1 Einleitung

1.1 Chemie der Nichtmetalle

1.1.1 Was ist ein Metall?

- Duktil
- Metallischer Glanz
- Temperatur Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit
- Metallatome geben leicht Elektronen ab
- Zur erreichung der Edelgaskonfiguration
- Kleine Ionisierungsenergien
- Chemie dominiert von positiv geadenen Teilchen
- Metalle haben kleine Elektronegativität

1.2 Chemie der Elektronegativität der Elemente

1.2.1 Elektronegativität

Sehr nützliches Konzept Es ist keine experimentell observable Pauling:

$$\Delta D = D(A - B) - \frac{1}{2}(D(A - B) + D(B - B))$$

 ΔD Maß ionische Anteile der polaren Bindungen

$$\Delta EN = \sqrt{\Delta D}$$

Metalle: EN < 1.9(1) Nichtmetalle: EN > 2.1(1)

1.3 Grundegende Konzepte/Bindungstheorie

1.3.1 Die unpolare kovalente Bindung

Beispiel: MO-Diagramme

1.3.2 Die polare kovalente Bindung

Beispiel: MO-Schema für Fluor-Wasserstoff

1.3.3 Atom/Kovalenzradien

 $E {\,-\!\!-\!\!-\!} X$

• größerer Radius bei X

E - E

• gleichgroß verteilt

$$r_{kov}(E) + r_{kov}(X)$$

1.3.3.1 Kovalenzradientrends

• Trend 1: innerhalb einer Gruppe nimmt r_{kov} zu

- Trend 2: innerhalb einer Periode fällt der r_{kov}
- \bullet $Z_{\rm eff}$ steigt innerhalb einer Periode
- Valenzelektronen außen spüren mehr vom Kern
 - Stärkere Kontraktion

2. Periode e $^-$ können nur kleine Konzentrationszahlen (KZ) realisieren Al
F $_6$ $^{3-}$ gibt es nicht -> KZ = 4

Einschub \mathbb{Z}_{eff}

Real gespürte elektrostatische Anziehung eines Valenzelektrons vom Kern "Z"

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

1.3.3.2 Ionenradien H⁻ $r_{ion} = 207$ pm Pauling

 $r_{ion} = 139 \text{ pm}$

 $r_{ion} \approx 149 \pm 20 \text{ pm}$

1.3.3.3 Die Bindungsenergien von ElementElement Einfachbindungen

Freie Elektronenpaare die nahe zur Bindung liegen destabilisieren diese durch elektrostatische Wechselwirkungen.

1.3.3.4 Ionisierungsenergien & Elektronenaffinitäten

 $|E: Ag \longrightarrow Ag^+ + e^- 5-25eV$

EA: $Ag + e^- \longrightarrow Ag^-$

1.4 Der Wasserstoff

1.4.1 Allgemeines H hydrogenium

hydro = Wasser genium = erzeugen

- Häufigstes Element Massenprozent 70%
 - Erdhydrosphäre 0.75%

3 Isotope:

- ${}^{1}_{1}\text{H} \approx 99.98\% \ r_{kov} = 37 \text{ pm}$
- ${}^{2}_{1}H = D \approx 0.02\%$
- $\begin{array}{l} \bullet \ \ _{1}^{3}\mathrm{H} = \mathrm{T} \ \tau_{\frac{1}{2}} = 12.5 \ \mathrm{Jahre} \\ ^{14}\mathrm{N} + \mathrm{n} \longrightarrow {}^{\mathrm{R}}\mathrm{C} + {}^{3}\mathrm{H} \, / \, \mathrm{T} \\ ^{6}\mathrm{Li} + \mathrm{n} \longrightarrow {}^{4}_{e}\mathrm{He} + \mathrm{T} + 5 \ \mathrm{MeV} \end{array}$

