

Antworten zur Vordiplomsklausur „Anorganische Chemie“ im WS 02/03 für Physiker

1. Die Elektronegativität nach Pauling ist definiert durch die Fähigkeit eines Elements Bindungselektronen an sich zu ziehen. Dies ist eine relative Skala, daher wurde als Bezugspunkt das am stärksten elektronegative Element Fluor mit 3,98 definiert.

Sie nimmt im Periodensystem von links nach rechts zu (wegen höherer Kernladungszahl) und von oben nach unten ab (wegen größerem Atomradius). Es gibt auch keine eindeutige Messungen für die Elektronegativität, da sich diese auf ein Atom in einer Verbindung (Einfachbindung) bezieht und nicht auf isolierte gasförmige Atome wie z.B. bei der Elektronenaffinität oder Ionisierungsenergie.

Somit kann man nur qualitative Aussagen über eine Verbindung auf Grund der Elektronegativitäten machen.

Pauling bestimmte die Elektronegativitäten experimentell aufgrund der Energiedifferenz zwischen der polaren Bindung zweier verschiedener Atome A und B und den unpolaren Verbindungen AA und BB der beiden gleichen Atome:

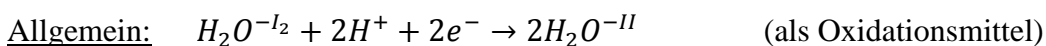
$$E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}} = 96,48 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} (\chi_A - \chi_B)^2$$

Die Elektronegativität nach Mulliken nutzt die Elektronenaffinität und Ionisierungsenergie, um damit eine Aussage über die Elektronegativität zu treffen:

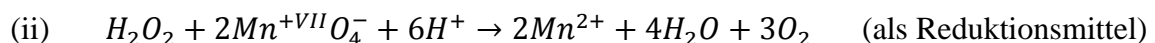
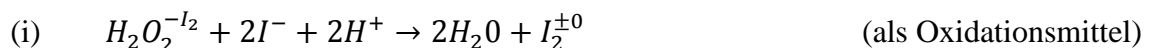
$$\chi_M = \frac{1}{2} [IE(v) + EA(v)] \quad v: \text{im Valenzzustand}$$

2. Weil der Sauerstoff im Wasserstoffperoxid in der Oxidationszahl -I vorkommt. Damit kann er zum O^{-II} reduziert oder zum $O^{\pm 0}$ oxidiert werden und er selber damit als Oxidations- bzw. Reduktionsmittel dienen.

Es ist aber allgemein eher ein Oxidationsmittel, nur bei Gegenwart starker Oxidationsmittel wie $Mn(+VII)O_4^-$ oder $Pb(+IV)O_2$ kann es als Reduktionsmittel wirken.



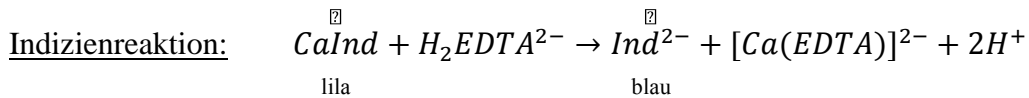
Bsp.:



3.

- a) Als Beispiel sei die Ca^{2+} - Komplexometrie genannt. Die Probelösung wird zunächst mit etwas Calconcarbon-Verreibung (+NaOH, weil pH über 12 sein muss, sonst kann auch Mg einen lila Komplex bilden) als Indikator versetzt, welches mit dem Calcium einen lila Komplex bildet. Dann wird eine EDTA-Lösung hinzugegeben, deren Komplex mit Calcium sehr viel stabiler ist als der Calciumcarbonsäure-Komplex. So wird nun alles freie Calcium vom EDTA gebunden und am Äquivalenzpunkt wird nun auch der Calciumcarbonsäure-Komplex zerstört, sodass die Farbe von lila nach blau umschlägt:

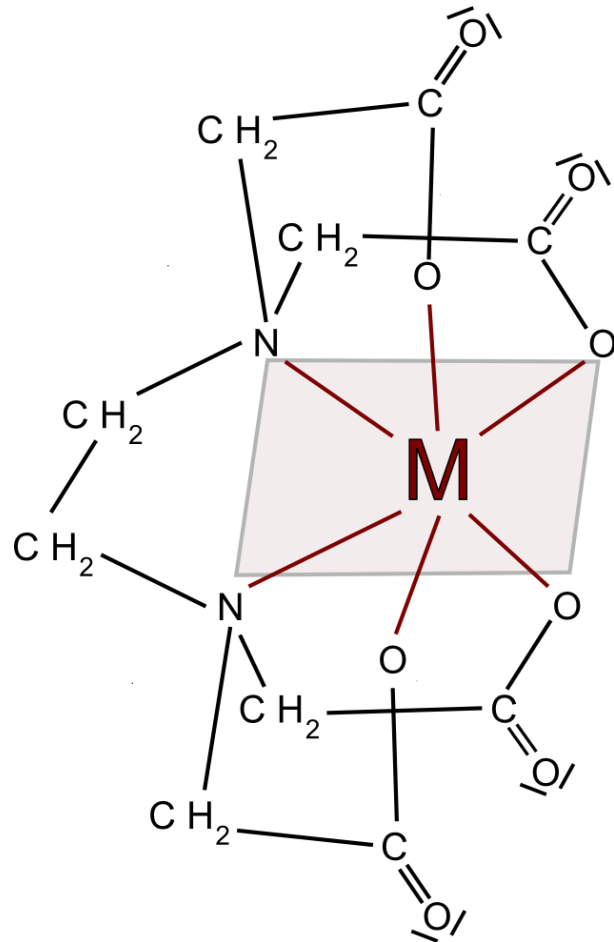




b) Der komplette Name von EDTA heisst Ethyldiamintetraessigsäure.
 EDTA ist ein Chelatligand (Scherenligand), also ein Molekül, dass sich bei Komplexverbindungen scherenartig an bis zu 6 Positionen eines Zentralatoms gleichzeitig anlagert und es damit quasi umgibt. Es ist damit mehrzählig.
 EDTA-Komplexe sind sehr stabil, da das umgebende EDTA das Zentralatom teilweise isolieren kann.

c) Struktur:

d) Ein Chelatkomplex ist ein mehrzähliger Komplex wie EDTA oder Diamminoethan, welche sich an mehreren Stellen des Zentralatoms koordinieren und es somit wie eine „Krebsschere“ (= griechisch „chele“) umgeben.



4. Wenn man noch Fe^{2+} in der Lösung hat, muss dieses nun zunächst mit H_2O_2 unter Wärmezufuhr oxidieren und das H_2O_2 dann auskochen. Dann puffert man mit Essigsäure oder Ammoniumcarbonat etwa auf pH 5,5 und fällt die Lösung mit Urotropin. Es fallen nun die Eisenhydroxide (braun) und Aluminiumhydroxide (weiss) aus. Diese zentrifugiert man ab und löst den Niederschlag in HCl . Nun macht man einen alkalischen Sturz. Dazu mischt man sich eine 1:1 Mischung aus $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ und erwärmt diesen. Dann gießt man hierin langsam (Vorsicht : Säure auf Base!!!) die aufgelösten Eisen- und Aluminiumhydroxide hinein. Das Eisen sollte nun als rotbraunes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gefällt sein, wohingegen das Aluminium als Hydroxidkomplex $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ gelöst bleibt. Wenn man das Aluminium nun noch fällen möchte, kann man dies bei pH 9 (Puffer: Ammoniumchlorid) zum Beispiel mit TAA oder oder Ammoniumcarbonat machen. Genauso kann man nun das verbliebende Kobalt in dem Zentrifugat fällen.

Nachweis:

i. Eisen: Nachweis als Eisenthiocyanat $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Dazu löst man nun den rotbraunen Eisenhydroxidniederschlag mit verdünnter Salzsäure und gibt zu einem Tropfen Lösung auf einer

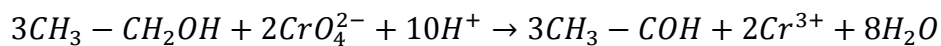
Tüftelplatte 1 Tropfen 1 molare Ammoniumthiocyanatlösung. Eine blutrote Färbung zeigt dann Eisen an.

ii. Aluminium: Nachweis als „Thenards Blau“. Den gefällten Aluminiumniederschlag auf einer Magnesiumrinne mit einer sehr verdünnten Kobaltnitrat-Lösung versetzen und in die oxidierende Flamme halten. Eine blaue Färbung ($CoAl_2O_4$) zeigt Aluminium an.

