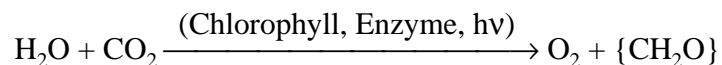


## Sauerstoff

### Vorkommen:

a) O<sub>2</sub>: Atmosphäre: 23% (21 Vol-%)

O<sub>2</sub> der Atmosphäre ist biolog. Ursprungs:



b) H<sub>2</sub>O: Meerwasser 86%

c) gebunden als Oxide, Silicate, ...:

Σ(Erdrinde, Meere, Biosphäre, Atmosphäre):

48.9% (⇒ häufigstes Element)

- auf Mondoberfläche: auch 44.6%
- im Universum nach H, He an 3. Stelle

## Sauerstoff

### Darstellung:

- Fraktionierte Destillation von flüssiger Luft (100 Mt pro Jahr vor allem für die Stahlindustrie)
- $2\text{KClO}_3 (400^\circ\text{C}) \Rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$
- $2\text{H}_2\text{O}_2 \{\text{Kat: MnO}_2, \text{I}^-, \text{Fe}^{3+}\} \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

### Eigenschaften:

farb-, geruch-, geschmackloses Gas, Löslichkeit: 31ml/l bei 20°C

Elektronegativität 3.5 (nur F höher)

krit. Temp: -118°C; K<sub>p</sub> = -183°C (vgl. N<sub>2</sub>: K<sub>p</sub> = -196°C)

O<sub>2</sub> – Molekül: Triplettzustand ⇒ paramagnetisch, aber träge (MO-Schema: Hollemann 350):

Triplett (↑ ↑) (+95kJ/mol) ⇒ Singulett1 (↓↑ —) (10<sup>-4</sup>s)  
Singulett1 (+63kJ/mol) ⇒ Singulett2 (↓ ↑) (<10<sup>-9</sup>s)

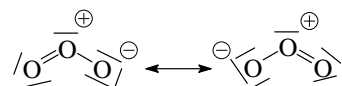
Singulett (diamagnetisch): Entsteht durch Licht oder durch chem. Reaktionen

sehr reaktiv: bleichen; Schutz des Blattgrüns durch β-Carotin: (⇒ Blätterverfärbung im Herbst)

Verwendung in org. Chemie:

[2+2], [4+2] Cycloaddition an Doppelbindung(en)

## Ozon O<sub>3</sub>

Gewinkeltes Molekül (117°): 

stechend riechendes blaues Gas, tiefblaue Flüssigkeit, schwarzvioletter Festkörper (F<sub>p</sub> = -192°C, K<sub>p</sub> = -112°C)

explosionsartige Zersetzung (in O<sub>2</sub>) durch Katalysatoren, UV; bei Abwesenheit von Kat., UV nur langsame Zers. bei 200°C

starke Absorption im UV (220-290 nm):

„Ozonloch“ durch Reaktion mit Stickoxiden und FCKWs

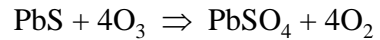
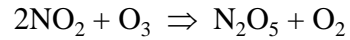
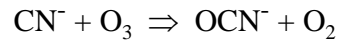
Darstellung: a) Ozonisator (stille Entladung durch 20 KV in metallbeschichteter Glasröhre) 10-15% O<sub>3</sub>

b) UV-Bestrahlung von O<sub>2</sub>

c) Elektrolyse von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

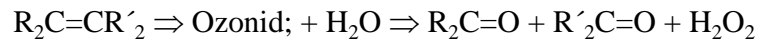
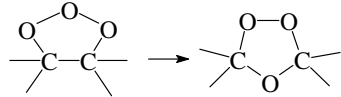
## Ozon O<sub>3</sub>

**Eigenschaften:** sehr starkes Oxidationsmittel; wird nur von F<sub>2</sub>, Perxenaten (Ba<sub>2</sub>XeO<sub>6</sub>), atomarem O, OH-Radikal übertroffen:



Addition an Doppelbindungen:

⇒ Primär-Ozonid ⇒ Ozonid:



**Verwendung:** Sterilisation von Lebensmitteln, Wasser, Luft, Organische Chemie

## H<sub>2</sub>O

Erde: 1,7\*10<sup>18</sup> Tonnen (Meere: 1,4\*10<sup>18</sup> Tonnen)

