

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 geladenen 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:

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

ΔD Maß ionische Anteile der polaren Bindungen

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

$$0 \leq EN \leq 4$$

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

1.3 Grundlegende 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

$\text{E} - \text{X}$

- größerer Radius bei X

$\text{E} - \text{E}$

- gleich groß verteilt

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

1.3.3.1 Kovalenzradientrends

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

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

2. Periode e^- können nur kleine Konzentrationszahlen (KZ) realisieren
 AlF_6^{3-} BF_6^{3-} gibt es nicht – $> \text{KZ} = 4$

Einschub Z_{eff}

Real gespürte elektrostatische Anziehung eines Valenzelektrons vom Kern "Z"

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

1.3.3.2 Ionenradien H^- $r_{\text{ion}} = 207 \text{ pm}$ Pauling

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

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

1.3.3.3 Die Bindungsenergien von Element Element Einfachbindungen

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

1.3.3.4 Ionisierungsenergien & Elektronenaffinitäten

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

$\text{EA} : \text{Ag} + e^- \longrightarrow \text{Ag}^-$

1.4 Der Wasserstoff

1.4.1 Allgemeines H hydrogenium

hydro = Wasser

genium = erzeugen

- Häufigstes Element Massenprozent 70%
 - Erdhydrosphäre 0.75%

3 Isotope:

- ${}^1_1\text{H} \approx 99.98\%$ $r_{\text{kov}} = 37 \text{ pm}$
- ${}^2_1\text{H} = \text{D} \approx 0.02\%$
- ${}^3_1\text{H} = \text{T}$ $\tau_{\frac{1}{2}} = 12.5 \text{ Jahre}$
 ${}^{14}_7\text{N} + n \longrightarrow {}^R_7\text{C} + {}^3_1\text{H} / \text{T}$
 ${}^6_3\text{Li} + n \longrightarrow {}^4_2\text{He} + \text{T} + 5 \text{ MeV}$

$\text{H} - \text{H} \Delta \text{E} = 440 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ Bindungslänge: 74 pm

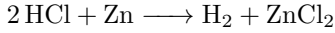
Smp 14K

Sdp 20K

1765 Cavendish:

$2\text{M} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{MCl}$

1.4.2 Darstellung



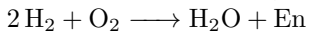
Elektrolyse von H_2O in verdünnten Säuren / Laugen

- Kathode $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$
- Anode $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$

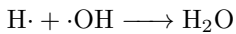
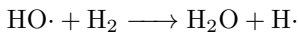
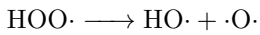
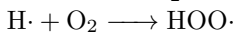
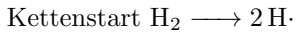
1.4.3 großtechnische Produktion von H_2

1.4.4 Reaktivität von H_2

$\text{H} - \text{H}$ ist sehr stabil, H_2 ist reaktionsträge Knallgasreaktion:



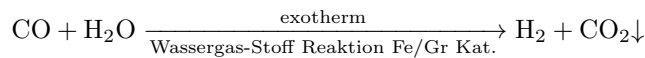
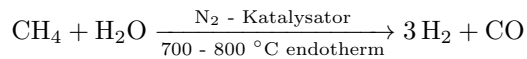
Kettenreaktion:



1.4.5 Großtechnische Verfahren

- Elektrolyse
 - zu wenig "überflüssige" Kapazität an Strom
 - Wirkungsgrad noch zu gering
 - fossile H_2 -Täger sind noch zu günstig

- Steam-Reforming



- 50 % des Welt H_2 -Prod kommt durch diese Reaktion
- 50/60 % \rightarrow Haber-Bosch-Verfahren
- Kuoerner-Verfahren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \longrightarrow (\text{n} + 1)\text{H}_2 + \text{C}$

1.4.6 Die Ionen des H_2

a) das Hydrid H^-

- $r_{\text{ion}} \approx 149 \pm 20\text{ pm}$
- Darstellung
$$2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow[500\text{ }^\circ\text{C}]{\Delta T} 2\text{NaH} \longrightarrow \text{NaCl}$$
$$\text{Ca} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CaH}_2$$
- H^- ist eine starke Base
- H^- sind potente Reduktionsmittel
- Komplexe Hydride:
$$4\text{NaH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow 3\text{NaCl} - \text{extrem instabil}$$

- * Komplexe H^-
- AC II Vorlesung

b) Das Proton H^+

- extrem instabil in freier Form nicht möglich
- * Solvatationsenthalpie von H^+ immens
- * Triebkraft die berücksichtigt werden muss