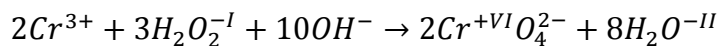
iii. Kobalt: Nachweis als Phosphorsalzperle. Zunächst ein Phosphorsalz (z.B. $NaNH_4HPO_4$) in der Flamme schmelzen, dann einige Krümel des Kobaltniederschlags auf das geschmolzene Salz geben und dies nun in die oxidierende oder reduzierende Flamme halten. Eine tiefblaue Färbung zeigt in der Hitze und Kälte Kobalt an.

5.

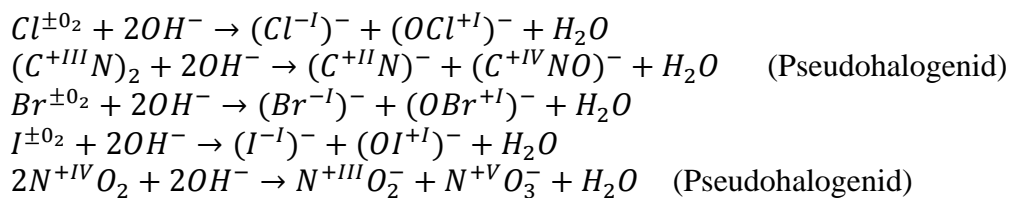
a) Bei der Reaktion von Chromat mit Ethanol wird das $Cr^{+VI}O_4^{2-}$ zum $Cr(III)$ reduziert:



Bei der Reaktion von Chromat mit Wasserstoffperoxid im Alkalischen wird $Cr(III)$ zu $Cr^{+VI}O_4^{2-}$ oxidiert:



b) Es passiert eine Disproportionierung.



6.

a) Die Ionisierungsenergie ist die Energie die benötigt wird, um einem isolierten Atom im gasförmigen Zustand ein Elektron zu entfernen, es somit positiv zu ionisieren.

Die Elektronenaffinität bezeichnet die Energie die frei wird (deswegen negativ definiert), wenn sich ein Elektron an ein Atom im Gaszustand anlagert.

Die Elektronegativität gibt das Bestreben eines Atoms an, Bindungselektronen an sich zu ziehen.

b) Innerhalb einer Periode nimmt sie auf Grund der steigenden positiven Kernladungszahl zu, innerhalb einer Gruppe auf Grund des größeren Atomradius ab. Die kann alles aus dem Coulomb'schen Gesetz abgeleitet werden:

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q \cdot q}{r^2}$$

Somit folgt für die Anziehungskraft eines Atoms, abhängig von der Kernladungszahl und dem Radius r :

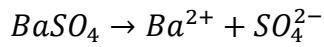
$$F = k \cdot \frac{z}{r^2}$$

c) Für die Elektronegativität gilt dasselbe wie für die Ionisierungsenergie.

7.

a) Barium:

Wir stellen nun zunächst das Massenwirkungsgesetz auf:



$$K = \frac{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{BaSO}_4)}$$

Die Konzentration (bzw. Dichte) eines Feststoffes $c(\text{BaSO}_4)$ ist konstant und kann daher in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden:

$$L \stackrel{\text{def}}{=} K \cdot c(\text{BaSO}_4) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$\rightarrow c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{10^{-10} \text{mol}^2/\text{l}^2}{c(\text{Ba}^{2+})} = 10^{-8} \text{mol/l}$$

Strontium:

Wenn wir das ganze analog für Strontium machen kommen wir auf:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Damit fällt zunächst Bariumsulfat bei der Sulfationenkonzentration von $c = 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ aus.

b) Mit dem Löslichkeitsprodukt folgt wieder:

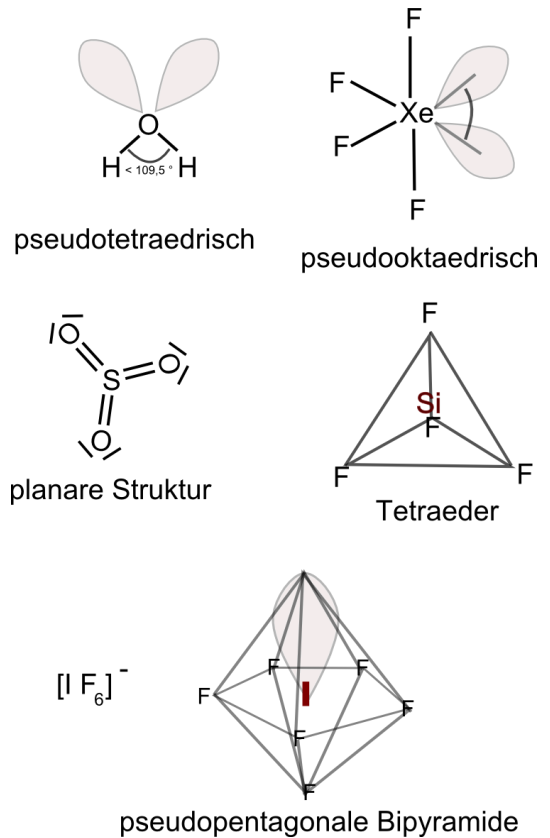
$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{c(\text{SO}_4^{2-})} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$c(\text{Sr}^{2+}) = \frac{L_{\text{BaSO}_4}}{c(\text{SO}_4^{2-})} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

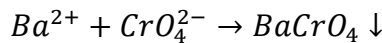
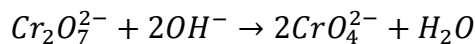
8.

a)

b) Allgemein nutzt man hierzu Lewis-Theorie und die VSEPR-Theorie (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Die Lewis-Theorie nutzt man um die Koordination und Struktur der Verbindung herauszufinden, die genaue Geometrie findet man dann mit der VSEPR-Theorie, die eine erweiterte Version der Lewis-Theorie darstellt und besagt, dass nichtbindende, also freie Elektronenpaare mehr Platz beanspruchen als bindende. So kommt es zum Beispiel beim Wasser nicht zu einer vollkommen tetraedrischen Struktur, sondern nur zu einer pseudotetraedrischen Struktur in der die Bindungswinkel nicht alle $109,5^\circ$ betragen.



9. Man löst sie in Essigsäure, puffert mit Natriumacetat und gibt Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Da Barium wird nun als gelbes $BaCrO_4$ gefällt und das Calcium und Strontium bleibt in Lösung. Reaktionsgleichung:



Begründung: Wir müssen nur die Löslichkeitsprodukte (bei $20^\circ C$) von Bariumchromat, mit denen von Strontium- und Calciumchromat betrachten.

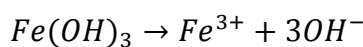
$$L_{BaCrO_4} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$L_{SrCrO_4} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$L_{CaCrO_4} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Das bedeutet, dass auf Grund der sehr geringen Löslichkeit von Bariumchromat eine quantitative Fällung eintritt, bevor das Löslichkeitsprodukt der anderen Chromate erreicht wird.

10. Zunächst betrachten wir wieder das Löslichkeitsprodukt:



Nun können wir das Löslichkeitsprodukt aufstellen:

$$L = C^3(OH^-) \cdot C(Fe^{3+})$$

$$C(OH^-) = \sqrt[3]{\frac{L}{C(Fe^{3+})}}$$

Jetzt benötigen wir noch die Konzentration des Eisens in der Lösung. Wir haben:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad \rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,5 \text{ l}} = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Somit folgt:

$$C(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{L}{C(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-36} \text{ mol}^4/\text{l}^4}{10^{-3} \text{ mol/l}}} = 10^{-11} \text{ mol/l}$$

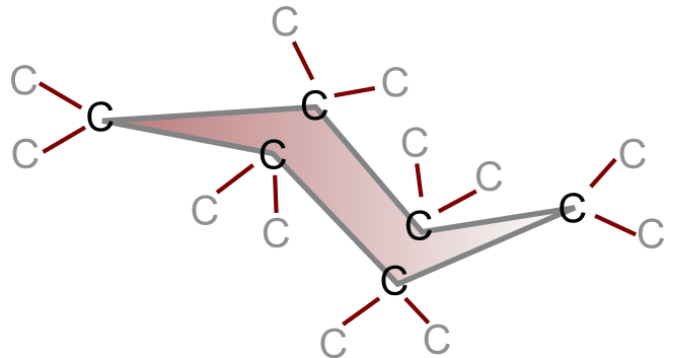
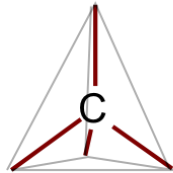
Damit können wir den pOH-Wert bestimmen:

$$pOH = -\lg C(\text{OH}^-) = 11 \quad \rightarrow pH = 14 - pOH = 3$$

Antworten zur Vordiplomsklausur „Anorganische Chemie“ im WS 02/03 für Physiker

1. Die 3 Modifikationen des Kohlenstoffs sind Graphit, Diamant und Fullerene. Die Koordinationszahl von Diamant ist 4, die von Graphit und der Fullerene 3.

