

1. Iod ist mehr Metall als man glaubt!

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!

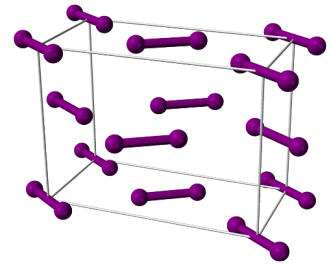
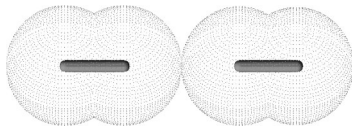


Abb. 1.2: Die Elementarzelle von Halogenen (Q: commons.wikimedia.org, A: Ben Mills)

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

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

Schlussfolgerungen:

.....

.....

.....

.....

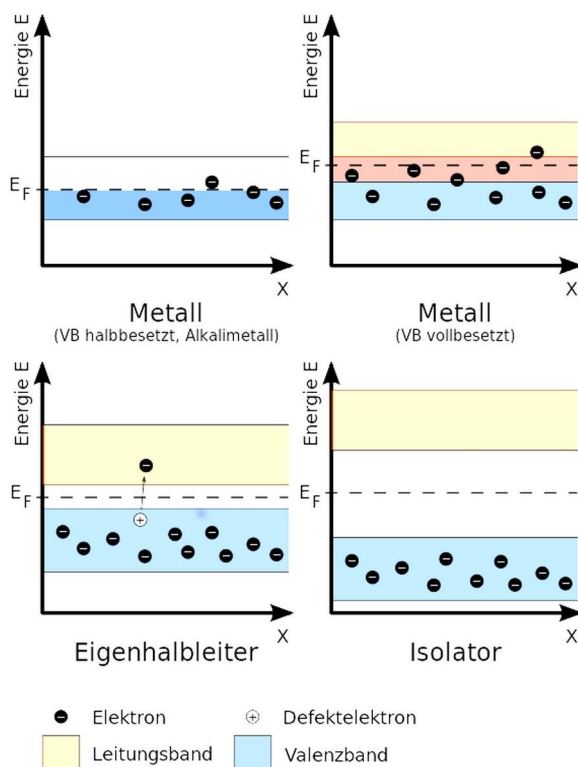


Abb. 1.3: Bändermodell (wikimedia.org, Autor: Cepheiden)

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

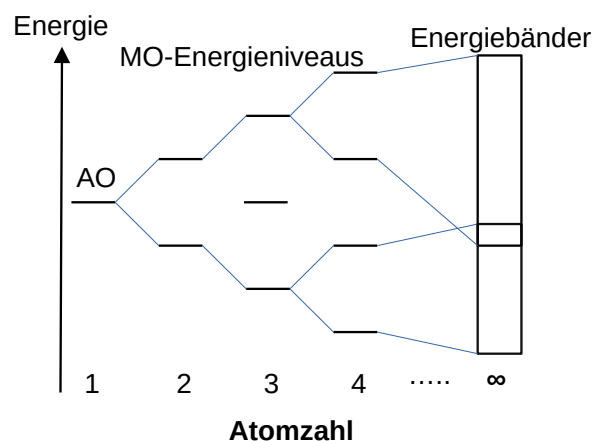


Abb. 1.2: Bildung von Energiebändern (Quelle: e. W.)

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 Energiebrüche, 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

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 ₂ : 9	

Wo ist I₂, mit 1,3 innerhalb der Schicht einzuordnen?

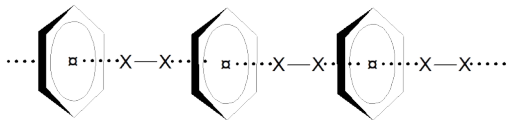
Isolatoren gibt es eine Bandlücke (verbotene Zone) zwischen Valenz- und Leitungsband. Sie ist bei Halbleitern nur relativ klein und kann durch zunehmende Wärmezufuhr von immer mehr Elektronen überwunden werden, so dass die Leitfähigkeit steigt. Bei Isolatoren ist die Bandlücke so groß, dass sie nur bei extremen Temperaturen (zuvor: Zersetzung) theoretisch überwunden werden kann.

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

2. Viele Charge-Transfer-Komplexe sind farbig

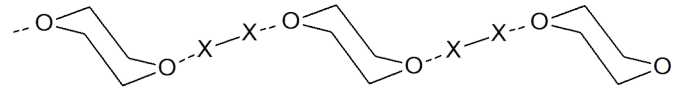
Je nach Lösungsmittel ist eine iodhaltige Lösung unterschiedlich gefärbt. Mit Wasser als Lösungsmittel, ergibt sich eine gelb-braune Farbe, in Benzen oder Toluol löst sich I₂ mit roter Farbe, in Trichlormethan hingegen violett.

In den violett-gefärbten Lösungen liegt Iod, wie in der Gasphase, in Form von unabhängig beweglichen I₂-Molekülen vor. In den gelb-braunen und roten Lösungen liegen hingegen



Addukte zwischen aromatischem π -System und Halogen

Assoziat aus Lösungsmittelmolekülen und I₂ vor, in denen Iod nicht mehr frei beweglich ist. Diese Komplexe entstehen dadurch, dass das Lösungsmittel als Elektronendonator dem Halogen (X₂) 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 Sauerstoff und Halogen

Abb. 2.1: Addukte: Lockere Bindung von X₂ an Elektronenwolken (Quelle: eigenes Werk)

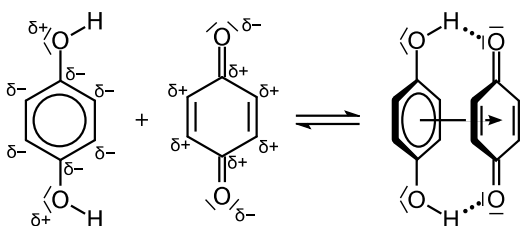
Das Ausmaß der Elektronenübertragung ist je nach Lösungsmittel unterschiedlich, so dass unterschiedliche Färbungen entstehen. Insbesondere Lösungsmittel mit ausgedehnten π -Elektronensystemen (aromatische Lösungsmittel) sind befähigt, größere Elektronendichten dem Bindungspartner zur Verfügung zu stellen.

Solche **Lewis-Säure-Base-Zusammenlagerungen (S $\leftarrow$ B)** werden dann als **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 bei energetischer Anregung die Ladungsdichte kurzfristig wieder zum Donor-Molekül zurückverlagert werden kann. Die energetische Anregung erfolgt dabei in Form von Absorption von visueller EM-Strahlung

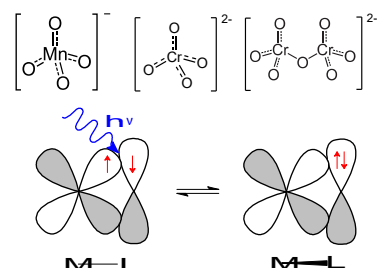
(..... nm bis nm). Durch **strahlende und strahlungslose Übergänge** kehrt der CT-Komplex anschließend wieder in den elektronischen Grundzustand zurück.

Auch viele weitere Teilchen verdanken ihre intensive Farbe der lichtabhängigen Verschiebung von Ladungsdichte. Prominente Beispiele sind MnO₄⁻ (intensiv violett) oder CrO₄²⁻ (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 hier liegen also **Charge-Transfer-Komplexe** vor.

Einige weitere Charge-Transfer-Komplexe



Chinhydron-Bildung: rotbrauner Feststoff. Q: wikicommons



Permanganat, Chromat, Dichromat etc. Q: e.W.

3. Interhalogene Verbindungen (Interhalogene)

Halogene (X) können mit elektronegativeren Halogenen (Y) Interhalogenverbindungen des Typs XY, XY₃ eingehen. Bei ausreichend großer EN-Differenz (**größere Distanz im PSE oder mit F!**) sind sogar XY₅ und XY₇-Formen bekannt. Die meisten Interhalogene gibt es also mit Fluor als elektronegativerem Partner, die größte Vielfalt besitzen dabei die Iodfluoride.

Cl	ClF, ClF ₃ , ClF ₅		
Br	BrF, BrF ₃ , BrF ₅	BrCl	
I	IF, IF ₃ , IF ₅ , IF ₇	ICl, ICl ₃	IBr, IBr ₃
	F	Cl	Br

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 BrF₃

primäre Hydrolyse:

Disproportion.:

Zusammenfsg.:

- Die Interhalogenfluoride lassen sich mit XeF₂ herstellen und sind wie dieses auch, allerdings nicht ganz so starke **Fluorierungsmittel**. Damit erspart man sich den Umgang mit dem kaum beherrschbaren F₂-Gas
- Besonders wichtig sind **Iodmonochlorid (ICl)** und **Iodtrichlorid (ICl₃)** mit denen sich die Iodzahl eines Fettes experimentell bestimmen lässt (Iodzahl nach Wus). Die Herstellung aller Interhalogene kann auch aus den Elementen unter hohem Druck erfolgen.