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

Einschub: WBB

\leftrightarrow wichtige Art der zwischenmolekularen WW

$$VdW \approx 0 - 20 \frac{kJ}{mol}$$

$$WB \approx 20 \frac{kJ}{mol} - 160 \frac{kJ}{mol}$$

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

Polare $E \blacktriangleright H$

freie Elektronenpaare im Molekül E_2 :

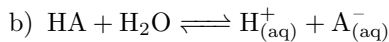


1.5 Säure-Base-Chemie

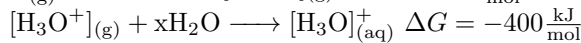
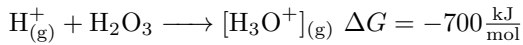
1.6 SB-Chemie in Wasser



$$\text{in neutralem } H_2O: c([H_3O]_{(aq)}^+) = c([OH^-]_{(aq)}) = 10^{-7} \frac{mol}{l}$$



H_2O ist hier Reaktionspartner und Solvenz

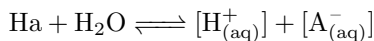


Einschub: Molare Grenzleitfähigkeit

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

-	$H_{(aq)}^+$	$Li_{(aq)}^+$	$Na_{(aq)}^+$	$K_{(aq)}^+$	$Rb_{(aq)}^+$
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.



$$K(HA) = \frac{a[H_{(aq)}^+] + [A_{(aq)}^-]}{a(HA)}$$

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

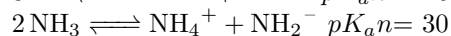
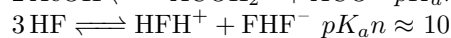
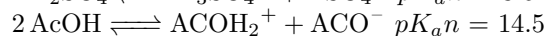
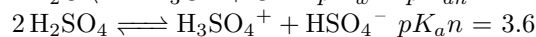
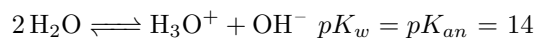
$$pK(HA) = -\log K(HA)$$

$$K_{S,Solv} = \frac{a[H_{(aq)}^+] + [A_{(aq)}^-]}{a(HA)}$$

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

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

1.6.1 Autoprotolyse konstanten von verschiedenen protonischen Lösungsmitteln



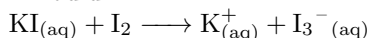
1.7 Die Halogene

F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	At ₂	Ts ₂
"Fluor" von "Fluorit"	"Chloros" hellgrün	"Bromos" gestank	"Iodeios" Veilchenblau	"Astatos" unbeständig	"Teness" chemisch irrelevant

1.8 Struktur der Elemente/Halogene im Festkörper

Polyhalogenide

Triiodid

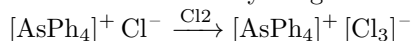


Jedoch verstößt das Iod in einer linearen Darstellung gegen die Oktettregel

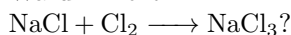
↔ Hier wäre das Iod "hypervalent"

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

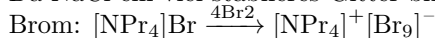
Chlor kann auch Polyhalogenide bilden.



Warum nicht:



Da NaCl ein viel stabileres Gitter bildet.



1.9 Farbigkeit der Halogene MO-Diagramm der Halogene

Halogen	Farbendruck	λ
F ₂	schwach gelb	-
Cl ₂	gelbgrün	330 nm
Br ₂	orangebraun	430 nm
I ₂	violett	540 nm

1.10 Gewinnung, Darstellung + Verwendung der Halogene

1.10.1 Das Fluor

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

↔ 1886 Henry Moissau (1906 Nobelpreis)

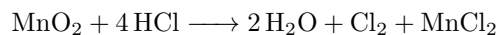
- Elektrolyse von $\text{KF} \cdot (\text{HF}) \longrightarrow \text{KHF}_2$

1.10.2 Das Chlor

Vorkommen: Meerwasser, Steinsalz, KCl (Sylvin), $\text{KMgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Caballit

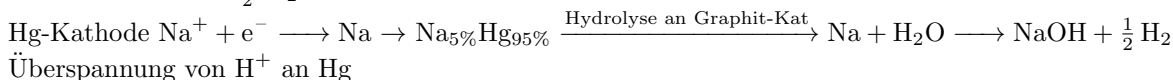
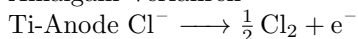
\hookrightarrow "Entdeckung" 1776 Carl Scheele

\hookrightarrow 1808 Sir Humphry Davy: DEACON-Verfahren zur Cl_2 -Herstellung (historisch)



