

# 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

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

- 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  $r_{kov}$
- $Z_{\text{eff}}$  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**  $\text{H}^-$   $r_{\text{ion}} = 207 \text{ pm}$  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

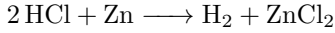
Smp 14K

Sdp 20K

1765 Cavendish:

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

### 1.4.2 Darstellung



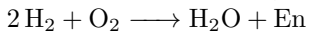
Elektrolyse von  $\text{H}_2\text{O}$  in verdünnten Säuren / Laugen

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

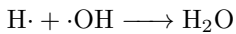
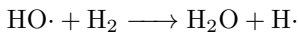
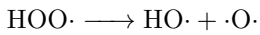
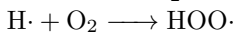
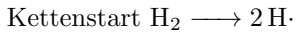
### 1.4.3 großtechnische Produktion von $\text{H}_2$

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

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



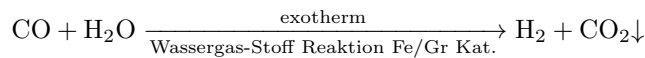
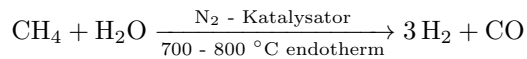
Kettenreaktion:



#### 1.4.5 Großtechnische Verfahren

- Elektrolyse
  - zu wenig "überflüssige" Kapazität an Strom
  - Wirkungsgrad noch zu gering
  - fossile  $\text{H}_2$ -Täger sind noch zu günstig

- Steam-Reforming



- 50 % des Welt  $\text{H}_2$ -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 $\text{H}_2$

a) das Hydrid  $\text{H}^-$

- $r_{\text{ion}} \approx 149 \pm 20\text{ pm}$
- Darstellung
$$2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow[500\text{ }^\circ\text{C}]{\Delta T} 2\text{NaH} \longrightarrow \text{NaCl}$$
$$\text{Ca} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CaH}_2$$
- $\text{H}^-$  ist eine starke Base
- $\text{H}^-$  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  $E_2$ :

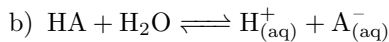


## 1.5 Säure-Base-Chemie

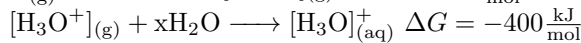
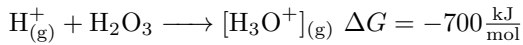
## 1.6 SB-Chemie in Wasser



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



$H_2O$  ist hier Reaktionspartner und Solvenz

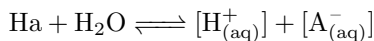


Einschub: Molare Grenzleitfähigkeit

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

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



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

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

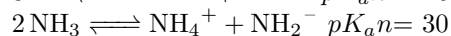
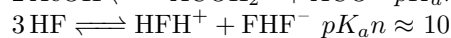
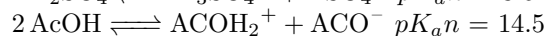
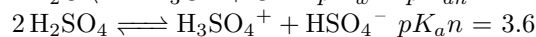
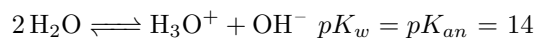
$$pK(HA) = -\log K(HA)$$

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

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

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

### 1.6.1 Autoprotolyse konstanten von verschiedenen protonischen Lösungsmitteln



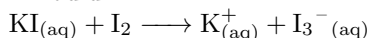
## 1.7 Die Halogene

F <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

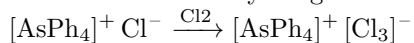


Jedoch verstößt das Iod in einer linearen Darstellung gegen die Oktettregel

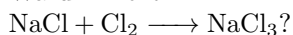
↔ Hier wäre das Iod "hypervalent"

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

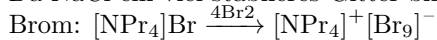
Chlor kann auch Polyhalogenide bilden.



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)

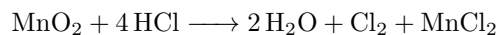
- Elektrolyse von  $\text{KF} \cdot (\text{HF}) \longrightarrow \text{KHF}_2$

### 1.10.2 Das Chlor

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

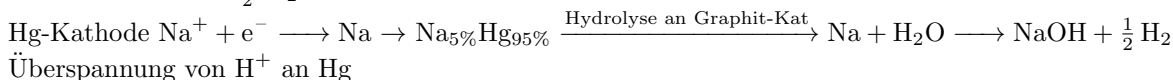
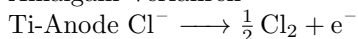
$\hookrightarrow$  "Entdeckung" 1776 Carl Scheele

$\hookrightarrow$  1808 Sir Humphry Davy: DEACON-Verfahren zur  $\text{Cl}_2$ -Herstellung (historisch)



Modern: Chloralkali-Elektrolyse:

- Amalgam-Verfahren



Überspannung von  $\text{H}^+$  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:  $1000\text{Br}^- \rightarrow 1\text{I}^-$

## Nomenklatur der Halogenoxosäuren und ihrer Salze

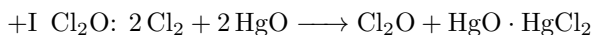
Okstufe	Summenformel	Säure	Salze
-I	$\text{H} \text{---} \text{X}$	Halogenwasserstoff	Halogenid
+I	$\text{H} \text{---} \text{OX}$	Hypohalogenige Säure	Hypohalogenit
+III	$\text{H} \text{---} \text{OXO}$	Halogenige Säure	Halogenit
+V	$\text{H} \text{---} \text{OXO}_2$	Halogensäure	Halogenat
+VII	$\text{H}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

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

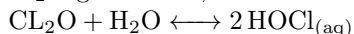
$\hookrightarrow$  Häufige Disproportionierung von  $[\text{XOn}]^- \rightarrow \text{X}^- + [\text{XO}_{n+m}]^-$

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

- Chlor



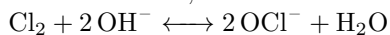
$\text{Cl}_2\text{O}$  gelbes Gas, sehr starkes Oxidationsmittel, anhydrid der Hypochlorigensäure



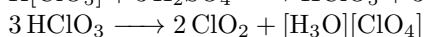
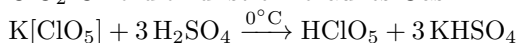
$\text{HOCl}$  ist die hypochlorige Säure, sie ist nur in wässriger Lösung stabil, die Salze sind Hypochlorite

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

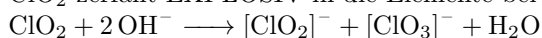
schwache Säure, starkes Oxidationsmittel

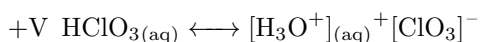


+IV  $\text{ClO}_2$  Chlordioxid ist ein braunes Gas



$\text{ClO}_2$  zerfällt EXPLOSIV in die Elemente bei  $\Delta T$  oder Kontakt.



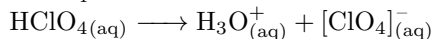


$\text{HClO}_3$  Chlorsäure nur im Wasser als Lösung stabil.

$[\text{ClO}_3]^-$  als Salz isolierbar

sehr starke Oxidationsmittel, starke Säure

+VII  $\text{HClO}_4$  Perchlorsäure



sehr starke Säure, starkes Oxidationsmittel

$\text{HClO}_4$  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

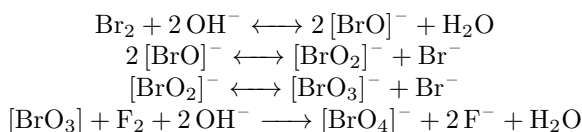
$\hookrightarrow$  tendenziell ähnlich zu Chlorverbindungen

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

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

Bemerkenswerte Sonderfälle

Brom:  $\text{BrO}_3^-$  "stabiler", Perbromate sind sehr schwierig zugänglich  $\rightarrow$  ungewöhnlich



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

$\text{HIO}_3$  einzige isolierbare Halogensäure

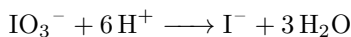
Periodsäure " $\text{HIO}_4$ " in wässriger Lösung liegt " $\text{H}_2\text{O}$ - Addiert"

$\hookrightarrow$  in wässriger Lösung  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , 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	$6 \cdot 10^{-18}\%$

### 2.0.1 Laudoltscher Zeitversuch



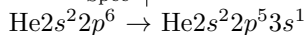
### 2.1 Verbindungen der Edelgase

$\hookrightarrow$  Edelgaskonfiguration verfallen Oktettregel als Atom  $\rightarrow$  Monoatome Gase

$\hookrightarrow$  Elektronenaffinität positiv

$\hookrightarrow$  Ionisationsenergie sind sehr groß

E	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	N	O	F	Promotionsenergie:
$X_{\text{Spec}}$	4.2	4.8	3.2	3.0	2.6	2.7	3.1	3.6	4.2	



$\hookrightarrow$  mit höheren Edelgasen ist Chemie möglich

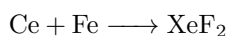
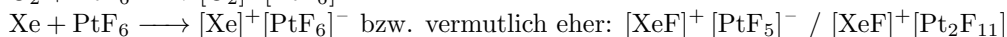
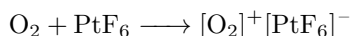
Ne, Ne  $\rightarrow$  unbekannt

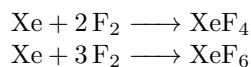
Ar  $\rightarrow$  ganz wenige, tiefkalte Spezialmatritzen

