

Halogene

Vorkommen

hohe Reaktivität \Rightarrow nur in gebundener Form

Konz. in Erdkruste

Vorkommen

F

544ppm (13.)

Fluorit CaF_2 , Kryolith Na_3AlF_6 ,

Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

Cl 126ppm (20.)

NaCl , 1.9% der Ozeane sind Cl^-

Br 2.5ppm (46.)

Ozeane: 65mg/L, Totes Meer: 4g/L

I 0.46ppm (60.)

$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, Ozeane: nur 0.05mg/L,
in Japanischen Solen: 100mg/L

Halogene

Darstellung

F₂: Schmelzelektrolyse von KF + wasserfreier HF (1:2)
bei ≈ 90°C (Kohleanode, Stahlkathode):

große Schwierigkeiten: hoher HF-Dampfdruck, aggressives F₂,
H₂ + F₂ hochexplosiv

Transport: mit N₂ (l) ummantelt

Cl₂: Elektrolyse: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$

Deacon-Verfahren: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ {430°C, CuCl₂}
im Labor: HCl + MnO₂, KMnO₄ oder CaCl(OCl)

Br₂: Oxidation von Br⁻: $2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{Cl}^-$

I₂: a) $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$

b) $2\text{IO}_3^- + 6\text{HSO}_3^- \Rightarrow 2\text{I}^- + 6\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+$

$5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \Rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Halogene

Eigenschaften

Zweiatomige Elemente X_2 ; leichtflüchtig

Isolatoren; I_2 zweidimensionaler Halbleiter, bei 350kbar Leiter

stabile Isotope: ^{19}F , ^{35}Cl , ^{37}Cl (76:24%), ^{79}Br , ^{81}Br (51:49%), ^{127}I

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
	farblos	grünlich-gelb	dunkelrot	schwarz-violett
K_p :	$-188^\circ C$	$-34^\circ C$	$60^\circ C$ (F_p : $-7^\circ C$)	$185^\circ C$ $114^\circ C$)
$X-X$	1.43\AA	1.99\AA	2.28\AA	2.66\AA
EN	4.1	2.8	2.7	2.2 (Allred&Rochow)
IE	1680	1260	1140	1010 kJ/mol
EA	333	349	325	296 kJ/mol
ΔH_{Diss}	159	243	193	151 kJ/mol

Fluor

Reaktionsfähigstes Element: $\text{Xe} + \text{F}_2 \Rightarrow \text{XeF}_2$ ($400^\circ\text{C} \vee h\nu$)

geringe Dissoziationsenergie von F_2 (MO-Schema: Steudel, 107)

hohe Stärke der Element-Fluor-Bindungen

äußerst starkes Oxidationsmittel \Rightarrow Bildung von F^- , HF

+ H_2 : Explosion schon im Dunkeln bei RT

+ S_8 , P_4 : Lebhaftige Reaktion bei -196°C

HF-Bildung: + $8\text{H}_2\text{S} \Rightarrow \text{S}_8$; + $2\text{NH}_3 \Rightarrow \text{N}_2$; + $2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{O}_2$

Überführung der Elemente in ungewöhnlich hohe Oxidationszahlen:

AgF_2 , KAg(III)F_4 , BiF_5 , PtF_6 , IF_7

F wie Elemente der 1. Periode kein typischer Vertreter der Gruppe:

a) Atome klein

b) Elektronen fest gebunden \Rightarrow geringe Polarisierbarkeit

c) keine tiefliegenden, für Bindungen verfügbare d-Orbitale

schlecht heilende Wunden: giftig, verbrennend, ätzend

Chlor

25°C: 6,5g/L H₂O löslich = Chlorwasser: Zersetzung durch Licht

0°C: grünlich-gelbe Kristalle Cl₂·7,25H₂O (Clathrat, Z_p 9,6°C)

starkes Oxidationsmittel:

Metalle verbrennen (fein-verteilt) unter Feuer zu Chloriden,

NH₃ entzündet sich (⇒ N₂ + HCl)

in Lösung: Cl₂ + H₂S ⇒ 1/8 S₈ + 2HCl; Cl₂ + HI ⇒ I₂ + 2HCl

2Fe + 3Cl₂ ⇒ 2FeCl₃ (nur feuchtes Cl₂ reagiert!)

