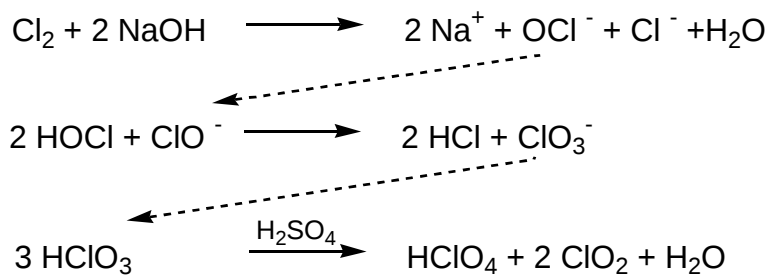


Anorganische Stoffchemie Lösung 20

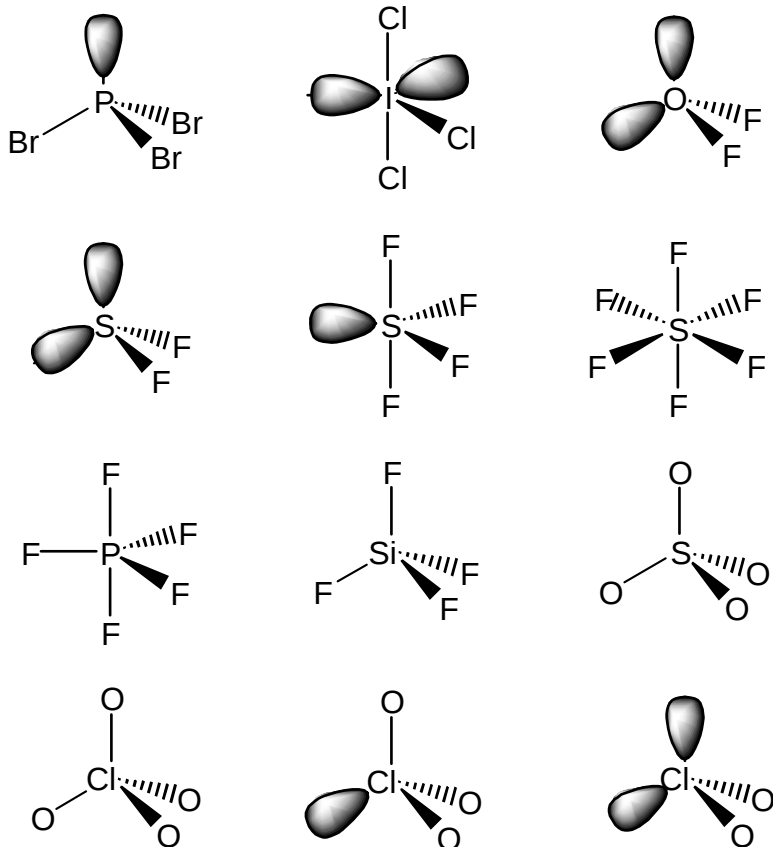
1. $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$ e) $\text{HSO}_4^- < \text{SO}_4^{2-}$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3$ f) $\text{F}^- > \text{Br}^-$
 $\text{H}_3\text{BO}_3 < \text{H}_2\text{CO}_3$ g) $\text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$
 $\text{H}_2\text{Se} < \text{HBr}$ h) $\text{SiO}_3^{2-} > \text{SO}_3^{2-}$

Schwächer als: < ; stärker als: >

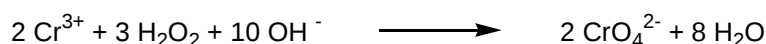
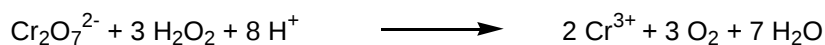
2.



3.



4.

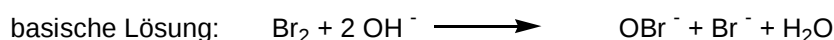


5.



$$E^\circ = E^\circ (\text{Br}_2 / \text{Br}^-) - E^\circ (\text{HOBr} / \text{Br}_2) = 1.07\text{V} - 1.59\text{V} = -0.52\text{V}$$

$$\log K = \frac{z E^\circ}{0.059} = -8.81 \quad K = 1.54 \times 10^{-9}$$



$$E^\circ = E^\circ (\text{Br}_2 / \text{Br}^-) - E^\circ (\text{BrO}^- / \text{Br}_2) = 1.07\text{V} - 0.45\text{V} = +0.62\text{V}$$

$$\log K = \frac{z E^\circ}{0.059} = +10.5 \quad K = 3.22 \times 10^{10}$$

Das Gleichgewicht liegt in saurer Lösung auf der Seite des elementaren Broms, in basischer Lösung hingegen auf der Seite von Bromid und Hypobromit. Dieses Ergebnis kann anhand des Versuches „Disproportionierung und Komproportionierung von Brom und Iod“ (<http://deix.ethz.ch>) überprüft werden.