Kr  $\rightarrow$  wenige Beispiele ca 20

Xe  $\rightarrow$  100 isolierte Verbindungen

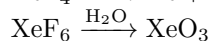
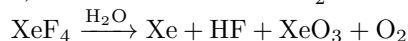
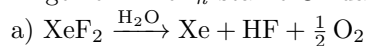
#### 2.1.1 Verbindungen des Xenons



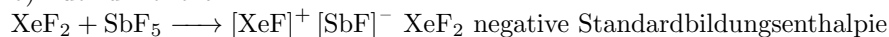


### 2.1.2 5.2.2 Reaktionen der Xenonhalogenide

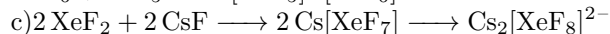
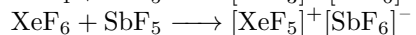
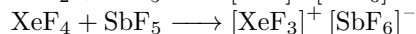
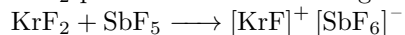
Allgemein:  $\text{XeF}_n$  starke Oxidationsmittel. Reaktivität nimmt mit Ox-Stufe zu.



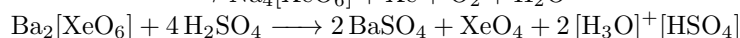
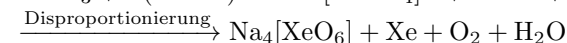
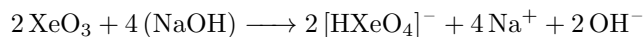
b) Fluorid-Donoren



$\text{KrF}_2$  positive Standardbildungsenthalpie, "endotherme Verbindungen" zerfällt spontan bei T ü 20 °C



### 2.1.3 Oxide des Xenons



Gasförmiges  $\text{XeO}_4$  zersetzt sich explosiv in die Elemente ab - 40 °C

## 3 Die Chalkogene

### 3.1 Info

Erzbildner

O: gr. oxygen, gr. oxys ≈ sarf, spitz, sauer, Säurebildner

S: lat. sulph(ur) alter Wortstamm "langsam verbrennend" 1850 als Element

Se: "Selene" gr. Mondgöttin

Te: telluroium lat. die Erde

Po: Polonia zu Ehren Madame Curie, Polen. 1000t Uranblende → 30 mg Po

### 3.2 Der Sauerstoff

#### 3.2.1 Vorkommen + Gewinnung

Vol % 21 % Luft 50 % Masse der Erdkruste

Hauptbedarf für  $\text{O}_2$

→ Oxidation/Verbrennung von Grundchemikalien

→ Stahlherstellung (Ist Eisen + etwas Kohlenstoff, lösen von Kohlenstoff durch Reaktion mit  $\text{O}_2$ )

Darstellung: LINDE-Verfahren - VERflüssigung von Luft

→ Fraktionierte Destillation

$\text{N}_2$  (-196 °C),  $\text{O}_2$  (-182 °C)

flüssiger Stickstoff (-196 °C)

→ Sauerstoff aus Atmosphäre kann bei offener Lagerung ankondensieren.

Laborerzeugung:

- Elektrolyse von  $\text{KOH}_{\text{aq}}$ -Lösungen an Ni-Elektroden



- katalytische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) geschieht an Platiniertem Ni
- Zersetzung (thermisch) von Ba-Peroxid:  $\text{BaO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightleftharpoons[700\text{ }^\circ\text{C}]{500\text{ }^\circ\text{C}} \text{BaO}_2$

### 3.2.2 Disauerstoff I

Molekülstruktur:  $\text{O}=\text{O}$

Molekülorbitalschema

Bindungsordnung =  $\frac{\text{Elektronen im bindenden Orbital} - \text{Elektronen im nichtbindenden Orbital}}{2}$

Dimagnetisch: aus Magnetfeld verdrängt.

Paramagnetisch: werden hineingezogen.

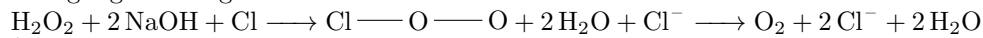
Experiment belegt:  $\text{O}_2$  ist eine paramagnetische Verbindung mit ungepaarten Elektronen

→  $\text{O}_2$  hat 2 ungepaarte  $e^-$  Gesamtspin: 1

Spinmultiplizität:  $2 \cdot \text{Gesamtspin} + 1 = 2 + 1 = 3$  Triplett-Zustand

Beschreibung des elektronischen Zustands

Ezeugung von Singulett-Sauerstoff:



$^1\text{O}_2$  ist ein sehr starkes oxidationsmittel, mit i.d.R. diamagnetischen organischen Verbindungen verbrennt der Singulett Sauerstoff ohne nennenswerte Aktivierungsenergien! (ist nicht Spinverboten)