Beim Diamanten gibt es eine Grundstruktur aus 6 Kohlenstoffatomen, die in einem Ring mit trans-Form miteinander verknüpft sind. Diese Ringe liegen dann so aneinander, dass jedes Kohlenstoffatoms tetraedrisch mit 4 anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist.



Es ist daher das härteste bekannte Material. Da keine freien Elektronen existieren, ist Diamant zudem optisch durchlässig und isoliert Strom. Er bricht zudem Licht sehr stark.

Der Graphit besteht aus 6-er Kohlenstoffesseln wie der Diamant, die jedoch planar angeordnet sind, d.h. Jedes Kohlenstoffatom ist nur mit 3 anderen verbunden. In den Ringen gibt es ein delokalisiertes Elektronensystem, die für die Lichtundurchlässigkeit und Leitfähigkeit von Graphit verantwortlich sind. Der Graphit ist sehr spröde, was daran liegt, dass die einzelnen Schichten sehr leicht auseinander gebrochen werden können.

**trigonal planare Koordination
sp²-Hybridisierung
Schichtstruktur**



Fullerene sind „Bälle“ aus Kohlenstoff, die oft aus 60 oder mehr Kohlenstoffatomen bestehen. Sie sind aus 5- und 6-Ringen aufgebaut und besitzen wie Graphit ein delokalisiertes Elektronensystem. Daher sind sie optisch nicht durchlässig und stromleitend.

2. Wenn man noch Fe^{2+} in der Lösung hat, muss dieses nun zunächst mit H_2O_2 unter Wärmezufuhr oxidieren und das H_2O_2 dann auskochen.

Dann puffert man mit Essigsäure oder Ammoniumcarbonat etwa auf pH 5,5 und fällt die Lösung mit Urotropin. Es fallen nun die Eisenhydroxide (braun) und Aluminiumhydroxide (weiss) aus. Diese zentrifugiert man ab und löst den Niederschlag in HCl .

Nun macht man einen alkalischen Sturz. Dazu mischt man sich eine 1:1 Mischung aus $NaOH + H_2O_2$ und erwärmt diesen. Dann gießt man hierin langsam (Vorsicht : Säure auf Base!!!) die aufgelösten Eisen- und Aluminiumhydroxide hinein. Das Eisen sollte nun als rotbraunes $Fe(OH)_3$ gefällt sein, wohingegen das Aluminium als Hydroxidkomplex $[Al(OH)_4]^-$ gelöst bleibt. Wenn man das Aluminium nun noch fällen möchte, kann man dies bei pH 9 (Puffer: Ammoniumchlorid) zum Beispiel mit TAA oder oder Ammoniumcarbonat machen.

Genauso kann man nun das verbliebende Kobalt in dem Zentrifugat fällen.

Nachweis:

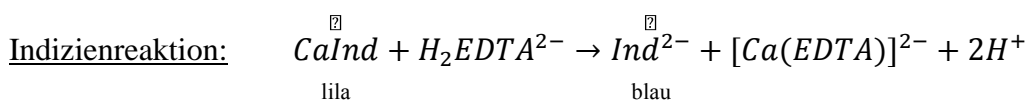
i. Eisen: Nachweis als Eisenthiocyanat $Fe(SCN)_3$. Dazu löst man nun den rotbraunen Eisenhydroxidniederschlag mit verdünnter Salzsäure und gibt zu einem Tropfen Lösung auf einer Tüftelplatte 1 Tropfen 1 molare Ammoniumthiocyanatlösung. Eine blutrote Färbung zeigt dann Eisen an.