⇒ in Stahlflaschen (7bar bei 25°C) im Handel

Chlorknallgasreaktion durch lokales Erhitzen oder Licht:

Cl + H₂ ⇒ HCl + H; H + Cl₂ ⇒ HCl + Cl (Radikale)

HC≡CH + Cl₂ ⇒ 2C + 2HCl; CH₄ + Cl₂ ⇒ CH₃Cl + HCl

H₂C=CH₂ + Cl₂ ⇒ ClH₂C—CH₂Cl

SO₂ + Cl₂ ⇒ SO₂Cl₂;

CO + Cl₂ ⇒ COCl₂ (Phosgen)

Brom

25°C: $\approx 34\text{g/L H}_2\text{O}$ löslich = Bromwasser: Zers. im Sonnenlicht

<6°C: Clathrat $\text{Br}_2 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$

bei RT flüssig (K_p 60°C; sonst nur Hg); rotbraune Dämpfe
mischbar mit CS_2 , CCl_4

starkes Oxidationsmittel:

Metalle verbrennen (fein-verteilt) unter Feuer zu Bromiden:

gegen feuchtes Br_2 nur Pt und Ta beständig

gegen trockenes Br_2 auch Ag, Pb; nicht aber Fe (vgl. Cl_2 !)

$\text{Br}_2(\text{l})$ führt zu schmerzhaften, tiefen Hautwunden

0,0001 Vol.-% durch Nase wahrnehmbar

Reaktivität der Halogene: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

Oxidationszahlen nehmen ab: ReF_7 , ReCl_6 , ReBr_5 , ReI_4

Iod bei RT fest, aber merklich flüchtig, leicht sublimierbar
 grauschwarz, metallisch-glänzende Schuppen: Halbleiter

F_p 114°C: braune leitende Flüssigkeit: $3I_2 \rightleftharpoons I_3^+ + I_3^-$

K_p 185°C: violetter Dampf

Löslichkeit (25°C): nur 0.33g/L H_2O = Iodwasser (gelbbraun)

leicht löslich in KJ-Lösungen oder in Iodwasserstoffsäure:

$KI + I_2 \Rightarrow KI \cdot I_2 \Rightarrow KI_3$; $HI + I_2 \Rightarrow HI \cdot I_2 \Rightarrow HI_3$ (braun)