Smp 14K

Sdp 20K

1765 Cavendish:

 $2 M + 2 HCl \longrightarrow H_2 + 2 MCl$

1.4.2 Darstellung

$$2\,HCl + Zn \longrightarrow H_2 + ZnCl_2$$

Elektrolyse von H₂O in verdünnten Säuren / Laugen

• Kathode
$$H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2$$

• Anode
$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+$$

großtechnische Produktion von H₂ 1.4.3

1.4.4Reaktivität von H₂

H — H ist sehr stabil, H₂ ist reaktionsträge Knallgasreaktion:

$$2 H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O + En$$

Kettenreaktion:

Kettenstart $H_2 \longrightarrow 2 H$.

$$H \cdot + O_2 \longrightarrow HOO$$

$$\begin{array}{l} H \cdot + O_2 \longrightarrow HOO \cdot \\ HOO \cdot \longrightarrow HO \cdot + \cdot O \cdot \end{array}$$

$$HO\cdot + H_2 \longrightarrow H_2O + H\cdot$$

$$H \cdot + \cdot OH \longrightarrow H_2O$$

Großtechnische Verfahren 1.4.5

- Elektrolyse
 - zu wenig "überflüssige" Kapazität an Strom
 - Wirkungsgrad noch zu gering
 - fossile H₂-Täger sind noch zu günstig
- Steam-Reforming

$$\rm CH_4 + H_2O \xrightarrow[700~-~800~^{\circ}C~endotherm]{N_2~-~Katalysator} 3~H_2 + CO$$

$${\rm CO} + {\rm H_2O} \xrightarrow[{\rm Wassergas\text{-}Stoff\ Reaktion\ Fe/Gr\ Kat.}]{} {\rm H_2 + CO_2} \downarrow$$

- 50 % des Welt H₂-Prod kommt durch diese Reaktion
- $-50/60 \% \rightarrow \text{Haber-Bosch-Verfahren}$
- Kuoerner-Verfahren $C_nH_{2n+2} \longrightarrow (n+1)H_2 + C$

1.4.6Die Ionen des H₂

- a) das Hydrid H
 - $-r_{ion} \approx 149 \pm 20 \, pm$
 - Darstellung

$$2 \text{ Na} + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta T} 2 \text{ NaH} \longrightarrow \text{NaCl}$$

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$$

- H⁻ ist eine starke Base
- H sind potente Reduktionsmittel
- Komplexe Hydride:

$$4 \text{ NaH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow 3 \text{ NaCl}$$
 - extrem instabil

- * Komplexe H - AC II Vorlesung
- b) Das Proton H⁺
 - extrem instabil in freier Form nicht möglich
 - * Solvatationsentahlpie von H⁺ immens
 - * Triebkraft die berücksichtigt werden muss

Proton	Oxonium-Ion	Zundel-Ion	Eigen-Ion
H^{+}	$[\mathrm{H_3O^+}]$	$[H(OH_2)_2]^+$	$[(H_3O)(H_2O)_3]^+$

Einschub: WBB

→ wichtige Art der zwischenmolekularen WW

 $\begin{aligned} \text{VdW} &\approx 0 - 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \text{WB} &\approx 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$

kovalente Bindungen $\approx 130 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 580 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Polare E ➤ H

freie Elektronenpare im Molekül E_2 :

 $E \longrightarrow H \cdots \mid E_2$

Säure-Base-Chemie 1.5

1.6 SB-Chemie in Wasser

a) $H_2O + H_2O \Longrightarrow [H_3O]^+ + [OH^-] K_{Was} = 10^{-14}$

in neutralem H₂O: $c([H_3O]^+_{(aq)}) = c([OH^-])_{(aq)} = 10^{-7} \frac{mol}{l}$

b) $HA + H_2O \Longrightarrow H_{(aq)}^+ + A_{(aq)}^-$

H₂O ist hier Reaktionspartner und Solvenz

$$\begin{array}{l} H_{(g)}^+ + H_2O_3 \longrightarrow [H_3O^+]_{(g)} \ \Delta G = -700 \frac{kJ}{mol} \\ [H_3O^+]_{(g)} + xH_2O \longrightarrow [H_3O]_{(aq)}^+ \ \Delta G = -400 \frac{kJ}{mol} \end{array}$$