ii. Aluminium: Nachweis als „Thenards Blau“. Den gefällten Aluminiumniederschlag auf einer Magnesiumrinne mit einer sehr verdünnten Kobaltnitrat-Lösung versetzen und in die oxidierende Flamme halten. Eine blaue Färbung ($CoAl_2O_4$) zeigt Aluminium an.

iii. Kobalt: Nachweis als Phosphorsalzperle. Zunächst ein Phosphorsalz (z.B. $NaNH_4HPO_4$) in der Flamme schmelzen, dann einige Krümel des Kobaltniederschlags auf das geschmolzene Salz geben und dies nun in die oxidierende oder reduzierende Flamme halten. Eine tiefblaue Färbung zeigt in der Hitze und Kälte Kobalt an.

3.

a) Als Beispiel sei die Ca^{2+} – Komplextitrierung genannt. Die Probelösung wird zunächst mit etwas Calconcarbon-Verreibung (+NaOH, weil pH über 12 sein muss, sonst kann auch Mg einen lila Komplex bilden) als Indikator versetzt, welches mit dem Calcium einen lila Komplex bildet. Dann wird eine EDTA-Lösung hinzugegeben, deren Komplex mit Calcium sehr viel stabiler ist als der Calciumcarbonsäure-Komplex. So wird nun alles freie Calcium vom EDTA gebunden und am Äquivalenzpunkt wird nun auch der Calciumcarbonsäure-Komplex zerstört, sodass die Farbe von lila nach blau umschlägt:



b) Der komplette Name von EDTA heisst Ethyldiamintetraacetat.

EDTA ist ein Chelatligand (Scherenligand), also ein Molekül, dass sich bei Komplexverbindungen scherenartig an bis zu 6 Positionen eines Zentralatoms gleichzeitig anlagert und es damit quasi umgibt. Es ist damit mehrzählig.

EDTA-Komplexe sind sehr stabil, da das umgebende EDTA das Zentralatom teilweise isolieren kann.

c) Struktur:

d) Ein Chelatkomplex ist ein mehrzähligter Komplex wie EDTA oder Diamminoethan, welche sich an mehreren Stellen des Zentralatoms koordinieren und es somit wie eine „Krebsschere“ (= griechisch „chele“) umgeben.

- 4.
- a) Eigenschaften ionischer Bindungen:
- ⊗ hoher Schmelz- und Siedepunkt
 - ⊗ in Schmelze oder Lösung hohe elektrische Leitfähigkeit
 - ⊗ häufig farblos und lichtdurchlässig, weil Elektronen der Bindung stark gebunden sind
 - ⊗ spröde und hart
 - ⊗ (Ionen) Kristallgitter als Feststoff

b) Kraft:

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

$$E_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r}$$

$$\pi = \text{Kreiszahl} \approx 3,14$$

$$\epsilon_0 = \text{elektrische Feldkonstante} = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$$

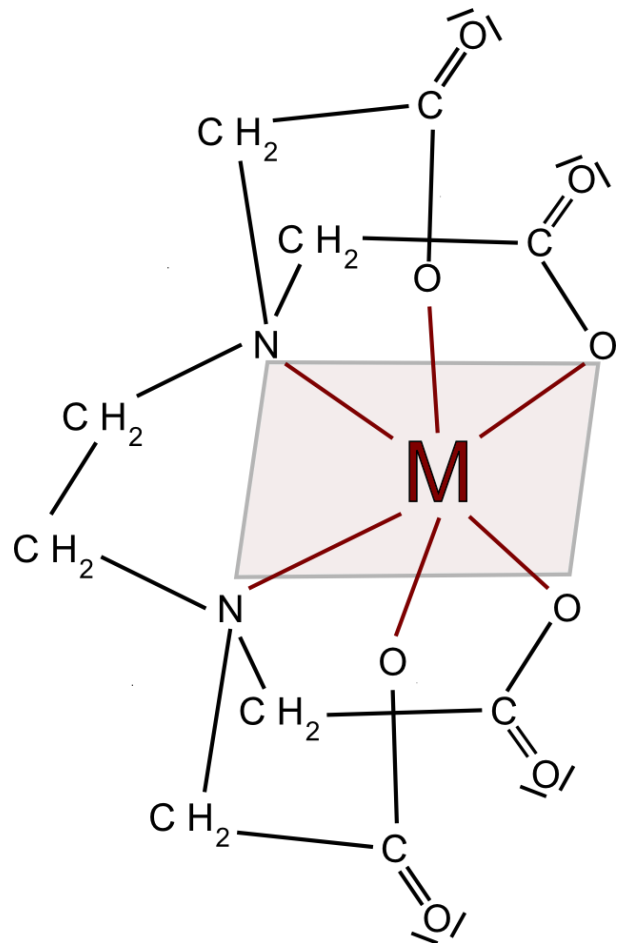
$$q_1, q_2 = \text{Ladung der beiden Ionen/Massen}$$

