

1. Iod ist mehr Metall als man glaubt!

Definition von **van-der-Waals-Abstand** und **v.d.W.-Radius**, **Kovalenz-Abstand** und **Kovalenz-Radius**):

.....  
 .....  
 .....

1. Zeichnen Sie v.d.W.-Radius, v.d.W.-Abstand, Kovalenzradius und Kovalenzabstand ein!

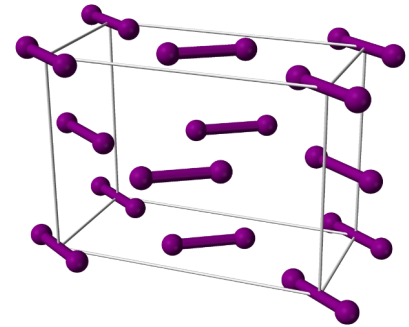
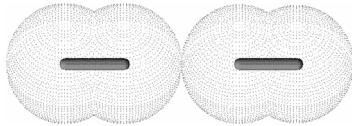
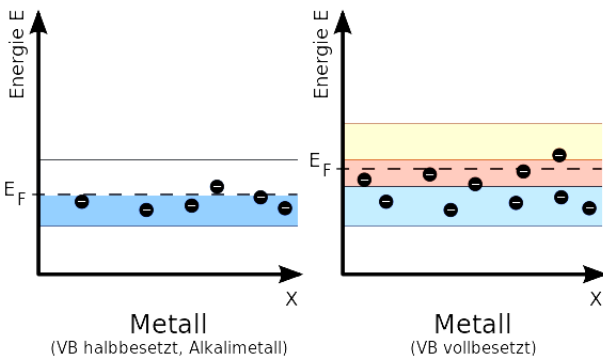


Abb. 1.2: Die Elementarzelle von Halogenen zeigt den schichtartigen Aufbau (commons.wikimedia.org, Autor: Ben Mills)

Tab. 1.1: Atomabstände in den Halogenen (alle Werte in pm)

	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
<b>Van-der-Waals-Abstand</b>	<b>294</b>	<b>350</b>	<b>370</b>	<b>430</b>
Abstand zwischen Schichten	384	374	399	427
Kovalenzabstand im Molekül	149	198	227	272
Zwischenmolekularer Abstand innerhalb der Schicht	324	332	331	350

Schlussfolgerungen: .....  
 .....  
 .....



Kombiniert man sehr viele Atome, so entstehen aus den diskreten Energieniveaus der Molekülorbitale ganze Energiebänder.

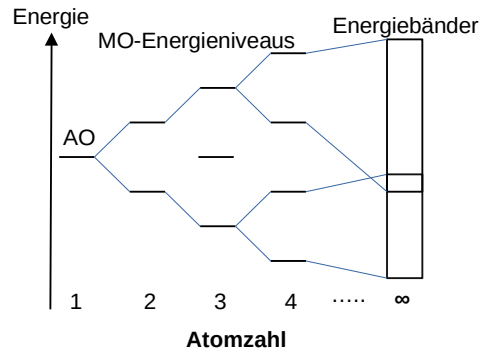
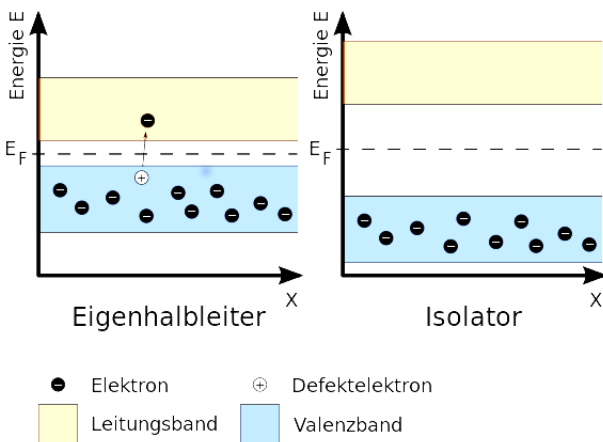


Abb. 1.2: Bildung von Energiebändern (Quelle: eigenes Werk)



Bei Metallen ist dabei entweder das Valenzband selbst nicht voll besetzt ist (Abb. 1.3: Metall links), oder es überlappt energetisch mit dem Leitungsband (Abb. 1.3 : Metall rechts). In beiden Fällen gibt es unmittelbar, d.h. nur Energiebruchteile, über dem höchsten besetzten Zustand einen unbesetzten Zustand. Jede Temperatur größer 0 K reicht aus, um Elektronen in dieses **Leitungsband** anzuregen, beweglich zu machen und elektrisch leitend zu machen. Beim Halbleitern und Isolatoren gibt es eine **Bandlücke (verbotene Zone)** zwischen **Valenz-** und **Leitungs-**band. Sie ist bei Halbleitern nur relativ klein und kann durch zunehmende Wärmezufuhr von immer mehr Elektronen überwunden werden, so dass die Leitfähigkeit steigt. Bei Isolatoren ist die Bandlücke so groß, dass sie nur bei extremen Temperaturen (zuvor: Zersetzung) theoretisch überwunden werden kann.

Abb. 1.3: Bändermodell (wikimedia.org, Autor: Cepheiden)

**Bandlücken bei 300 K in eV:**

Na: 0,0	Fe: 0,0	Al: 0,0
Si: 1,1	Ge: 0,67	GaAs: 1,43
Diamant: 5,5	SiO <sub>2</sub> : 9	

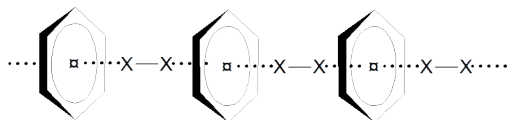
Hinweis: **E<sub>F</sub> (Fermi-Niveau)** entspricht der Energie des höchsten besetzten Zustands eines Elektrons bei T = 0 K, wenn man keine Wechselwirkung zwischen Elektronen annimmt (*freies Elektronengas*). E<sub>F</sub> befindet sich bei Isolatoren und Eigenhalbleitern in der verbotenen Zone. Diese Zustände sind aber bei miteinander wechselwirkenden Elektronen (= chem. Bindung) verboten.

Wo ist I<sub>2</sub>, mit 1,3 innerhalb der Schicht einzuordnen?

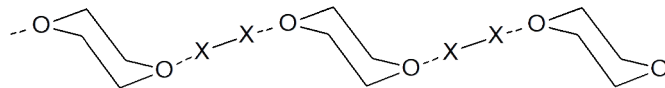
## 2. Viele Charge-Transfer-Komplexe sind farbig

Je nach Lösungsmittel ist eine iodhaltige Lösung unterschiedlich gefärbt. Mit Wasser als Lösungsmittel, ergibt sich eine gelb-braune Farbe, in Benzen oder Toluol löst sich I<sub>2</sub> mit roter Farbe, in Trichlormethan hingegen violett.

In den violett-gefärbten Lösungen liegt Iod, wie in der Gasphase, in Form von unabhängig beweglichen I<sub>2</sub>-Molekülen vor. In den gelb-braunen und roten Lösungen liegen hingegen Assoziate aus Lösungsmittelmolekülen und I<sub>2</sub> vor, in denen Iod nicht mehr frei beweglich ist. Diese Komplexe entstehen dadurch, dass das Lösungsmittel als Elektronendonator dem Halogen (X<sub>2</sub>) teilweise Elektronen zur Verfügung stellt. Es handelt sich also um **Lewis-Säure-Base-Zusammenlagerungen**, die allgemein auch als **Addukte** bezeichnet werden, wenn die Bindung locker ist:



Addukte zwischen aromatischem  $\pi$ -System und Halogen



Addukte zwischen Sauerstoff und Halogen

**Abb. 2.1:** Addukte: Lockere Bindung von X<sub>2</sub> an Elektronenwolken (Quelle: eigenes Werk)

Das Ausmaß der Elektronenübertragung ist je nach Lösungsmittel unterschiedlich, so dass unterschiedliche Färbungen entstehen. Insbesondere Lösungsmittel mit ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystemen (aromatische Lösungsmittel) sind befähigt, größere Elektronendichten dem Bindungspartner zur Verfügung zu stellen.

Die entstehenden Komplexe werden dann als **Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe** oder **Charge-Transfer-Komplexe (CT-Komplexe)** bezeichnet, wenn sich das Ausmaß der zur Verfügung gestellten Elektronendichte durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung verändern lässt. Viele Charge-Transfer-Komplexe sind farbig, weil Elektronen durch Energieabsorption von visueller EM-Strahlung (..... nm bis ..... nm) wieder zum Donor-Molekül zurückverlagert werden können. Durch **strahlende und strahlungslose Übergänge** kehrt der CT-Komplex anschließend wieder in den elektronischen Grundzustand zurück.