Einschub: Molare Grenzleitfähigkeit

- Maß für die Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen
- Maß für die Beweglichkeit der Ionen in Lösung

_	$\mathrm{H}^+_{\mathrm{(aq)}}$	$\operatorname{Li}^+_{(\mathrm{aq})}$	$Na_{(aq)}^+$	$K_{(aq)}^+$	$Rb^+_{(aq)}$
Λ	350	35	50	74	78
$r_{ion(aq)}$	450	300	200	150	130

Die Anomalie bei dem Radius des H⁺_(aq) und seine Leitfähigkeit, lässt sich mit dem Grotthuß-Effekt erklären, hierbei "klappt" das Proton zum nächsten Oxonium-Ion $H_3O_{(aq)}^+$ und "springt" somit sehr schnell durch die Lösung.

4

$$\mathrm{Ha} + \mathrm{H_2O} \Longrightarrow [\mathrm{H_{(aq)}^+}] + [\mathrm{A_{(aq)}^-}]$$

$$K({\rm HA}) = \frac{a[{\rm H}^+_{({\rm aq})}] + [{\rm A}^-_{({\rm aq})}]}{a({\rm HA})}$$

$$pH = -\log a(H_{(aq)}^+)$$

$$pK(HA) = -\log K(HA)$$

$$K_{\rm S,Solv} = \frac{a[{\rm H}^+_{({\rm aq})}] + [{\rm A}^-_{({\rm aq})}]}{a({\rm HA})}$$

$$pK_{S,Solv} = -\log(K_{S,Solv})$$

$$pH_{S,Solv} = -\log(a_{S,Solv})$$

Autoprotonolyse konstanten von verchiedenen protonischen Lösungsmitteln

$$2 \operatorname{H}_2 O \Longrightarrow \operatorname{H}_3 O^+ + O \operatorname{H}^- p K_w = p K_{an} = 14$$

$$2 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \Longrightarrow \text{H}_3 \text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^- p K_a n = 3.6$$

 $2 \text{ AcOH} \Longrightarrow \text{ACOH}_2^+ + \text{ACO}^- p K_a n = 14.5$

$$2 \text{ AcOH} \Longrightarrow \text{ACOH}_2^+ + \text{ACO}^- pK_a n = 14.5$$

$$3 \, \mathrm{HF} \Longrightarrow \mathrm{HFH}^+ + \mathrm{FHF}^- \ p K_a n \approx 10$$

$$2 \text{ NH}_3 \Longrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- p K_a n = 30$$

Die Halogene 1.7

F_2	Cl_2	Br_2	${ m I}_2$	At_2	Ts_2
"Fluor"	"Chloros"	"Bromos"	"Iodeios"	"Astatos"	"Teness" chemisch irrelevant
von "Fluorit"	hellgrün	gestank	Veilchenblau	unbeständig	

Struktur der Elemente/Halogene im Festkörper

Polyhalogenide

Triiodid

 $KI_{(aq)} + I_2 \longrightarrow K_{(aq)}^+ + I_3^-_{(aq)}$

Jedoch verstößt das Tod in einer linearen Darstellung gegen die Oktettregel

Schreibt man die Iod-Atome nebeneinander, zwischen zweien eine einfach kovalente Bindung, so kann man mit einem "Klappodell" die Bindung näher verständlich machen.

Chlor kann auch Polyhalogenide bilden.

$$[AsPh_4]^+ Cl^- \xrightarrow{Cl2} [AsPh_4]^+ [Cl_3]^-$$

Warum nicht:

 $NaCl + Cl_2 \longrightarrow NaCl_3$?

Da NaCl ein viel stabileres Gitter bildet. Brom: $[NPr_4]Br \xrightarrow{4Br2} [NPr_4]^+ [Br_9]^-$

1.9 Farbigkeit der Halogene MO-Diagramm der Halogene

Halogen	Farbendruck	λ
F_2	schwach gelb	-
Cl_2	gelbgrün	$330~\mathrm{nm}$
Br_2	orangebraun	$430~\mathrm{nm}$
I_2	violett	540 nm

Gewinnung, Darstellung + Verwendung der Halogene 1.10

1.10.1 Das Fluor

 \hookrightarrow Vorkommen in Erdkruste ist häufig, CaF₂ & Na₃[AlF₆]

→ 1886 Henry Moissau (1906 Nobelpreis)

• Elektrolyse von KF· (HF) \longrightarrow KHF₂

1.10.2 Das Chlor

Vorkommen: Meerwasser, Steinsalz, KCl (Sylvin), KMgCl₃·H₂O Caballit

- \hookrightarrow "Entdeckung" 1776 Carl Scheele
- → 1808 Sir Humphry Davy: DEACON-Verfahren zur Cl₂-Herstellung (historisch)

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow 2H_2O + Cl_2 + MnCl_2$$

Modern: Chloralkali-Elektrolyse:

- Amalgam-Verfahren Ti-Anode Cl $^- \longrightarrow \frac{1}{2}$ Cl $_2$ + e $^-$ Hg-Kathode Na $^+$ + e $^- \longrightarrow$ Na \rightarrow Na $_{5\%}$ Hg $_{95\%} \xrightarrow{\text{Hydrolyse an Graphit-Kat}}$ Na + H $_2$ O \longrightarrow NaOH + $\frac{1}{2}$ H $_2$ Überspannung von H $^+$ an Hg
- Membran-Verfahren

1.10.3 Das Brom

Vorkommen: aus dem Meerwasser: $100\text{Cl}^- \rightarrow 1\text{ Br}^-$ Für Flammenretardanz verwendet, Bromierte Biphenyle

1.10.4 Das Iod

Vorkommen: aus dem Meer: $1000 \mathrm{Br}^- \to 1 \mathrm{~I}^-$

Nomenklatur der Halogenoxosäuren und ihrer Salze

Okstufe	Summenformel	Säure	Salze
-I	НХ	Halogenwasserstoff	Halogenid
+I	$H \longrightarrow OX$	Hypohalogenige Söure	Hypohalogenit
+III	$H \longrightarrow OXO$	Halogenige Säure	Halogenit
+V	$H \longrightarrow OXO_2$	Halogensäure	Halogenat
+VII	$H \longrightarrow OXO^3$	Perhalogensäure	Perhalogenat

- \hookrightarrow in der Regel steigt die Stärke der X---- O Bindung mit der Oxidationszahl von X
- \hookrightarrow Häufige Disproportionierung von $[XOn]^- \rightarrow X^- + [XO_{n+m}]^-$
 - Fluor: da EN(F) ¿ EN(O) Keine Oxide des Fluors
 - Chlor

$$+I Cl_2O: 2Cl_2 + 2HgO \longrightarrow Cl_2O + HgO \cdot HgCl_2$$

Cl₂O gelbes Gas, sehr starkes Oxidationsmittel, anhydrid der Hypochlorigensäure

$$CL_2O + H_2O \longleftrightarrow 2 HOCl_{(aq)}$$

HOCl ist die hypochlorige Säure, sie ist nur in wässriger Lösung stabil, die Salte sind Hypochlorite

OCl_(aq), sie sind isolierbar als Salz schwache Säure, starkes Oxidationsmittel

$$Cl_2 + 2OH^- \longleftrightarrow 2OCl^- + H_2O$$

+IV ClO₂ Chlordioxid ist ein braunes Gas

$$K[ClO_5] + 3 H_2SO_4 \xrightarrow{0^{\circ}C} HClO_5 + 3 KHSO_4$$

$$3 \text{ HClO}_3 \longrightarrow 2 \text{ ClO}_2 + [\text{H}_3\text{O}][\text{ClO}_4]$$

 ClO_2 zerfällt EXPLOSIV in die Elemente bei ΔT oder Kontakt.

$$\text{ClO}_2 + 2 \, \text{OH}^- \longrightarrow [\text{ClO}_2]^- + [\text{ClO}_3]^- + \text{H}_2 \text{O}$$

 $+V \operatorname{HClO}_{3(aq)} \longleftrightarrow [H_3O^+]_{(aq)}^+[ClO_3]^-$

HClO₃ Chlorsäure nur im Wasser als Lösung stabil.

[ClO₃] als Salz isolierbar

sehr starke Oxidationsmittel, starke Säure

+VII HClO₄ Perchlorsäure

$$\begin{array}{l} HClO_{4(aq)} \longrightarrow H_3O_{(aq)}^+ + [ClO_4]_{(aq)}^- \\ \underline{sehr} \ starke \ S\"{a}ure, \ starkes \ Oxidationsmittel \end{array}$$

 $\mathrm{HClO_4}$ isolierbar $\mathrm{2\,HClO_4} \xrightarrow{\mathrm{P2O5} - \mathrm{H2O}} \mathrm{Cl_2O_7} = \mathrm{Anhydrid}$ der Perchlorsäure

 $\operatorname{Brom} + \operatorname{Iodoxide}$ und Oxosäuren

- \hookrightarrow tendenziell ähnlich zu Chlorverbindungen
- $\hookrightarrow [HXO_n]_{(aq)}$ mittelstarke-starke Säuren
- $\hookrightarrow [XO_4]^-_{(aq)}$ kleine Ox-Stufen, +I, +III nicht/kaum stabil.

Bemerkenswerte Sonderfälle

Brom: BrO_3^- "stabiler", Perbromate sind sehr schwierig zugänglich \rightarrow ungewöhnlich

$$\begin{split} Br_2 + 2 \operatorname{OH}^- &\longleftrightarrow 2 \left[\operatorname{BrO} \right]^- + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \\ 2 \left[\operatorname{BrO} \right]^- &\longleftrightarrow \left[\operatorname{BrO}_2 \right]^- + \operatorname{Br}^- \\ \left[\operatorname{BrO}_2 \right]^- &\longleftrightarrow \left[\operatorname{BrO}_3 \right]^- + \operatorname{Br}^- \\ \left[\operatorname{BrO}_3 \right] + \operatorname{F}_2 + 2 \operatorname{OH}^- &\longleftrightarrow \left[\operatorname{BrO}_4 \right]^- + 2 \operatorname{F}^- + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \end{split}$$

Iod: $[HIO_2]/IO_2^- \rightarrow unbekannt (mit I Ox.Stufe +III)$

HIO₃ einzige isolierbare Halogensäure

Periodsäure "HIO4" in wässriger Lösung liegt "H2O- Addiert"

 \hookrightarrow in wässriger Lösung H_5IO_6 , Hexaoxoiod(VII)-Säure ($HIO_4 \cdot H_2O$)

2 Die Edelgase

	Не				Xe	-
0.935% Atmosphäre	0.0005% 5 ppm	18ppm	0.932%	1ppm	0.1ppm	$6 \cdot 10^{-18}\%$

2.0.1 Laudoltscher Zeitversuch

$$IO_3^- + 6 H^+ \longrightarrow I^- + 3 H_2O$$

Verbindungen der Edelgase

- \hookrightarrow Edelgaskonfiguration verfallen Oktettregel als Atom \rightarrow Monoatome Gase
- → Elektronenaffinität positiv
- \hookrightarrow Ionisationsenergie sind sehr groß

	HE									- Promotionsenergie:
X_{Spec}	4.2	4.8	3.2	3.0	2.6	2.7	3.1	3.6	4.2	Tromodonschergie.

 $\text{He}2s^22p^6 \to \text{He}2s^22p^53s^1$

 \hookrightarrow mit höheren Edelgasen ist Chemie möglich

 $Ne, Ne \rightarrow unbekannt$

 $Ar \rightarrow ganz$ wenige, tiefkalte Spezialmatritzen

 $Kr \rightarrow wenige Besipiele ca 20$

 $Xe \rightarrow \lambda 100$ isolierte Verbindungen

Verbindungen des Xenons

$$\begin{array}{l} O_2 + PtF_6 \longrightarrow [O_2]^+[PtF_6]^- \\ Xe + PtF_6 \longrightarrow [Xe]^+[PtF_6]^- \text{ bzw. vermutlich eher: } [XeF]^+[PtF_5]^- \ / \ [XeF]^+[Pt_2F_{11}] \end{array}$$

$$Ce + Fe \longrightarrow XeF_2$$

$$Xe + 2F_2 \longrightarrow XeF_4$$

 $Xe + 3F_2 \longrightarrow XeF_6$

2.1.2 5.2.2 Reaktionen der Xenonhalogenide

Allgemein: XeF_n starke Oxidationsmittel. Reaktivität nimmt mit Ox-Stufe zu.

a)
$$XeF_2 \xrightarrow{H_2O} Xe + HF + \frac{1}{2}O_2$$

$$\begin{array}{c} \operatorname{XeF_4} \xrightarrow{\operatorname{H_2O}} \operatorname{Xe} + \operatorname{HF} + \operatorname{XeO_3} + \operatorname{O_2} \\ \operatorname{XeF_6} \xrightarrow{\operatorname{H_2O}} \operatorname{XeO_3} \end{array}$$

$$XeF_6 \xrightarrow{H_2O} XeO_3$$

b)Fluorid-Donoren

 $XeF_2 + SbF_5 \longrightarrow [XeF]^+ [SbF]^- XeF_2$ negative Standardbildungsenthalpie

 KrF_2 positive Standardbildungsenthalpie, "endotherme Verbindungen" zerfällt spontan bei T ü 20 °C

$$KrF_2 + SbF_5 \longrightarrow [KrF]^+ [SbF_6]^-$$

$$\operatorname{KrF}_2 + \operatorname{SbF}_5 \longrightarrow [\operatorname{KrF}]^+ [\operatorname{SbF}_6]^-$$

 $\operatorname{XeF}_4 + \operatorname{SbF}_5 \longrightarrow [\operatorname{XeF}_3]^+ [\operatorname{SbF}_6]^-$
 $\operatorname{XeF}_6 + \operatorname{SbF}_5 \longrightarrow [\operatorname{XeF}_5]^+ [\operatorname{SbF}_6]^-$

$$XeF_6 + SbF_5 \longrightarrow [XeF_5]^+[SbF_6]$$

c)2
$$\operatorname{XeF}_2 + 2 \operatorname{CsF} \longrightarrow 2 \operatorname{Cs}[\operatorname{XeF}_7] \longrightarrow \operatorname{Cs}_2[\operatorname{XeF}_8]^{2-}$$

2.1.3 Oxide des Xenons

$$2 \, \mathrm{XeO_3} + 4 \, \mathrm{(NaOH)} \longrightarrow 2 \, \mathrm{[HXeO_4]^-} + 4 \, \mathrm{Na^+} + 2 \, \mathrm{OH^-}$$

$$\frac{\text{Disproportionierung}}{\text{Na}_{4}[\text{XeO}_{6}] + \text{Xe} + \text{O}_{2} + \text{H}_{2}\text{O}}$$

$$Ba_2[XeO_6] + 4H_2SO_4 \longrightarrow 2BaSO_4 + XeO_4 + 2[H_3O]^+[HSO_4]$$

Gasförmiges XeO₄ zersetzt sich explosiv in die Elemente ab - 40 °C