$$r = \text{Abstand zwischen den beiden Ionen/Massen}$$

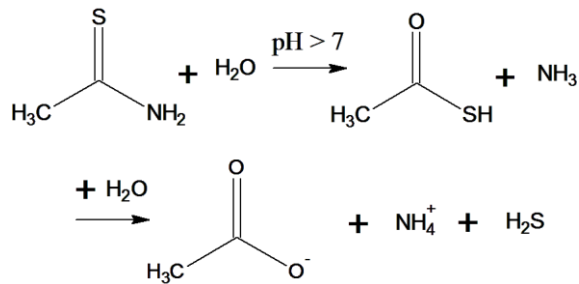
c) $Mg^{2+}O^{2-}$ und Na^+Cl^- haben zwar ähnliche Elektronegativitätsdifferenzen, jedoch sind die Atome beim MgO 2-fach ionisiert und beim $NaCl$ nur einfach. Damit ist nach dem Coulombschen Gesetz die Anziehungskraft beim MgO vier mal so groß wie beim $NaCl$.

Beim KI und KF hingegen lässt sich der höhere Schmelzpunkt des KF einfach durch die höhere Elektronegativitätsdifferenz erklären. Damit ist dieses Ionengitter stärker ionisiert und damit stabiler.

5.



a) Durch Zugabe von Thioacetamid (TAA) in Wasser kann Schwefelwasserstoff „in situ“ erzeugt werden.

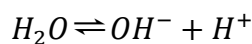


b) ???

c) ???

6.

a) Unter der Autoprotolyse des Wassers versteht man das Gleichgewicht zwischen dem H_2O und den OH^- und H^+ -Ionen im Wasser. Dieses kann man beschreiben durch:



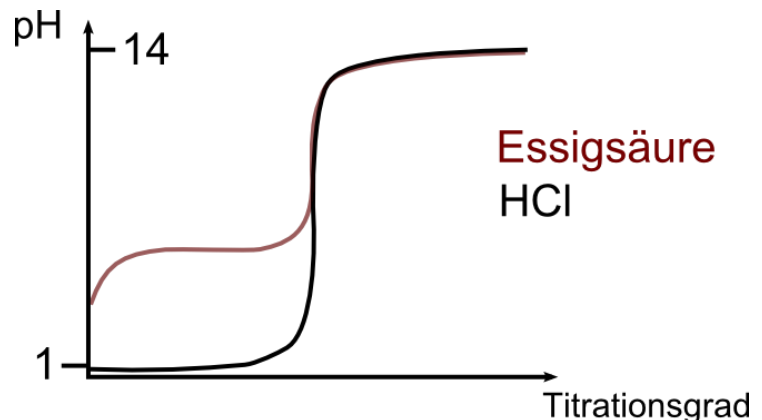
Damit folgt für das Massenwirkungsgesetz:

$$K_D = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Da das Wasser nur sehr wenig dissoziiert ist, kann man die Konzentration als konstant ansehen:

$$K = K_D \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \approx 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

b) HCl ist eine starke Säure und daher komplett dissoziiert. Die Zugabe von den OH^- -Ionen der Natronlauge ändert zunächst relativ wenig, weil immer noch genug H^+ -Ionen vorliegen um diese zu neutralisieren. Erst am Äquivalenzpunkt gibt es einen signifikanten Anstieg, da hier nun die OH^- -Konzentration stark ansteigen kann, weil nicht mehr genug H^+ -Ionen vorliegen.



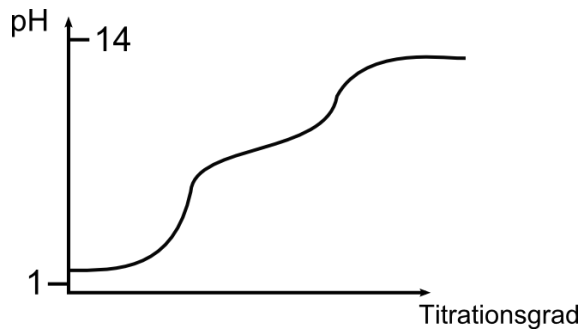
Essigsäure ist eine schwache Säure, die nur wenig dissoziiert ist. Damit beginnt die Kurve bei pH 3 und steigt gleich zu Beginn relativ stark an, da nur ein geringer H^+ -Überschuss vorliegt. Bei pH 5 jedoch ist nun die Konzentration von H^+ wieder so gering, dass wegen des Massenwirkungsgesetzes,

$$K_S = \frac{[\text{Ac}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HAc}]}$$

die Essigsäure wieder in Acetationen und H^+ zerfällt und die Lösung somit puffert. Erst wenn alle Essigsäure auf diese Weise dissoziiert ist (am Äquivalenzpunkt), gibt es wieder den starken Anstieg des pH Wertes, der sich dann natürlich wieder auf 14 einstellt, da Natronlauge eine starke Base ist.

c) Beim Äquivalenzpunkt liegen äquimolare Mengen einer Säure und einer Base vor, man hat dort dann einen Wendepunkt.

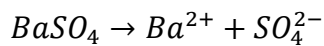
d)



7.

a) Barium:

Wir stellen nun zunächst das Massenwirkungsgesetz auf:



$$K = \frac{c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-})}{c(BaSO_4)}$$

Die Konzentration (bzw. Dichte) eines Feststoffes $c(BaSO_4)$ ist konstant und kann daher in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden:

$$L \stackrel{\text{def}}{=} K \cdot c(BaSO_4) = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$\rightarrow c(SO_4^{2-}) = \frac{10^{-10} \text{mol}^2/\text{l}^2}{c(Ba^{2+})} = 10^{-8} \text{mol/l}$$

Strontium:

Wenn wir das ganze analog für Strontium machen kommen wir auf:

$$c(SO_4^{2-}) = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Damit fällt zunächst Bariumsulfat bei der Sulfationenkonzentration von $c = 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ aus.

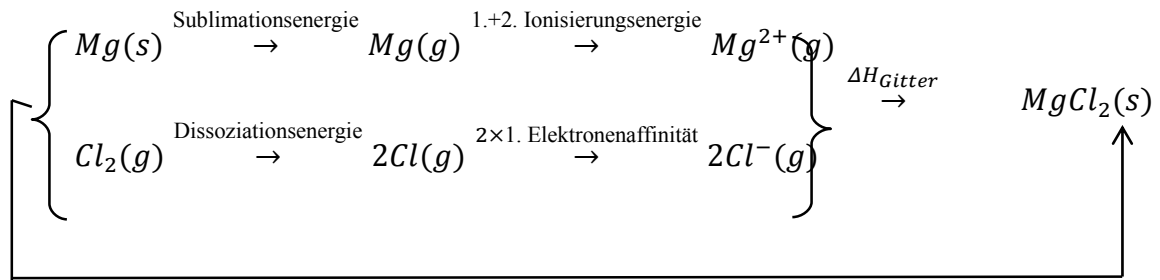
b) Mit dem Löslichkeitsprodukt folgt wieder:

$$c(Ba^{2+}) = \frac{L_{BaSO_4}}{c(SO_4^{2-})} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \qquad c(Sr^{2+}) = \frac{L_{BaSO_4}}{c(SO_4^{2-})} = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

8.

a) Die Gitterenergie ist die Energie, die freigesetzt wird, wenn sich Ionen in der Gasphase zu einem Ionenkristall zusammenfügen.

Eine Möglichkeit der Ermittlung ist sie mit Hilfe des Born-Haber-Kreisprozesses zu berechnen. Als Beispiel sei die Gitterenergie des $MgCl_2$ genannt.



b) Die Löslichkeit vieler Ionen liegt an der Polarität der Wassermoleküle. Diese zunächst durch Dipolwechselwirkungen die Ionen aus dem Kristall lösen und sich nun um die einzelnen Ionen legen und Komplexe mit ihnen bilden. Beim $AlCl_3$ würde dies zum Beispiel folgendermaßen aussehen: