

# 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% (⇒ häufigst. El.)

- 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; Kp = -183°C (vgl. N<sub>2</sub>: Kp = -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

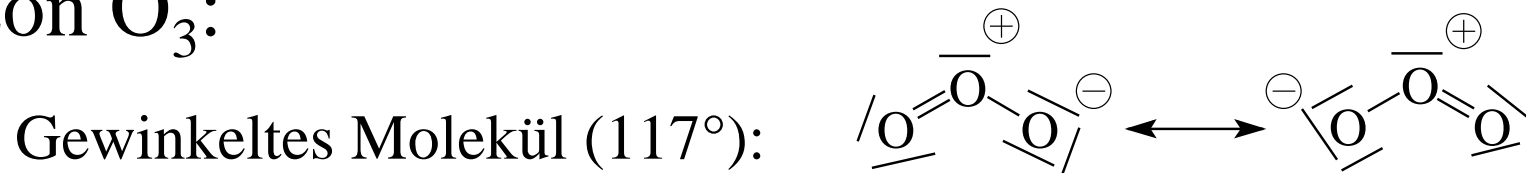
sehr reaktiv: bleichen; Schutz des Blattgrüns durch  
β-Carotin: (⇒ Blätterverfärbung im Herbst)

Verwendung in org. Chemie:

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

# Sauerstoff

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



stechend riechendes blaues Gas, tiefblaue Flüssigkeit,  
schwarz-violetter Festkörper (Fp = -192°C, Kp = -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) Ozonisorator (stille Entladung durch 20 KV in  
metallbeschichteter Glasröhre) 10-15% O<sub>3</sub>

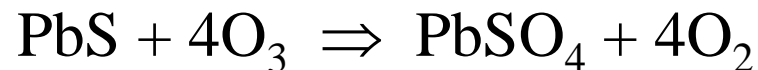
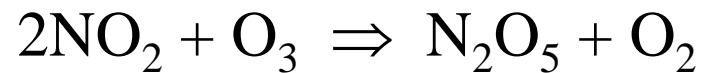
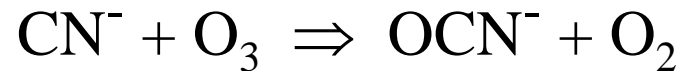
b) UV-Bestrahlung von O<sub>2</sub>

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

# Sauerstoff

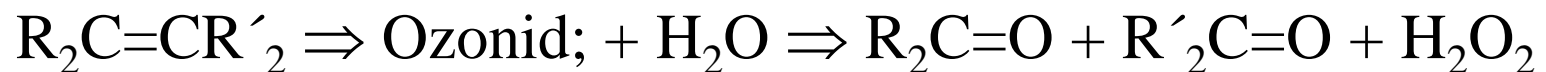
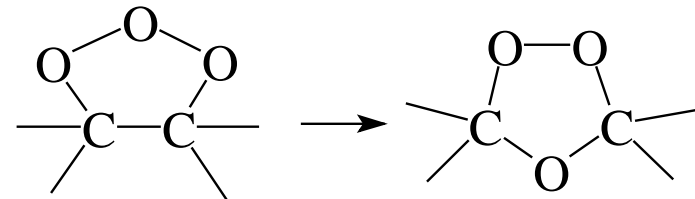
## Ozon O<sub>3</sub>:

Eigenschaften: sehr starkes Oxidationsmittel; wird nur von F<sub>2</sub>, Perxenat 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:  $1,7 \cdot 10^{18}$  Tonnen (Meere:  $1,4 \cdot 10^{18}$  Tonnen)

9 Kristallmodifikationen bekannt, häufig fehlgeordnet

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

Hydrate: a) kationische Komplexe:  $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$

Alaune  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^+[(\text{Al,Fe,Cr})(\text{OH}_2)_6]^{3+}[\text{SO}_4]_2^{2-}$

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

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4 an Cu, 1 an  $\text{SO}_4$ )

c) Kristallwasser füllt Packung  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 29\text{H}_2\text{O}$

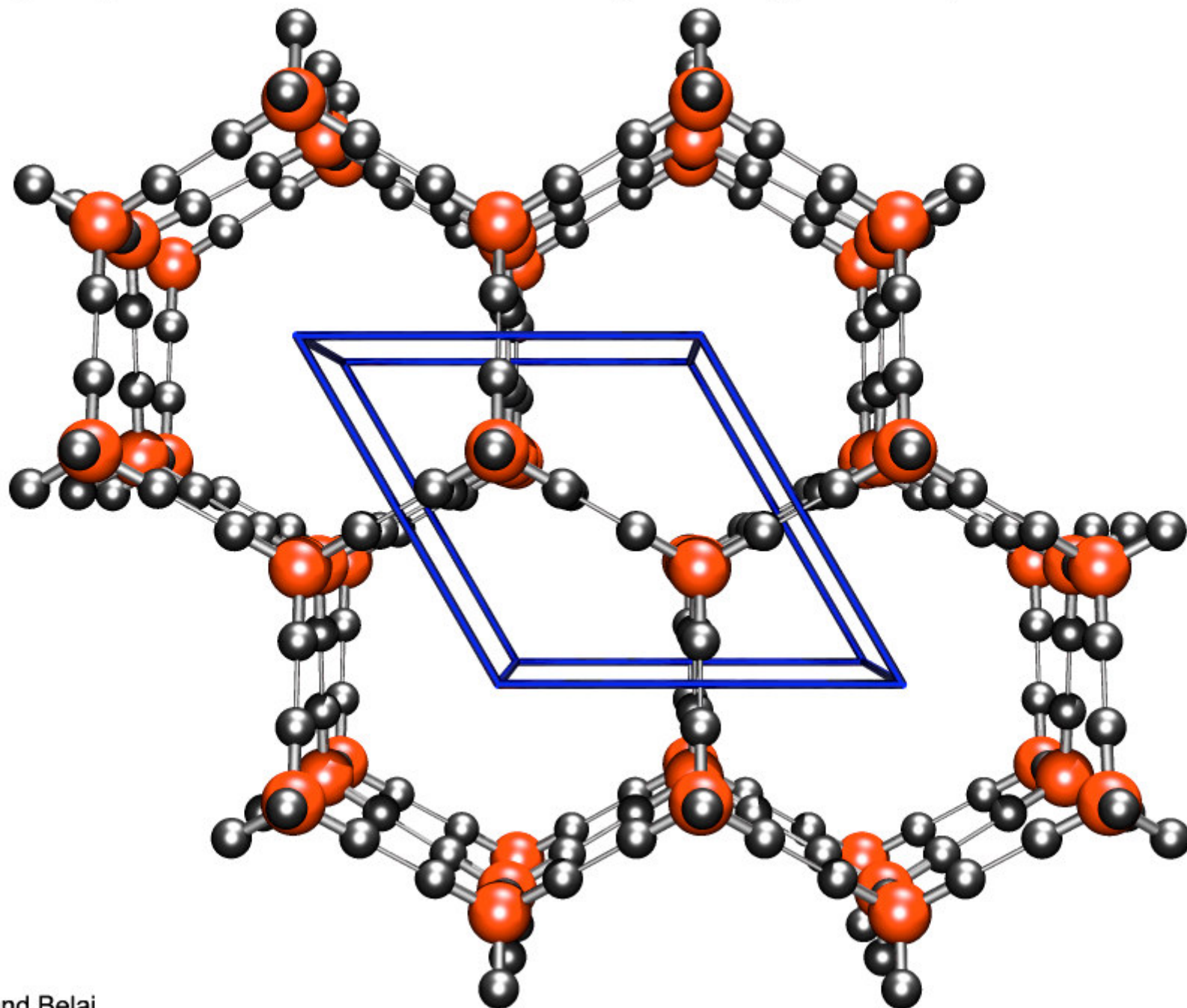
d) Wasser in Zeolithen

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

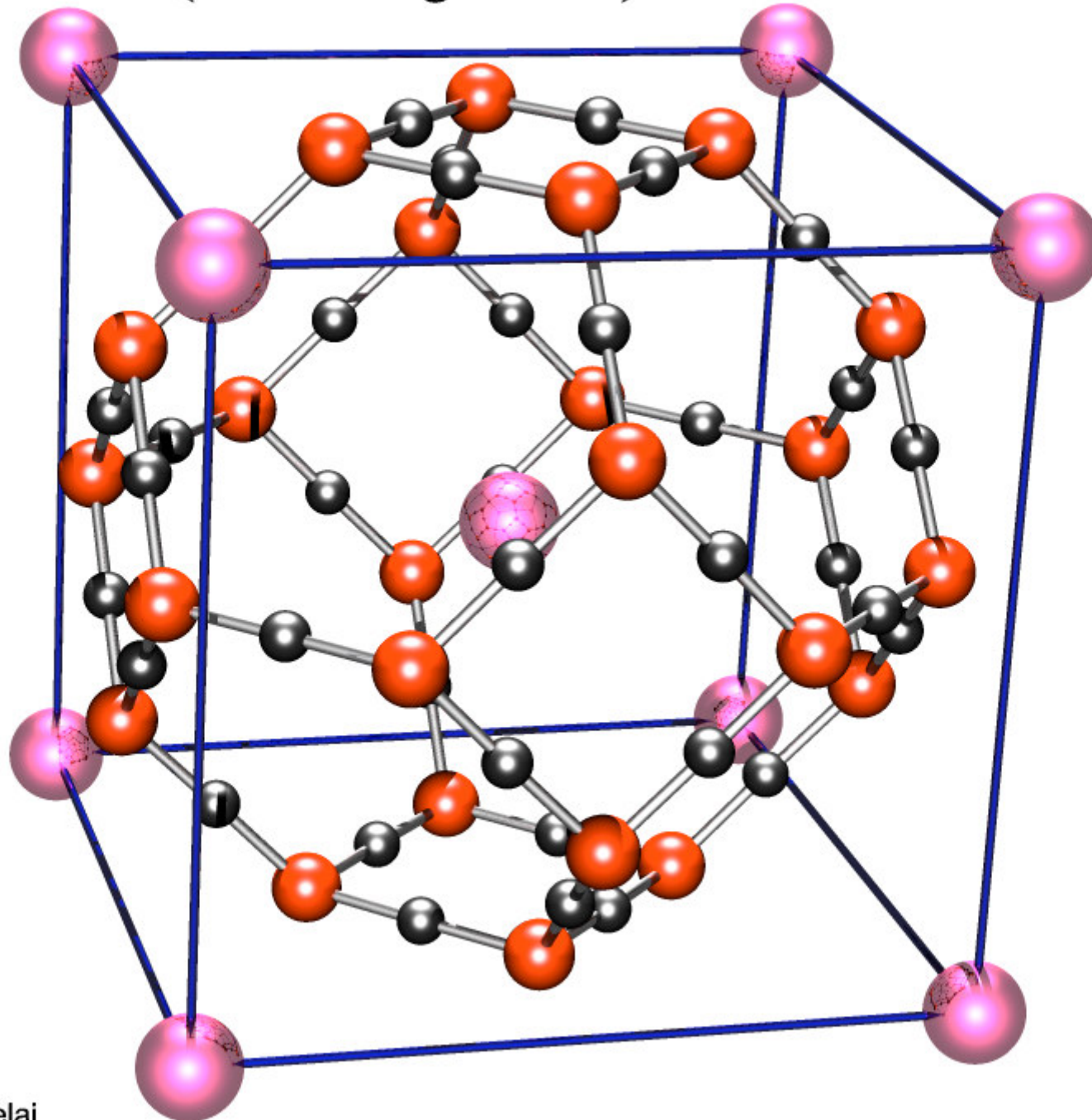
$\text{Xe}_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$

$\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 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)



HPF6\*6H2O (HPF6 fehlgeordnet)

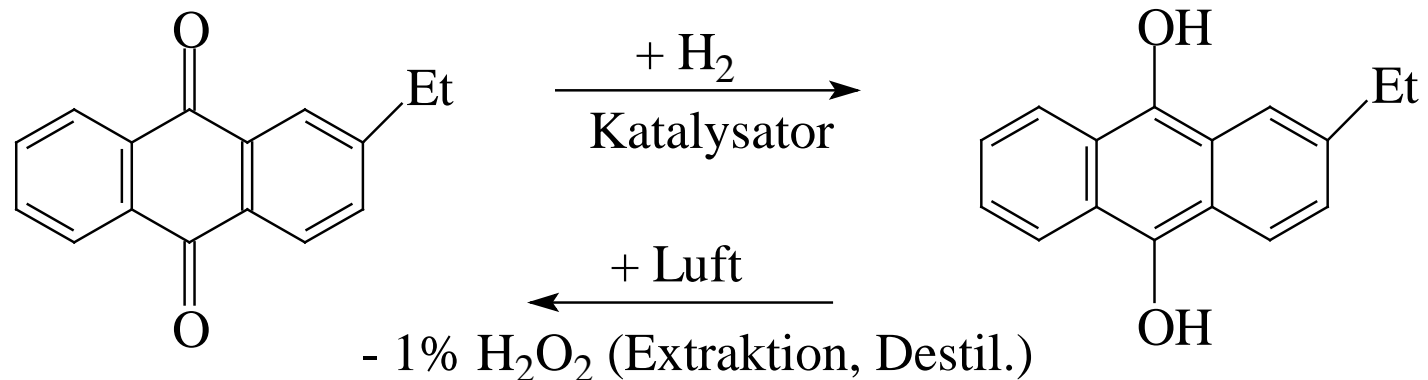


# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

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

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

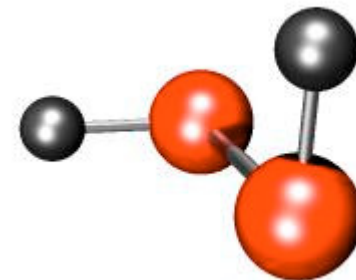
jetzt: aus 2Ethyl-anthrachinon (bzw. hydrochinon):



## Physikalische Eigenschaften:

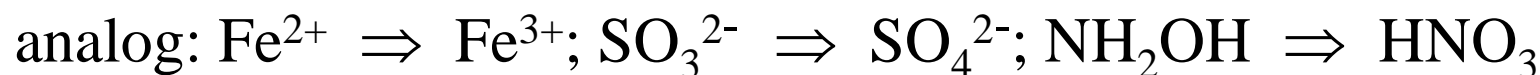
Fp = -0,4°C, Kp = 150°C

Diederwinkel: 112° (g), 90° (s)

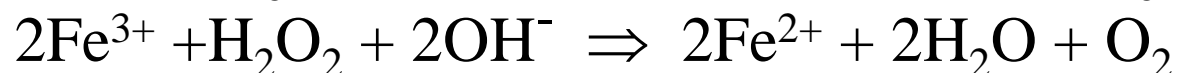
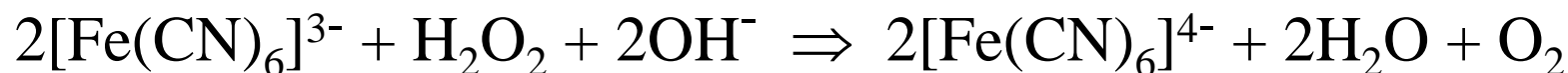


# Chemische Eigenschaften von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

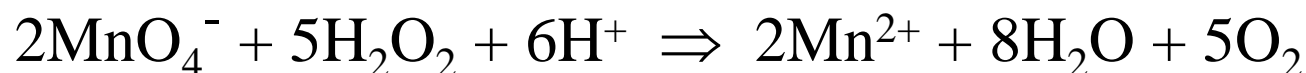
a) Oxidationsmittel in saurer Lösung:



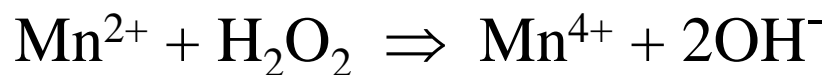
b) Reduktionsmittel in alkalischer Lösung:



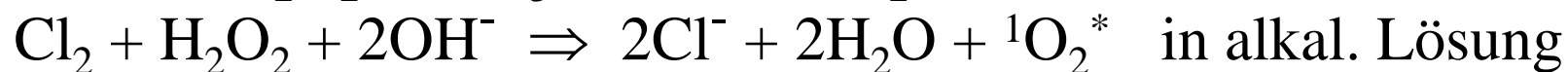
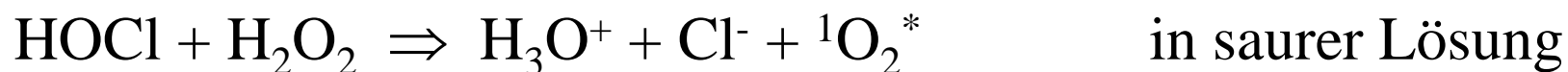
c) Reduktionsmittel in saurer Lösung:



d) Oxidationsmittel in alkalischer Lösung:

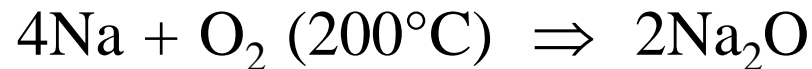


e) Singulett O<sub>2</sub>, wenn H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Reduktionsm.: rote Chemolumineszenz:



# Peroxide, Hyperoxide

a) Peroxide:



Verwendung: Bleichmittel (Altpapier, Textilien)

b) 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

a) Ozonide:

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

$\text{NaO}_3$ ,  $\text{KO}_3$ ,  $\text{RbO}_3$ ,  $\text{CsO}_3$ ,  $[\text{Me}_4\text{N}]\text{O}_3$  (am stabilsten)

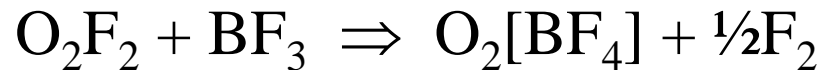
Darstellung aus Hyperoxiden:  $\text{KO}_2 + \text{O}_3 \Rightarrow \text{KO}_3 + \text{O}_2$

b) Dioxygenylverbindungen:

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



$\Rightarrow$  hohe Elektronenaffinität notwendig:



analog:  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ;

man kann auch  $\text{F}_2 + \text{O}_2 + \text{AsF}_5$  bestrahlen

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