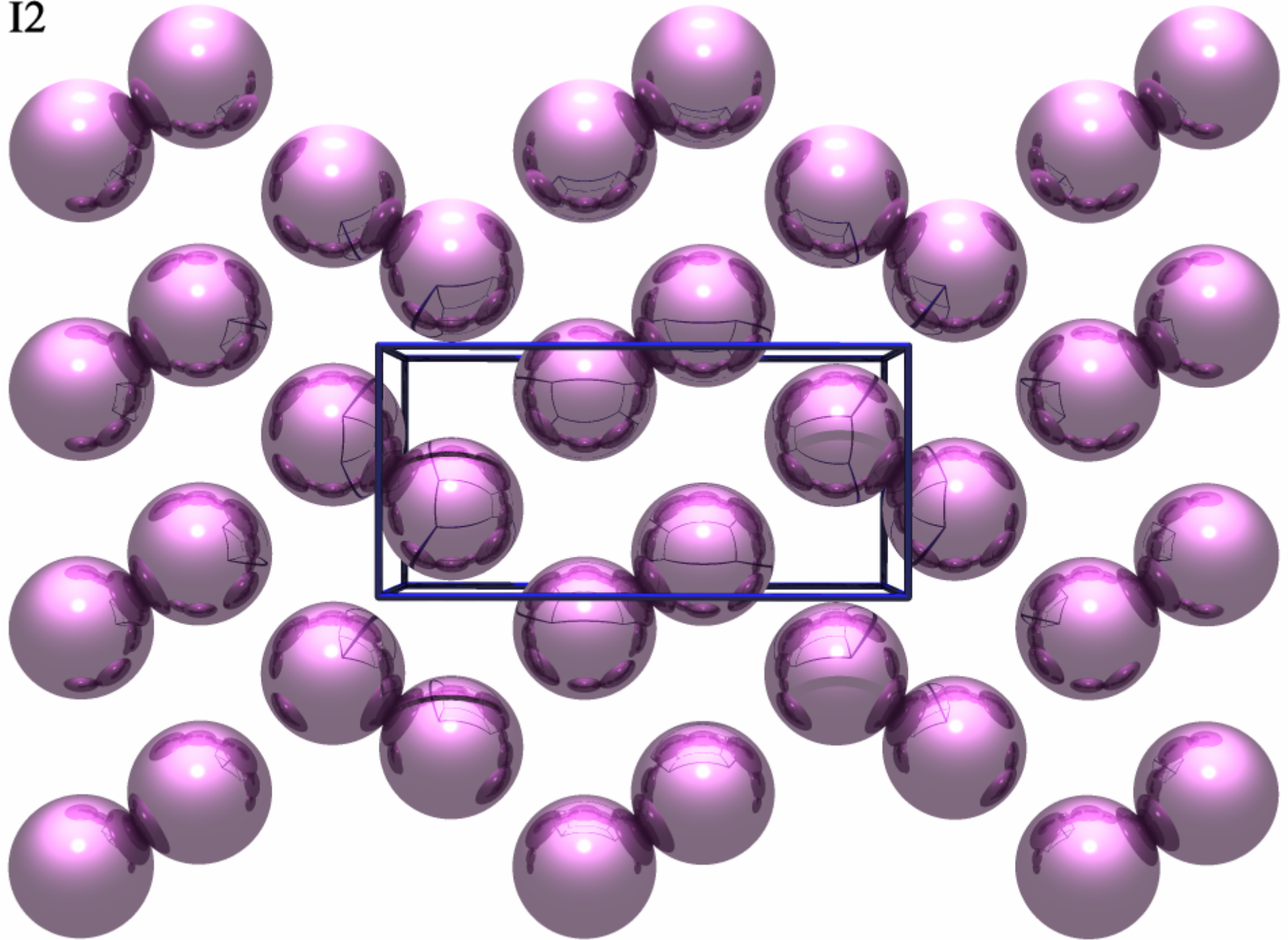
in Alkohol (“Jodtinktur”), Ether, Dioxan, Aceton: braun

in Benzol, Toluol, andere aromatische KW: rot

in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, CCl_4 : violett

im Festkörper:	r_{X-X}	$r_{X...X}$
F_2	1.49Å	3.24Å
Cl_2	1.98Å	3.32Å
Br_2	2.27Å	3.31Å
I_2	2.72Å	3.50Å

I2



Halogene

Verwendung

F_2 : 75% \Rightarrow UF_6 (^{235}U -Anreicherung für Kernreaktoren)

SF_6 (Dielektrikum)

Fluorierungsmittel ClF_3 , BrF_3 , IF_5

WF_6 , ReF_6 (Metallabscheidung aus der Gasphase)

Cl_2 : 70% für Chlorierung org. Verbindungen

20% zum Bleichen (Papier, Textilien)

10% für HCl , $AlCl_3$, $SiCl_4$, PCl_3 , PCl_5 , $POCl_3$, $SOCl_2$, $TiCl_4$,...

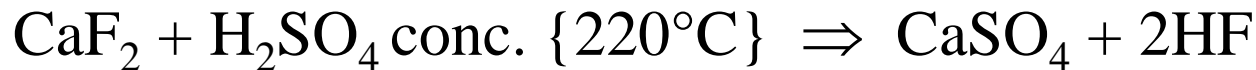
Br_2 : $AgBr$ (Fotografie), Pestizide, Flammenschutzmittel, Sedativa

I_2 : KI , Pharmazeutika, Farbpigmente, Fotografie

Halogenwasserstoffe

HF: 99.5% in Stahlflaschen im Handel

Darstellung aus „Fluorit“ = „Flußspat“:



farblose, ätzende, stechend riechende, rauchende Flüssigkeit:

$K_p = 20^\circ\text{C} \Rightarrow$ starke H-Brücken (vgl. HCl: -84°C) aber geringe Viskosität; mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar

schwache Säure: $\text{p}K_s = 3,2$

in HF(g): $6\text{HF} \Leftrightarrow (\text{HF})_6$

in HF(s): zickzackförmiges, planares Kettenpolymer (wie alle HX)

Verwendung als nichtwässriges Lösungsmittel:



Kohlenhydrate, Aminosäuren, Proteine gut löslich

sogar in H_2O unlösliche Faserproteine sind löslich

HF:

Reaktionen:

Chloride, Oxide, Hydroxide, Carbonate + HF \Rightarrow Fluoride

SB-Reaktionen: $2\text{HF} + \text{AsF}_5 \Rightarrow \text{H}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^-$ (+Lewis-Säure)

$\text{HF} + \text{BrF}_3 \Rightarrow \text{BrF}_2^+\text{HF}_2^-$ (+Lewis-Base)

$\text{BrF}_2^+\text{HF}_2^- + \text{H}_2\text{F}^+\text{AsF}_6^- \Rightarrow \text{BrF}_2^+\text{AsF}_6^- + 3\text{HF}$

Elektrofluorierung (anodische Oxidation):

$\text{NH}_4\text{F} \Rightarrow \text{NF}_3, \text{HNF}_2, \text{FNH}_2$

$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{OF}_2$

$\text{SCl}_2, \text{SF}_4 \Rightarrow \text{SF}_6$

org. Chemie: $\text{NMe}_3 \Rightarrow (\text{CF}_3)_3\text{N}$; $\text{MeCN} \Rightarrow \text{CF}_3\text{CN}, \text{C}_2\text{F}_5\text{NF}_2$

Verwendung:

Darstellung von synthetischem Kryolith Na_3AlF_6

Glasätzen (TV-Röhren, Glühbirnen): $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \Rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

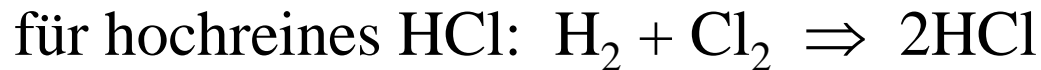
Herstellung von mikroelektronischen Schaltkreisen

früher: Darstellung von FCKWs (=Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen)

HCl:

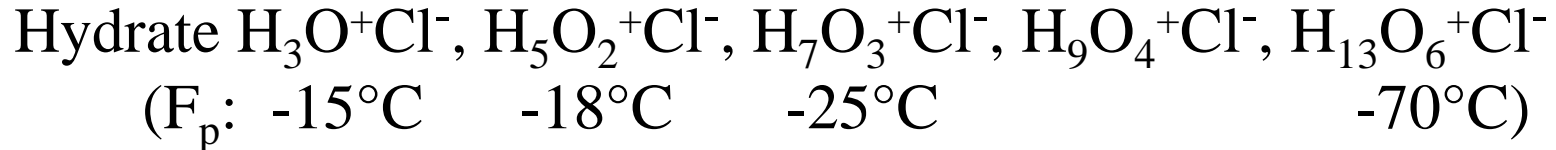
Darstellung: früher: $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$

jetzt größtenteils aus organischer Chemie:

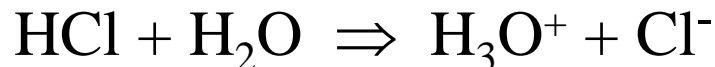


farbloses, stechend riechendes Gas (K_p -85°C)

in H_2O sehr gut löslich (43% bei 25°C), gut auch in Ethanol, Ether



sehr starke Säure: $\text{p}K_s \approx -7$ (vgl. HF: $\text{p}K_s = 3.2$)



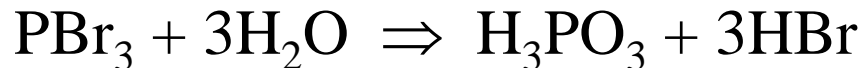
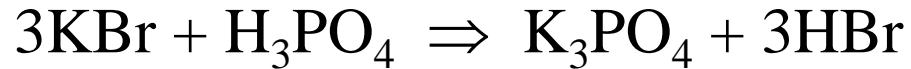
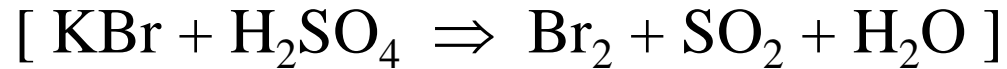
Verwendung: Großteil als Salzsäure (rauchende = conc. = 38% HCl)

Reinigung und Beizen von Metallen

Darstellung von Metallchloriden

HBr:

Darstellung: Bromid + nichtoxidierende Säure

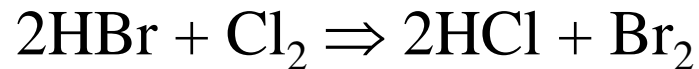


technisch: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$ { Aktivkohle bei $\approx 200^\circ\text{C}$ }

farbloses Gas ($K_p -67^\circ\text{C}$); in H_2O noch etwas besser löslich als HCl

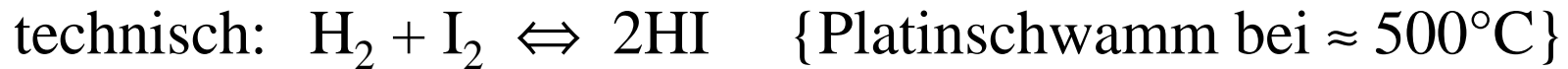
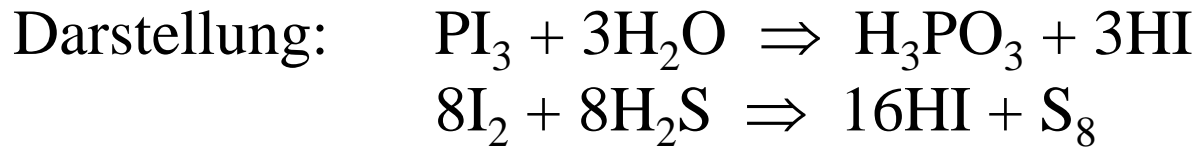
HBr(aq): sehr starke Säure ($\text{p}K_s \approx -9$; HI: $\text{p}K_s \approx -9.5$)

stärkeres Reduktionsmittel als HCl:



Verwendung: AgBr (Fotografie)

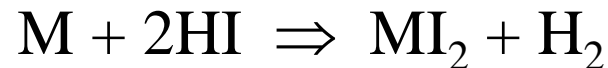
HI:



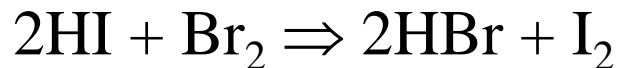
farbloses, stechend riechendes Gas ($K_p -35^\circ\text{C}$)

Löslichkeit in H_2O vergleichbar mit HCl

$\text{HI}(\text{aq})$: sehr starke Säure ($\text{p}K_s \approx -9.5$):



noch stärkeres Reduktionsmittel als HBr :



Verwendung: AgI (für besonders empfindliche Filme)

VSEPR (= Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Für Moleküle oder Ionen AX_n bzw. AX_nE_m :

n...Zahl der bindenden Elektronenpaare (Mehrfachbindungen werden zunächst wie Einfachbindungen behandelt)

m...Zahl der einsamen (= freien = nichtbindenden) Elektronenpaare

a) Coulomb-Abstoßung, Pauli-Verbot (Spin)

⇒ Geometrie = $f(\Sigma(n+m))$ (Steudel 78, Steudel 77)

b) Raumbedarf: freie e^- -Paare > Doppelbindung > Einfachbindung:

z.B. SOF_2 : OSF 106.8° , FSF 92.8°

c) Raumbedarf einer Einfachbindung ist kleiner für elektronegativere

Substituenten ⇒ kleinere Winkel:

z.B. PCl_4F , PCl_3F_2 : F besetzt axiale Positionen

d) Abnahme der EN in einer Gruppe ⇒ freie Elektronenpaare

breiten sich aus ⇒ kleinere Winkel (Steudel 79)