

# 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:

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

$\Delta D$  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

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  $r_{kov}$
- $Z_{\text{eff}}$  steigt innerhalb einer Periode
- Valenzelektronen außen spüren mehr vom Kern
  - Stärkere Kontraktion

2. Periode  $e^-$  können nur kleine Konzentrationszahlen (KZ) realisieren

$\text{AlF}_6^{3-}$   $\text{BF}_6^{3-}$  gibt es nicht —  $> \text{KZ} = 4$

Einschub  $Z_{\text{eff}}$

Real gespürte elektrostatische Anziehung eines Valenzelektrons vom Kern "Z"

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

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

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

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

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

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

## 1.4 Der Wasserstoff

### 1.4.1 Allgemeines H hydrogenium

hydro = Wasser

genium = erzeugen

- Häufigstes Element Massenprozent 70%

– Erdhydrosphäre 0.75%

3 Isotope:

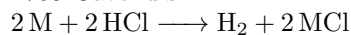
- ${}^1_1\text{H} \approx 99.98\%$   $r_{kov} = 37 \text{ pm}$
- ${}^2_1\text{H} = \text{D} \approx 0.02\%$
- ${}^3_1\text{H} = \text{T}$   $\tau_{\frac{1}{2}} = 12.5 \text{ Jahre}$   
 ${}^{14}_7\text{N} + \text{n} \longrightarrow {}^R_6\text{C} + {}^3_1\text{H} / \text{T}$   
 ${}^6_3\text{Li} + \text{n} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + \text{T} + 5 \text{ MeV}$

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

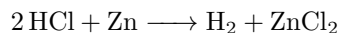
Smp 14K

Sdp 20K

1765 Cavendish:



#### 1.4.2 Darstellung



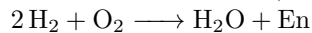
Elektrolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  in verdünnten Säuren / Laugen

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

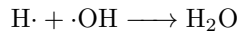
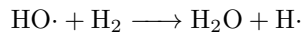
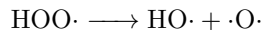
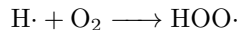
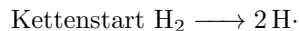
#### 1.4.3 großtechnische Produktion von $\text{H}_2$

#### 1.4.4 Reaktivität von $\text{H}_2$

H — H ist sehr stabil,  $\text{H}_2$  ist reaktionsträge Knallgasreaktion:



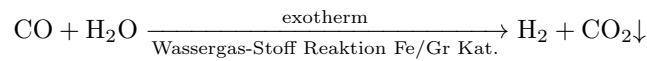
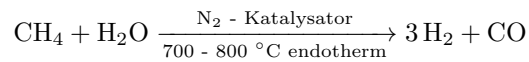
Kettenreaktion:



### 1.4.5 Großtechnische Verfahren

- Elektrolyse
  - zu wenig "überflüssige" Kapazität an Strom
  - Wirkungsgrad noch zu gering
  - fossile H<sub>2</sub>-Täger sind noch zu günstig

- Steam-Reforming



- 50 % des Welt H<sub>2</sub>-Prod kommt durch diese Reaktion
- 50/60 % → 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<sub>2</sub>

a) das Hydrid H<sup>-</sup>

- $r_{ion} \approx 149 \pm 20 \text{ pm}$
- Darstellung
 
$$2 \text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow[500^\circ\text{C}]{\Delta T} 2 \text{NaH} \longrightarrow \text{NaCl}$$

$$\text{Ca} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CaH}_2$$
- H<sup>-</sup> ist eine starke Base
- H<sup>-</sup> sind potente Reduktionsmittel
- Komplexe Hydride:
 
$$4 \text{NaH} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow 3 \text{NaCl} - \text{extrem instabil}$$
  - \* Komplexe H<sup>-</sup>
  - AC II Vorlesung

b) Das Proton H<sup>+</sup>

- extrem instabil in freier Form nicht möglich
  - \* Solvatationsenthalpie von H<sup>+</sup> immens
  - \* Triebkraft die berücksichtigt werden muss