Viele weitere Teilchen verdanken ihre intensive Farbe der lichtabhängigen Verschiebung von Ladungsdichte. Prominente Beispiele sind MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (*intensiv violett*) oder CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (*intensiv gelb*). In diesen Fällen stellen die Liganden (O-Atome = Oxoliganden) dem Metall-Zentralteilchen Ladungsdichte zur Verfügung. Die Ladungsdichte entstammt den p-Orbitalen der Liganden und wird in die s- und d-Orbitale des Zentralteilchens verlagert. Durch Absorption von EM-Strahlung kann dieser Zustand teilweise kurzfristig rückgängig gemacht werden, bevor die **Desaktivierung** wieder in den Grundzustand führt. Auch in diesen Fällen spricht man von Charge-Transfer-Komplexen.

## 3. Interhalogene Verbindungen (Interhalogene)

Insbesondere das elektronegative Fluor, in abgeschwächtem Maß auch Cl und Br können mit den Halogenatomen, die jeweils elektropositiver als sie selbst sind, **Interhalogenverbindungen** des Typs XY, XY<sub>3</sub> eingehen. Bei ausreichender EN-Differenz sind sogar XY<sub>5</sub> und XY<sub>7</sub>-Formen bekannt, beide jedoch ohne größere Bedeutung:

<b>Cl</b>	ClF, ClF <sub>3</sub> , ClF <sub>5</sub>		
<b>Br</b>	BrF, BrF <sub>3</sub> , BrF <sub>5</sub>	BrCl	
<b>I</b>	IF, IF <sub>3</sub> , IF <sub>5</sub> , IF <sub>7</sub>	ICl, ICl <sub>3</sub>	IBr, IBr <sub>3</sub>
	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>

Interhalogene sind alle sehr hydrolyseempfindlich. Das X und Y der primär gebildeten halogenhaltigen Säuren besitzt dieselben OZ wie im Interhalogen! Es schließt sich allerdings eine Disproportionierung der instabileren Varianten der X-Säure (+I und +III) zu -I und +V an.

### Bsp 1: Hydrolyse von ICl

primäre Hydrolyse: .....

Disproportionierung: .....

Zusammenfassung: .....

### Bsp 2: Hydrolyse von BrF<sub>3</sub>

primäre Hydrolyse: .....

Disproportionierung: .....

Zusammenfassung: .....

- Die Interhalogenfluoride lassen sich mit XeF<sub>2</sub> herstellen und sind wie dieses auch, allerdings nicht ganz so starke **Fluorierungsmittel**. Damit erspart man sich den Umgang mit dem kaum beherrschbaren F<sub>2</sub>-Gas
- Besonders wichtig sind **Iodmonochlorid (ICl)** und **Iodtrichlorid (ICl<sub>3</sub>)** mit denen sich die Iodzahl eines Fettes experimentell bestimmen lässt (Iodzahl nach WIJS). Die Herstellung aller Interhalogene kann auch aus den Elementen unter hohem Druck erfolgen.

vdW-Abstand: Abstand zwischen den nächsten Atomkernen, die nicht zum selben Molekül gehören. Bei Unterschreitung: Kovalezbindungsanteile. v.d.W-Radius: 0,5-facher v.d.W-Abstand

Kovalenzabstand: Abstand zum nächsten Atomkernen innerhalb desselben Moleküls. Radius: halber Kovalenzabstand

Schlussfolgerungen:

Beim  $I_2$  liegen alle betrachteten Abstände (intermolekular und intermolekular) unter dem v.d.W-Abstand: In allen drei Raumrichtungen geht ein I-Atom also Chemische Bindungen zu Nachbar-I-Atomen ein. => metallähnlicher Aufbau => metallischer Glanz, elektrische Leitfähigkeit innerhalb der Schicht. Beim Metall sind alle diese Abstände jedoch vollständig angeglichen. Bei hohem Druck geht auch  $I_2$  vollständig in eine Metallstruktur über.

- Auch Iodschmelzen leiten den elektrischen Strom.
- Im Bändermodell ist die verbotene Zone beim  $I_2$  klein => typischer Halbleiter.

3.

#### Bsp 1: Hydrolyse von ICl

primäre Hydrolyse:  $ICl + H_2O \rightarrow HIO + HCl$

Disproportionierung:  $3 HIO \rightarrow 2 HI + HIO_3$

Zusammenfassung:  $3 ICl + 3 H_2O \rightarrow 3 HCl + 2 HI + HIO_3$

#### Bsp 2: Hydrolyse von $BrF_3$

primäre Hydrolyse:  $BrF_3 + 2 H_2O \rightarrow 3 HF + HBrO_2$

Disproportionierung:  $3 HBrO_2 \rightarrow HBr + 2 HBrO_3$

$\Sigma$ :  $3 BrF_3 + 6 H_2O \rightarrow 9 HF + HBr + 2 HBrO_3$