9 Kristallmodifikationen bekannt, häufig fehlgeordnet

Eis: Isolator (rein!); bei 0°C: ρ(s) = 0,9168, ρ(l) = 0,9999 g/cm<sup>3</sup>

Hydrate: a) kationische Komplexe: [Be(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>, [Mg(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>

Alaune [M(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[(Al,Fe,Cr)(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>[SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub><sup>2-</sup>

b) an Oxoanionen koordiniertes H<sub>2</sub>O:

CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (4 an Cu, 1 an SO<sub>4</sub>)

c) Kristallwasser füllt Packung H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·29H<sub>2</sub>O

d) Wasser in Zeolithen

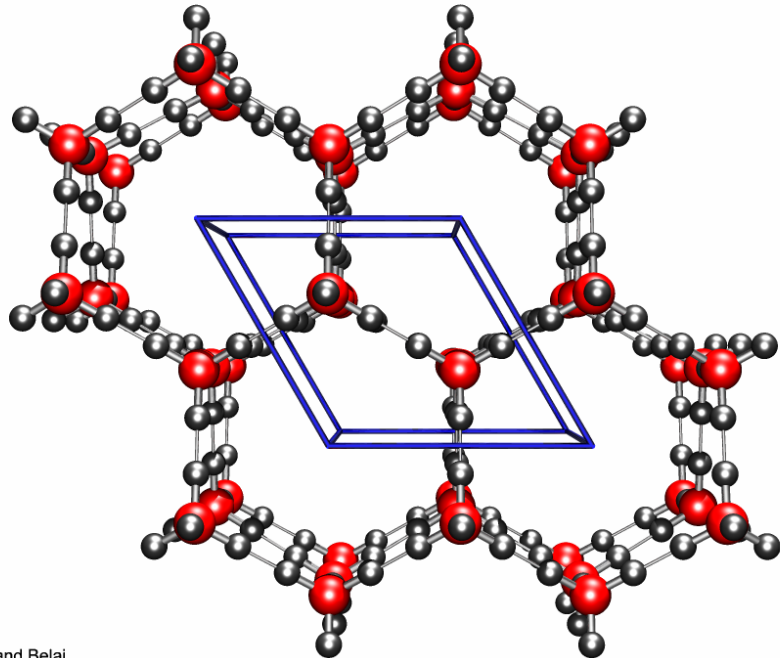
e) Clathrathydrate : 12, 46 oder 136 H<sub>2</sub>O bilden Käfig:

Xe<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>46</sub>

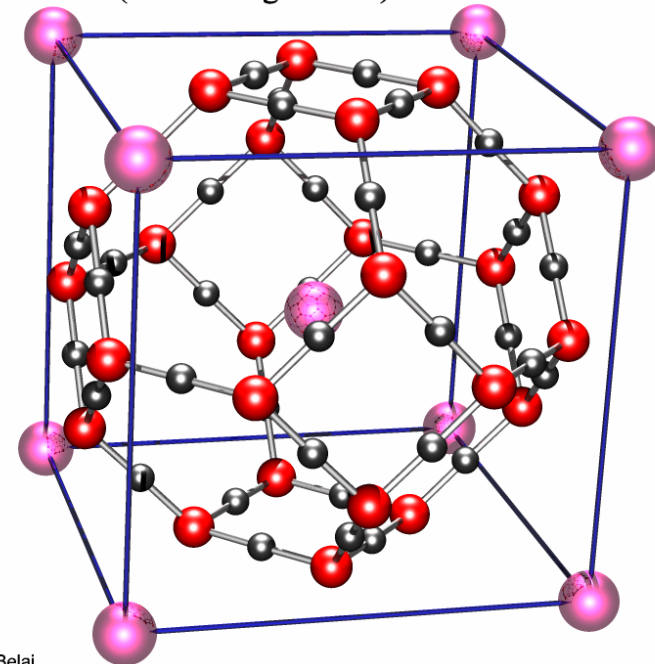
HPF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O: Hohlraum: abgestumpfter Oktaeder,

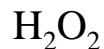
PF<sub>6</sub> fehlgeordnet in den Hohlräumen:

H<sub>2</sub>O (Tridymit-Struktur P 63/m m c, H fehlgeordnet)



HPF<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (HPF<sub>6</sub> fehlgeordnet)

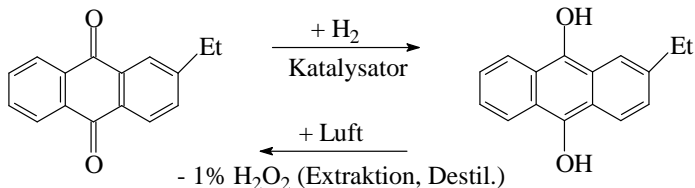




Darstellung: früher:  $\text{BaO}_2 + 2\text{H}^+ \Rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$

speziell:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{D}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{KDSO}_4 + \text{D}_2\text{O}_2$

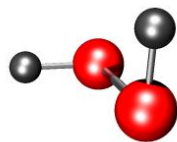
jetzt: aus 2Ethyl-anthrachinon (bzw. hydrochinon):



Physikalische Eigenschaften:

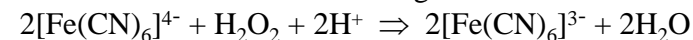
Fp = -0,4°C, Kp = 150°C

Diederwinkel: 112° (g), 90° (s)



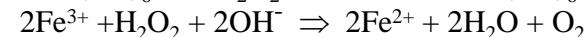
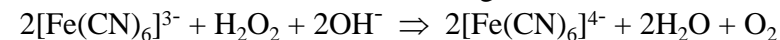
## Chemische Eigenschaften von $\text{H}_2\text{O}_2$

a) Oxidationsmittel in saurer Lösung:

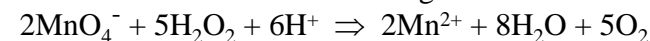


analog:  $\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{SO}_3^{2-} \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{NH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{HNO}_3$

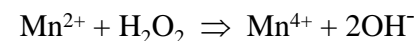
b) Reduktionsmittel in alkalischer Lösung:



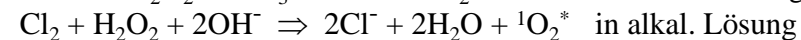
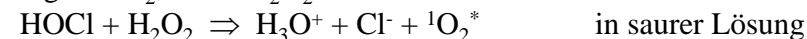
c) Reduktionsmittel in saurer Lösung:



d) Oxidationsmittel in alkalischer Lösung:

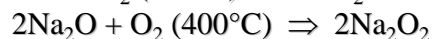


e) Singulett  $\text{O}_2$ , wenn  $\text{H}_2\text{O}_2$  Reduktionsm.: rote Chemolumineszenz:



## Peroxide, Hyperoxide

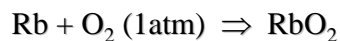
**Peroxide:**



Verwendung: Bleichmittel (Altpapier, Textilien)

**Hyperoxide (engl. Superoxide):**

K, Rb, Cs verbrennen in  $\text{O}_2$  nicht zu Oxiden:



$\text{RbO}_2$  enthält das Radikal-Anion  $\text{O}_2^{\bullet-}$

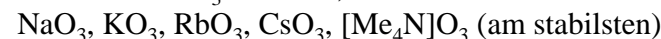
gelbe bis orangefarbene Festkörper, stark oxidierend:



## Ozonide, Dioxygenylverbindungen

**Ozonide:**

enthalten das  $\text{O}_3^-$  - Anion; bekannt sind:



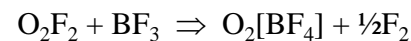
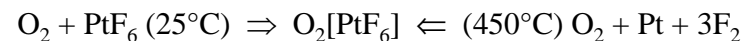
Darstellung aus Hyperoxiden:  $\text{KO}_2 + \text{O}_3 \Rightarrow \text{KO}_3 + \text{O}_2$

**Dioxygenylverbindungen:**

enthalten  $\text{O}_2^+$  (Oxidationsstufe = +1/2)  $\Rightarrow$  paramagnetisch



$\Rightarrow$  hohe Elektronenaffinität notwendig:



analog reagieren auch starke Lewis-Säuren wie  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$

man kann auch eine Gasmischung ( $\text{F}_2 + \text{O}_2 + \text{AsF}_5$ ) bestrahlen

Vergleich von  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  (Steudel 246)