Modern: Chloralkali-Elektrolyse:

- Amalgam-Verfahren



- 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: $1000\text{Br}^- \rightarrow 1\text{I}^-$

Nomenklatur der Halogenoxosäuren und ihrer Salze

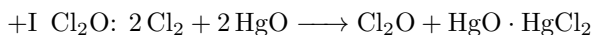
Okstufe	Summenformel	Säure	Salze
-I	$\text{H} \text{---} \text{X}$	Halogenwasserstoff	Halogenid
+I	$\text{H} \text{---} \text{OX}$	Hypohalogenige Säure	Hypohalogenit
+III	$\text{H} \text{---} \text{OXO}$	Halogenige Säure	Halogenit
+V	$\text{H} \text{---} \text{OXO}_2$	Halogensäure	Halogenat
+VII	$\text{H} \text{---} \text{OXO}_3$	Perhalogensäure	Perhalogenat

\hookrightarrow in der Regel steigt die Stärke der $\text{X} \text{---} \text{O}$ Bindung mit der Oxidationszahl von X

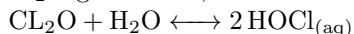
\hookrightarrow Häufige Disproportionierung von $[\text{XOn}]^- \rightarrow \text{X}^- + [\text{XO}_{n+m}]^-$

- Fluor: da $\text{EN}(\text{F}) \gg \text{EN}(\text{O})$ Keine Oxide des Fluors

- Chlor



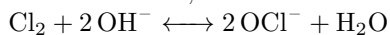
Cl_2O gelbes Gas, sehr starkes Oxidationsmittel, anhydrid der Hypochlorigensäure



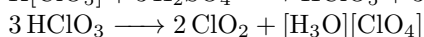
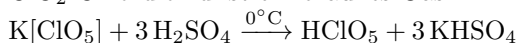
HOCl ist die hypochlorige Säure, sie ist nur in wässriger Lösung stabil, die Salze sind Hypochlorite

$\text{OCl}_{(\text{aq})}^-$, sie sind isolierbar als Salz

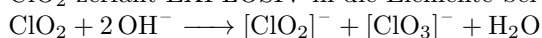
schwache Säure, starkes Oxidationsmittel



+IV ClO_2 Chlordioxid ist ein braunes Gas



ClO_2 zerfällt EXPLOSIV in die Elemente bei ΔT oder Kontakt.



+V $\text{HClO}_{3(\text{aq})} \longleftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{(\text{aq})} + [\text{ClO}_3]^-$
 HClO_3 Chlorsäure nur im Wasser als Lösung stabil.
 $[\text{ClO}_3]^-$ als Salz isolierbar
 sehr starke Oxidationsmittel, starke Säure

+VII HClO_4 Perchlorsäure
 $\text{HClO}_{4(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + [\text{ClO}_4]^-_{(\text{aq})}$
 sehr starke Säure, starkes Oxidationsmittel
 HClO_4 isolierbar $2\text{HClO}_4 \xrightarrow{\text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}} \text{Cl}_2\text{O}_7 = \text{Anhydrid der Perchlorsäure}$

Brom + Iodoxide und Oxosäuren

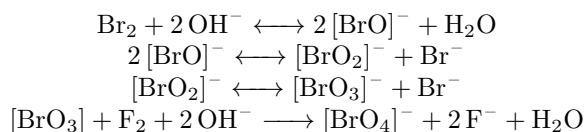
\hookrightarrow tendenziell ähnlich zu Chlorverbindungen

$\hookrightarrow [\text{HXO}_n]_{(\text{aq})}$ mittelstarke-starke Säuren

$\hookrightarrow [\text{XO}_4]^-_{(\text{aq})}$ kleine Ox-Stufen, +I, +III nicht/kaum stabil.

Bemerkenswerte Sonderfälle

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



Iod: $[\text{HIO}_2]/\text{IO}_2^- \rightarrow$ unbekannt (mit I Ox.Stufe +III)

HIO_3 einzige isolierbare Halogensäure

Periodsäure " HIO_4 " in wässriger Lösung liegt " H_2O - Addiert"

\hookrightarrow in wässriger Lösung H_5IO_6 , Hexaoxoiod(VII)-Säure ($\text{HIO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

2 Die Edelgase

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
0.935% Atmosphäre	0.0005% 5ppm	18ppm	0.932%	1ppm	0.1ppm	$6 \cdot 10^{-18}\%$
	$\lambda = 587.5$					
	Smp:?					
	Sdp:4.2 K					