6. Die Potenziale $E(\text{X}_2 / \text{X}^-)$ sind nicht vom pH-Wert abhängig. Das Potenzial $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$ ist hingegen stark pH-abhängig. Unter der Annahme vergleichbarer Konzentrationen beider Mangan-Ionen beträgt es bei pH 0 1.51 V, bei pH 3 1.23 V und bei pH 7 0.85 V. Folglich kann Chlorid nur bei pH 0 oxidiert werden, Bromid bei den pH-Werten 0 und 3 und Iodid bei 0, 3 und 7. Eine ausführliche Darstellung des Versuches mit entsprechenden Erläuterungen findet man unter <http://deix.ethz.ch>: „pH-abhängige Oxidation von Halogeniden mit KMnO_4 “.

7. $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol/l}$

Die Fällung beginnt, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Die dafür notwendige Mindestkonzentration an Sulfid-Ionen berechnet sich folgendermassen:

$$[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 10^{-15} ; [\text{S}^{2-}] = 10^{-13} \text{ mol/l}$$

Für den Grenz-pH-Wert der Fällung aus einer gesättigten H_2S -Lösung gilt für die Mangankonzentration die folgende Beziehung:

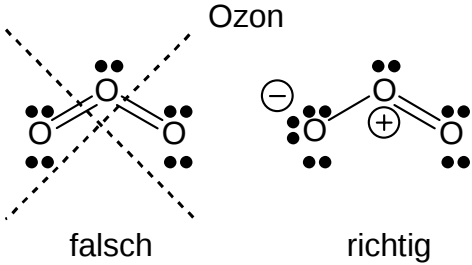
$$\log [\text{Mn}^{2+}] = 21 - \text{pK}_L - 2 \text{ pH und damit } \text{pH} = 0.5 (21 - \text{pK}_L - \log [\text{Mn}^{2+}])$$

$$\text{pH} = 0.5 (21 - 15 + 2) = 4$$

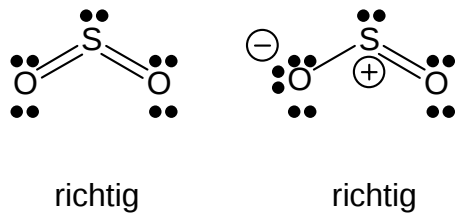
Die Fällung von Mangansulfid beginnt unter den gegebenen Bedingungen bei pH 4. In analoger Weise kann man den pH-Wert für die vollständige Fällung berechnen. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Fällung bei pH 6 vollständig.

8. Der Hauptgrund für die Nichtexistenz von SCl_6 und ICl_7 besteht darin, dass das Chloratom einen deutlich grösseren Radius hat als das Fluoratom. Aus räumlichen Gründen lassen sich daher 6 oder 7 Chloratome nicht um Schwefel oder Iod anlagern. Auf Grund des grösseren Atomabstandes in den Chloriden ist ausserdem die Bindungsenergie geringer, so dass die Hybridisierungsenergie für den sechsbindigen Schwefel (sp^3d^2) und das siebenbindige Iod (sp^3d^3) nicht aufgebracht wird.
9. Nichtmetalle (ausser Wasserstoff) gehen so viele kovalente Bindungen ein, bis sie die acht Elektronen der folgenden Edelgaskonfiguration um sich haben. Das sind in der Regel 18-N (8-N) kovalente Bindungen, wobei N die Gruppennummer (in Klammern Hauptgruppennummer nach alter Zählung) darstellt. Elemente der 2. Periode (z.B. Sauerstoff) können das Oktett in keinem Fall überschreiten, da sie nur s- und p-Valenzorbitale besitzen. Bei Elementen höherer Perioden (z.B. Schwefel, Chlor) ist hingegen eine Oktettaufweitung möglich.

Beispiele:



Schwefeldioxid



Chlordioxid

