 Kr krypton 83.80
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenum 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium 204.3, 204.4	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium 209.0	85 At astatine	86 Rn radon
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Uut ununtrium	114 Fl flerovium	115 Uup ununpentium	116 Lv livermorium	117 Uus ununseptium	118 Uuo ununoctium



INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 144.2	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.0	71 Lu lutetium 175.0
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 8 January 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.