

Sauerstoff

Vorkommen:

a) O₂: Atmosphäre: 23% (21 Vol-%)

O₂ der Atmosphäre ist biolog. Ursprungs:



b) H₂O: 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. N₂: Kp = -196°C)

O₂ – Molekül: Triplettzustand ⇒ paramagnetisch, aber träge
(MO-Schema: Hollemann 350):

Triplett (↑ ↑) (+95kJ/mol) ⇒ Singulett1 (↓↑ —) (10⁻⁴s)

Singulett1 (+63kJ/mol) ⇒ Singulett2 (↓ ↑) (<10⁻⁹s)

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

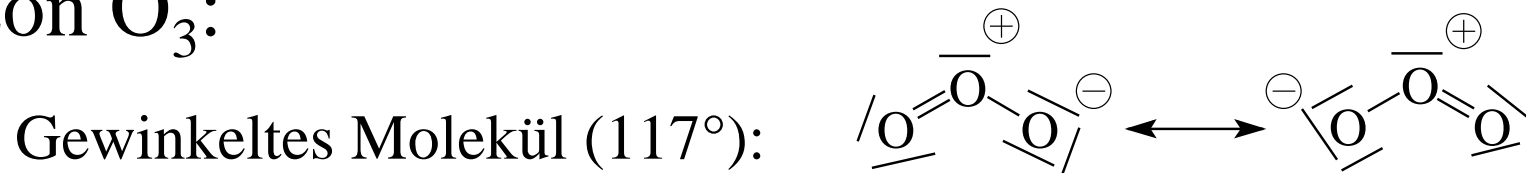
sehr reaktiv: bleichen; Schutz des Blattgrüns durch
β-Carotin: (⇒ Blätterverfärbung im Herbst)

Verwendung in org. Chemie:

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

Sauerstoff

Ozon O₃:



stechend riechendes blaues Gas, tiefblaue Flüssigkeit,
schwarz-violetter Festkörper (Fp = -192°C, Kp = -112°C)

explosionsartige Zersetzung (in O₂) 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% O₃

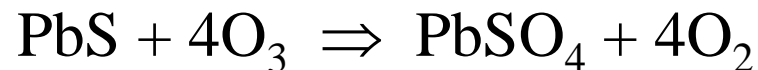
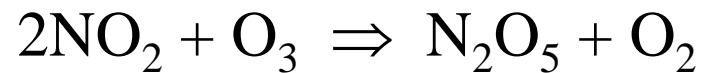
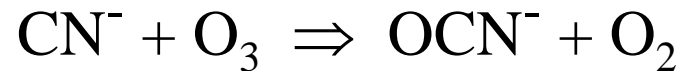
b) UV-Bestrahlung von O₂

c) Elektrolyse von H₂SO₄

Sauerstoff

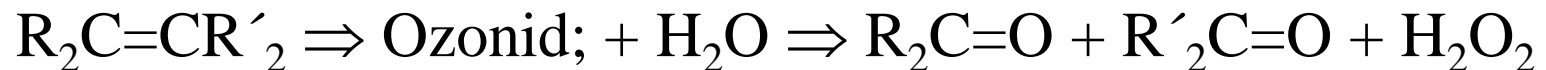
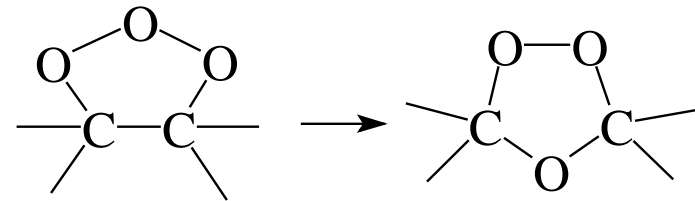
Ozon O₃:

Eigenschaften: sehr starkes Oxidationsmittel; wird nur von F₂, Perxenat Ba₂XeO₆, atomarem O, OH-Radikal übertroffen:



Addition an Doppelbindungen:

⇒ Primär-Ozonid ⇒ Ozonid:



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

H₂O:

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/cm³

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 H₂O:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4 an Cu, 1 an SO_4)

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

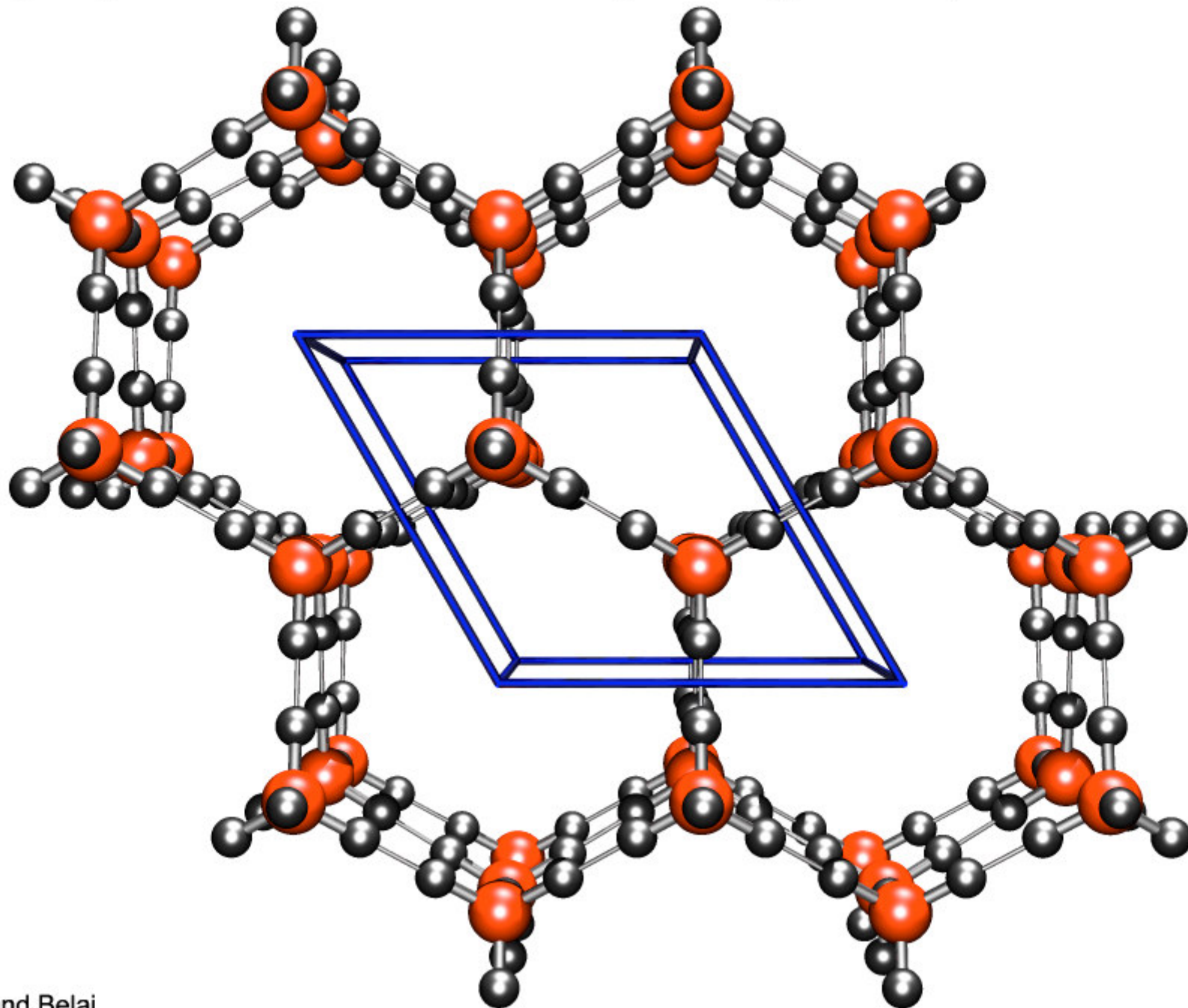
d) Wasser in Zeolithen

e) Clathrathydrate : 12, 46 oder 136 H₂O bilden Käfig:

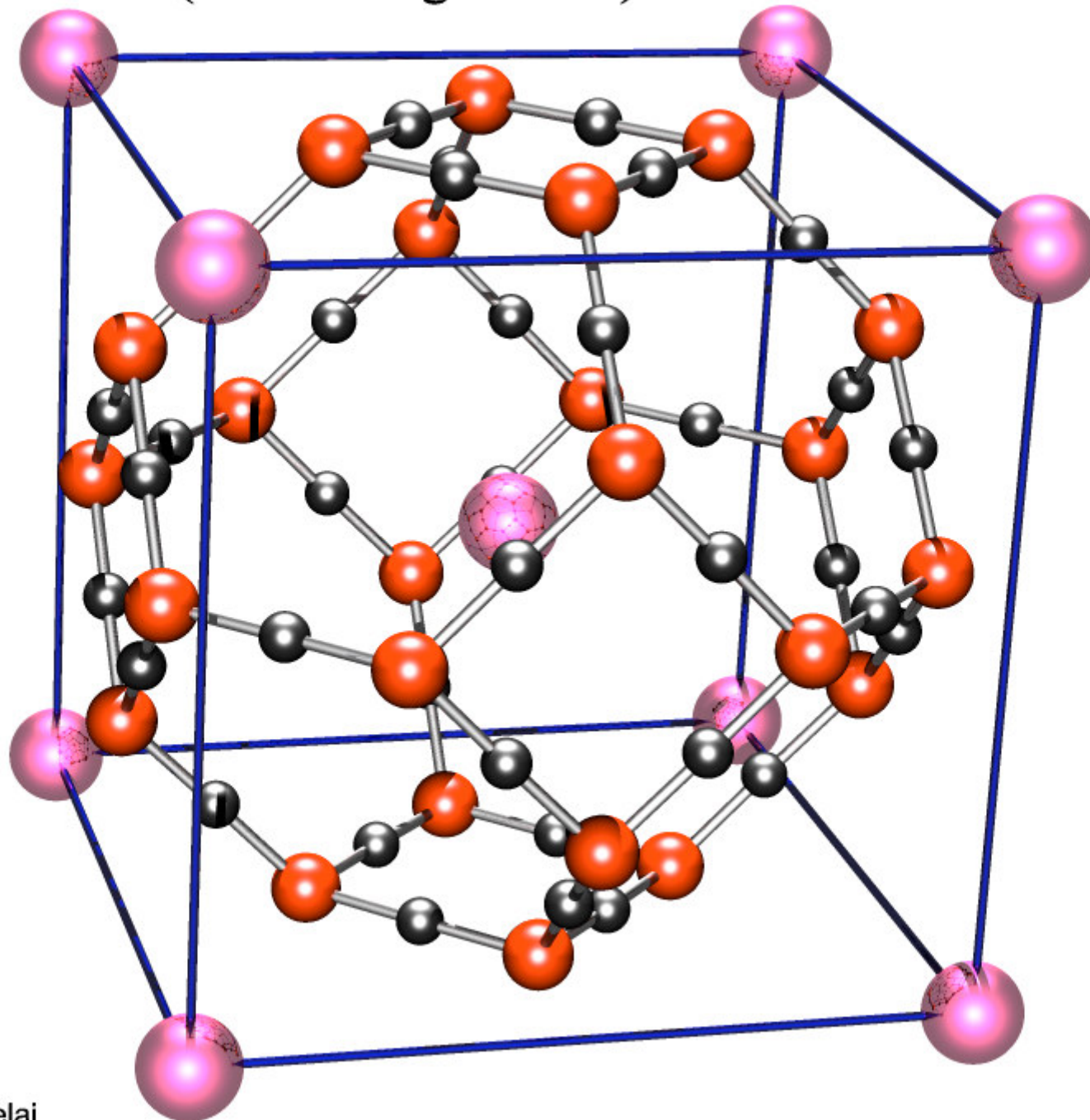
$\text{Xe}_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$

$\text{HPF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Hohlraum: abgestumpfter Oktaeder,
PF₆ fehlgeordnet in den Hohlräumen:

H₂O (Tridymit-Struktur P 63/m m c, H fehlgeordnet)



HPF6*6H2O (HPF6 fehlgeordnet)

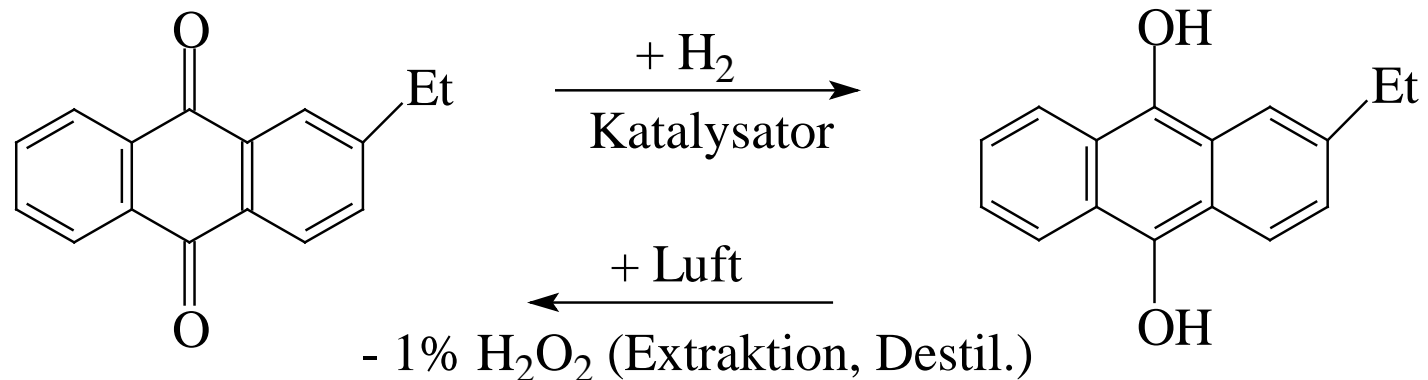


H₂O₂:

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

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

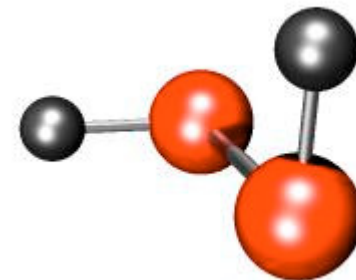
jetzt: aus 2Ethyl-anthrachinon (bzw. hydrochinon):



Physikalische Eigenschaften:

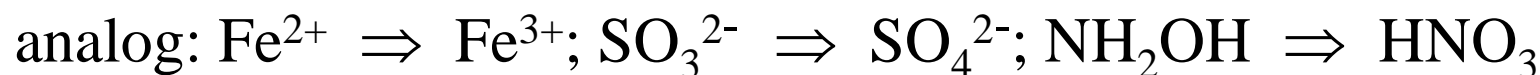
Fp = -0,4°C, Kp = 150°C

Diederwinkel: 112° (g), 90° (s)

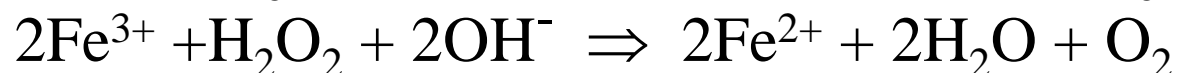
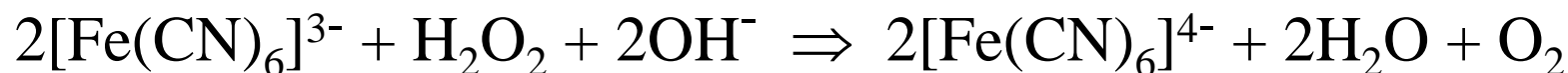


Chemische Eigenschaften von H₂O₂

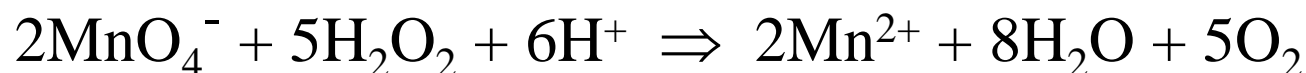
a) Oxidationsmittel in saurer Lösung:



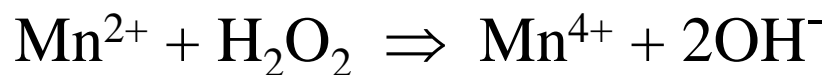
b) Reduktionsmittel in alkalischer Lösung:



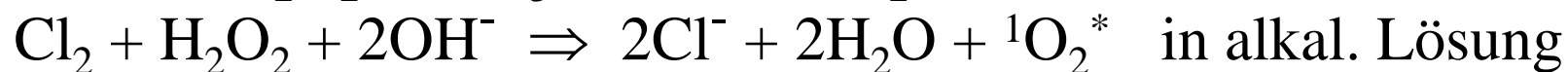
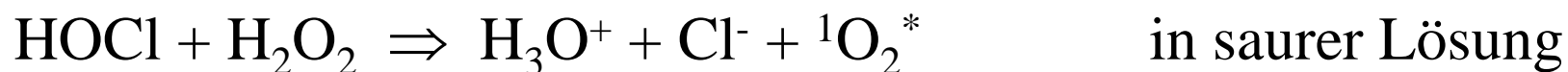
c) Reduktionsmittel in saurer Lösung:



d) Oxidationsmittel in alkalischer Lösung:

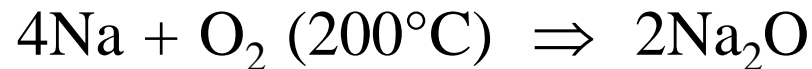


e) Singulett O₂, wenn H₂O₂ Reduktionsm.: rote Chemolumineszenz:



Peroxide, Hyperoxide

a) Peroxide:



Verwendung: Bleichmittel (Altpapier, Textilien)

b) Hyperoxide (engl. Superoxide):

K, Rb, Cs verbrennen in O_2 nicht zu Oxiden:



RbO_2 enthält das Radikal-Anion $\text{O}_2^{\bullet-}$

gelbe bis orangefarbene Festkörper, stark oxidierend:



Ozonide, Dioxygenylverbindungen

a) Ozonide:

enthalten das O_3^- - Anion; bekannt sind:

NaO_3 , KO_3 , RbO_3 , CsO_3 , $[\text{Me}_4\text{N}]\text{O}_3$ (am stabilsten)

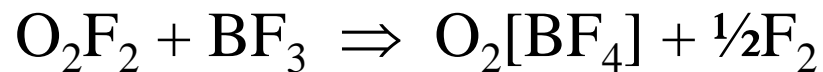
Darstellung aus Hyperoxiden: $\text{KO}_2 + \text{O}_3 \Rightarrow \text{KO}_3 + \text{O}_2$

b) Dioxygenylverbindungen:

enthalten O_2^+ (Oxidationsstufe = $+1/2$) \Rightarrow paramagnetisch



\Rightarrow hohe Elektronenaffinität notwendig:



analog: AsF_5 , PF_5 , SbF_5 ;

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

Vergleich von O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} (Steudel 246)