Proton	Oxonium-Ion	Zundel-Ion	Eigen-Ion
H <sup>+</sup>	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	[H(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[(H <sub>3</sub> O)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>

Einschub: WBB

$\hookrightarrow$  wichtige Art der zwischenmolekularen WW

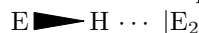
$$\text{VdW} \approx 0 - 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

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

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

Polare E  $\blacktriangleright$  H

freie Elektronenpaare im Molekül  $E_2$ :

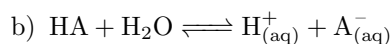


## 1.5 Säure-Base-Chemie

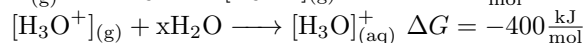
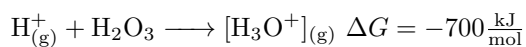
## 1.6 SB-Chemie in Wasser



$$\text{in neutralem H}_2\text{O: } c([\text{H}_3\text{O}]_{(\text{aq})}^+) = c([\text{OH}^-]_{(\text{aq})}) = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$



$\text{H}_2\text{O}$  ist hier Reaktionspartner und Solvenz

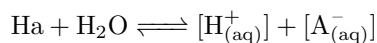


Einschub: Molare Grenzleitfähigkeit

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

-	$\text{H}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Li}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Na}_{(\text{aq})}^+$	$\text{K}_{(\text{aq})}^+$	$\text{Rb}_{(\text{aq})}^+$
$\Lambda$	350	35	50	74	78
$r_{\text{ion}(\text{aq})}$	450	300	200	150	130

Die Anomalie bei dem Radius des  $\text{H}_{(\text{aq})}^+$  und seine Leitfähigkeit, lässt sich mit dem Grotthuß-Effekt erklären, hierbei "klappt" das Proton zum nächsten Oxonium-Ion  $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$  und "springt" somit sehr schnell durch die Lösung.



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

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_{(\text{aq})}^+)$$

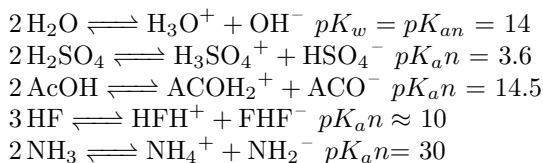
$$\text{pK}(\text{HA}) = -\log K(\text{HA})$$

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

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

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

### 1.6.1 Autoprotolyse konstanten von verschiedenen protonischen Lösungsmitteln



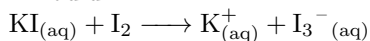
## 1.7 Die Halogene

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

## 1.8 Struktur der Elemente/Halogene im Festkörper

### Polyhalogenide

Triiodid

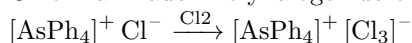


Jedoch verstößt das Iod in einer linearen Darstellung gegen die Oktettregel

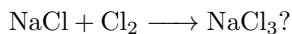
↔ Hier wäre das Iod "hypervalent"

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

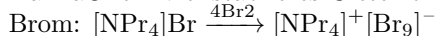
Chlor kann auch Polyhalogenide bilden.



Warum nicht:



Da NaCl ein viel stabileres Gitter bildet.



## 1.9 Farbigkeit der Halogene MO-Diagramm der Halogene

Halogen	Farbendruck	$\lambda$
F <sub>2</sub>	schwach gelb	-
Cl <sub>2</sub>	gelbgrün	330 nm
Br <sub>2</sub>	orangebraun	430 nm
I <sub>2</sub>	violett	540 nm

## 1.10 Gewinnung, Darstellung + Verwendung der Halogene

### 1.10.1 Das Fluor

↔ Vorkommen in Erdkruste ist häufig, CaF<sub>2</sub> & Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]  
↔ 1886 Henry Moissau (1906 Nobelpreis)

- Elektrolyse von KF · (HF)  $\longrightarrow$  KHF<sub>2</sub>

### 1.10.2 Das Chlor

Vorkommen: Meerwasser, Steinsalz, KCl (Sylvin), KMgCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O Caballit