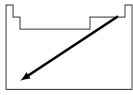
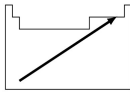


ÜS 9 - Hauptgruppenchemie I

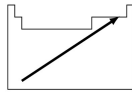
Im letzten Drittel der Vorlesung ACAC II geht es jetzt darum die vorher gelernten Konzepte auf die Chemie und Reaktivität von Hauptgruppenverbindungen anzuwenden. Dafür gehen wir das PSE gruppenweise durch, da Elemente derselben Gruppe eine ähnliche Reaktivität zeigen. Besonders wichtig in diesem Kontext sind die Trends im PSE.



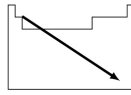
(a) Atomradius



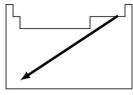
(b) Elektronegativität



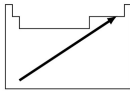
(c) 1. Ionisierungsenergie



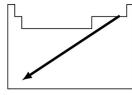
(d) Säurestärke HX



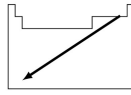
(e) Hydridcharakter HX



(f) Säurestärke HXO₄



(g) Metallcharakter



(h) Basizität des Oxids

Atomradius	H < Li	H > He
Elektroneg.	H > Cs	
1. IE	H < He	H > Na

Wasserstoff

Das erste Element Wasserstoff nimmt als quantenmechanisch einzig lösbares Atom eine Sonderstellung im PSE ein, da all unsere Orbitalvorstellungen auf ihm beruhen. Zudem kann es entweder ein e⁻ abgeben (H⁺) oder eines aufnehmen (H⁻), um Edelgaskonfiguration zu erreichen.

- häufigstes Element im Universum (~70%), auf der Erde ~0.87%

Isotop	Symbol	Masse (u)	Häufigkeit	Eigenschaften
Protium	¹ H	1.008	99.98%	stabiles Hauptisotop
Deuterium	² H (D)	2.014	0.02%	stabil, schweres Wasser D ₂ O
Tritium	³ H (T)	3.016	Spuren	radioaktiv, t _{1/2} = 12.3 a

industrielle Isotopentrennung
via Girdler-Spevack Prozess
oder elektrolitische Anreicherung

- Molekularer Wasserstoff (H₂) ist recht inert (hohe Bindungsenergie, grosser HOMO-LUMO Abstand, geringe Polarisierbarkeit ↔ wenig Interaktion)
- Herstellung:
 - 1.) Starke Säure + unendliches Metall: $Zn + 2HCl \rightarrow H_2 + ZnCl_2$
 - 2.) Elektrolyse von reinem Wasser: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$
 - 3.) Metalle mit amphotheren Hydroxiden: $2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$
 - 4.) Hydride in Wasser: $NaH + H_2O \rightarrow H_2 + NaOH$
 - 5.) Alkalimetalle in Wasser: $2Na + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2NaOH$
- Verwendung:
 - 1.) Haber - Bosch - Verfahren (NH₃-Synthese): $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
 - 2.) Hydrierung: $\text{>C=C<} \xrightarrow[H \rightarrow]{H_2, Pd/C} \text{>C-C<}$

A-H-Verbindungen:

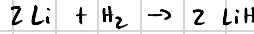
Hydride (H⁻-Anion)

Kovalente R-H-Verbindungen

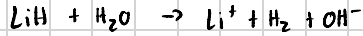
Klassifizierung einiger Elementhydride						
I	II	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
LiH	BeH ₂	BH ₃ , B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI

ionisch oligo/polymer molekular kovalent

• (Erd)Alkalimetalle mit H₂



• Hydride sind sehr starke Basen



• H-Verbindungen mit HM, NM

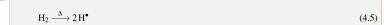


• Oxidationsstufe +I

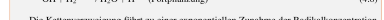
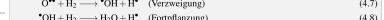
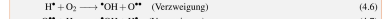
• können sauer oder basisch sein

- **Reaktivität:** Knallgasreaktion: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- Reduktionsmittel: $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
- Methanolherstellung: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Cu/ZnO}} \text{CH}_3\text{OH}$

Ergründendes 4.1 — Mechanismus der Knallgasreaktion. Die Knallgasreaktion verläuft über einen Radikalkettenmechanismus mit Verzweigung:



Kettenfortpflanzung und Kettenverzweigung:



Die Kettenverzweigung führt zu einer exponentiellen Zunahme der Radikalkonzentration und damit zur Explosion. Die Explosionsgrenzen von H₂O₂-Gemischen in Luft liegen bei 4–76 Vol.-% Wasserstoff.

Alkalimetalle

Die Alkalimetalle zeigen eine aussergewöhnlich hohe Reaktivität durch ihre Elektronenkonfiguration ns¹, weswegen sie natürlich nur oxidiert als Salz vorkommen. Elementar sind sie weiche metallische Feststoffe mit geringem Schmelz- und Siedepunkt. Spektroskopisch historisch erkennt man sie an der Flammfärbung

Element	Symbol	Elektronenkonfiguration	I ₁ (kJ mol ⁻¹)	Ionenradius (pm)
Lithium	Li	[He] 2s ¹	520	76
Natrium	Na	[Ne] 3s ¹	496	102
Kalium	K	[Ar] 4s ¹	419	138
Rubidium	Rb	[Kr] 5s ¹	403	152
Cäsium	Cs	[Xe] 6s ¹	376	167
Francium	Fr	[Rn] 7s ¹	≈380	≈180

Element	Flammenfärbung	Wellenlänge
Li	karminrot	670.8 nm
Na	intensiv gelb	589.0 nm, 589.6 nm (D-Linie)
K	violett	766.5 nm, 769.9 nm
Rb	rot-violett	780.0 nm
Cs	blau-violett	455.5 nm

- **Herstellung:** Li: Eindrumpfen von Salzlösungen mit LiCl-Anteil → Elektrolyse
- Na: Downs-Verfahren: Schmelzfluss-elektrolyse von NaCl (870K mit CaCl₂)
- Na₂CO₃: Solvay-Verfahren

- **Reaktivität:**
 - Reaktion mit H₂: $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaH}$ (Hydridbildung)
 - Reaktion mit Halogenen: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$ (Salzbildung)
 - Reaktion mit Wasser: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
 - Reaktion mit O₂:
 - $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ (Oxid)
 - $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ (Peroxid)
 - $\text{K} + \text{O}_2 \rightarrow \text{KO}_2$ (Superoxid)

Chlor-Alkali-Elektrolyse

Die Elektrolyse von Natriumchlorid-Lösung ist einer der wichtigsten elektrochemischen Prozesse und produziert drei Grundchemikalien: Chlor, Natronlauge und Wasserstoff.

- Anode: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (4.44)
- Kathode: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (4.45)
- Gesamt: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2 + 2\text{NaOH}$ (4.46)

Repetition

HSAB:

