

9. Halogene (Salzbildner): Gruppe 17

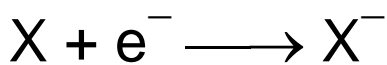
F Cl Br I (At)

9.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $ns^2 np^5$

Ox.stufen (Cl, Br, I): -1, 0, +1, +3, +5, +7

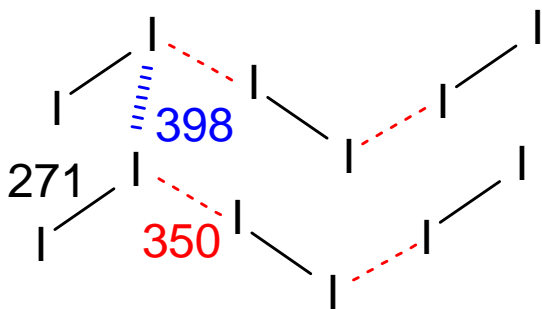
Tendenz zur Konfiguration $ns^2 np^6$



Halogene sind starke Oxidationsmittel;

Positive Oxidationsstufen nur in Kombination der höheren Halogene Cl, Br, I als Zentralatom mit elektronegativeren Substituenten F, O und Halogen.

F_2 und Cl_2 Gase, Br_2 flüssig, I_2 sublimierbarer Feststoff: Kp., Fp., Farbigkeit (Anregbarkeit der Valenzelektronen) steigen mit Zunahme der OZ bzw. intermolekularen van der Waals Kräfte, Molekülgitter:



lone pair von I doniert in σ^* Orb. des nächsten I_2 Moleküls. **Trend:** bei 350 kbar ist I_2 **metallisch** leitend !

Regeltrend:

Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität, Elektronegativität und Normalpotential

nehmen ab von F_2 nach I_2

Sonderstellung von Fluor:

Elektronegativstes Element, daher

Ox.stufe in Verbindungen auf -1 beschränkt, z.B.

Hydroxyfluorid $\text{H-O}^0\text{F}^{-1}$ vs. Hypochlorige S. $\text{H-O}^{-2}\text{Cl}^{+1}$

F_2 (158) besitzt eine wesentlich niedrigere

Dissoziationsenergie (kJ/mol) als Cl_2 (242, Maximum),

Br_2 (189) und I_2 (148). Grund: Abstoßung

nichtbindender Elektronenpaare \rightarrow großer F-F Abstand

\rightarrow geringe ΔH_{Diss} . (vgl. N-N, O-O).

Fluorid höchste Basizität und Hydratationsenergie

[kJ/mol] 515 \rightarrow Chlorid (372) \rightarrow Bromid (339) \rightarrow Iodid (301) wegen stabilen H-Brücken, daher auch hoher Kp.

von wasserfreiem $(\text{HF})_n$ ($+20^\circ\text{C}$) vs HCl (-85°C) (vgl.

auch H_2O vs H_2S). Daher auch HF die schwächste

Säure..... HI die stärkste Säure (Regeltrend).

Vorkommen

F 0.1% (Gew. Erdkruste): Flußspat CaF_2 ;

Kryolith Na_3AlF_6

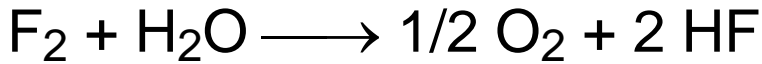
Cl 0.2%: Steinsalz NaCl ; Sylvin KCl ; Carnallit KMgCl_3

Br 8×10^{-4} % und **I** 6×10^{-5} % in Steinsalzlageren, im Meerwasser; Anreicherung von Jod in Braunalgen

At (Astat): radioaktiv; $\tau_{1/2}$ 8.3 h

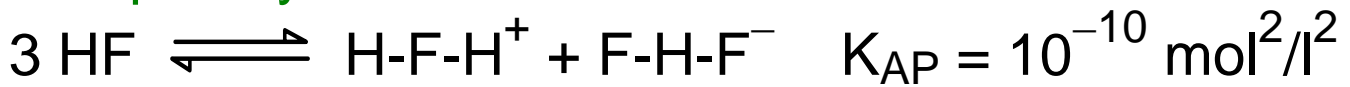
Darstellung der Elemente:

Fluor: $E^\circ > 3.0 \text{ V}$, stärkstes Ox.mittel \rightarrow techn. Darst. nur elektrochemisch, wasserfreie Elektrolyse, da:



$2 \text{HF} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{F}_2$ Passivierung: Stahl, Cu/Ni (Monel)

Autoprotolyse HF höher als Wasser

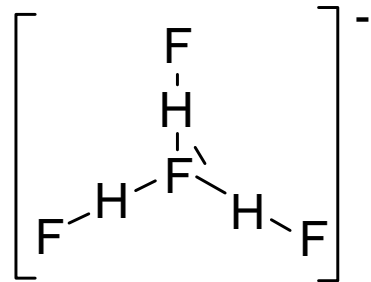
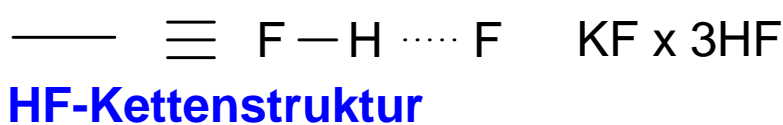
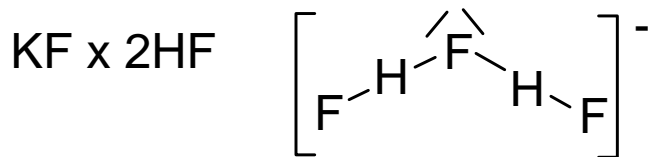
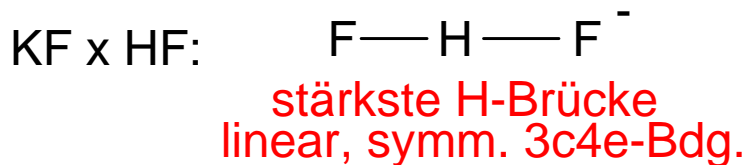
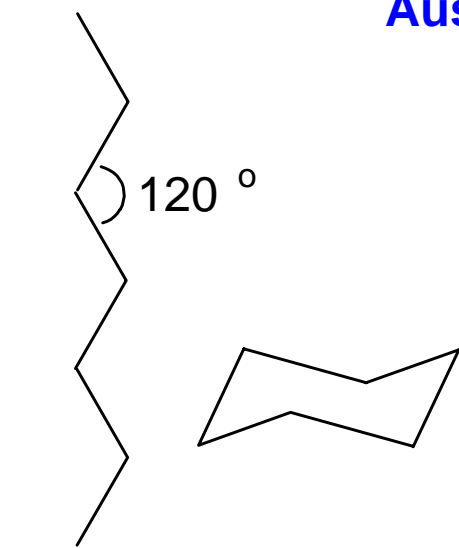


dennoch zu gering für hohe Leitfähigkeit.

\rightarrow Elektrolyt: $[\text{KF} \times 3 \text{HF}]$ Fp. 66°C

Hydrogenfluoride $[\text{F}^-(\text{HF})_n]$ + Fluoronium-Ionen $[(\text{HF})_n\text{H}^+]$

Ausschnitte aus der $(\text{HF})_n$ Struktur:



Verwendung: UF_6 (Urananreicherung),
 SF_6 (Dielektrikum),
 $(\text{CF}_2)_n$ Teflon u.a. Polymere

Chlor (30 Mio jato) gelbgrünliches Gas

Darstellung technisch:

95% über **Elektrolyse** von NaCl Schmelze (Downs) und NaCl Lösung (Diaphragma-, Amalgam- und Membran-Verfahren) (siehe Kap. 3.3).

Deacon Prozess → Recycling von HCl durch Oxidation von HCl mit Luftsauerstoff am CuCl₂ Kat.:

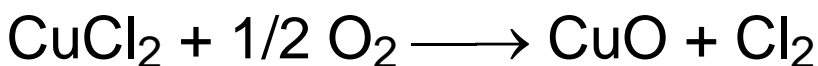
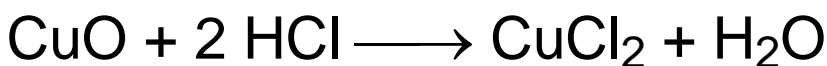


$$\Delta H^\circ = -101 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = -183 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ bei } T = 550 \text{ K} \quad (\Delta H^\circ = -T\Delta S^\circ)$$

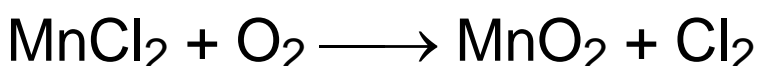
→ bei mögl. niedr. Temp. mit Kat. fahren !



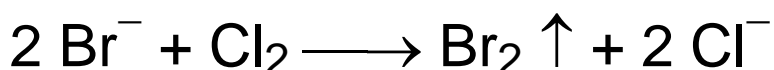
Labor (histor. Entdeckung, Scheele 1774):



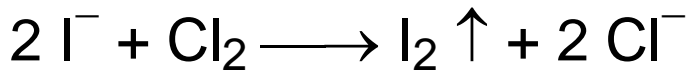
später zum **Weldon-Prozess** weiterentwickelt:



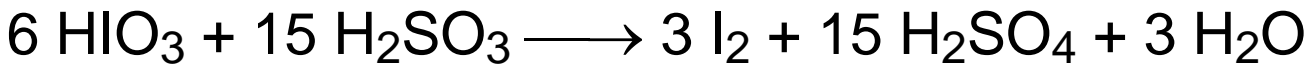
Brom (340.000 jato) braune Flüssigkeit



Iod violette Kristalle, leichte Sublimierbarkeit



aus $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ in Chilesalpeter:



Einige Reaktionen der Halogene X_2 :

EXP: sehr reaktiv: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ gegenüber

- Nichtmetallen E \rightarrow kovalente Halogenide MX_n
- Metallen M \rightarrow ionische Halogenide MX_n

Grund für o.g. Trend: geringe Diss.energie X-X, hohe Elektronenaffinität (EA) und EN, höhere Gitterenergie ($\text{MF}^- > \text{MI}^-$) bzw. stabilere kov. Bindung $\text{E-F} > \text{E-I}$.

Kovalente Halogenide reagieren mit Wasser unter **Hydrolyse** zu Oxosäuren und HX,
ionische Halogenide reagieren mit Wasser unter **Hydratation** (Aqua-Komplexbildung).

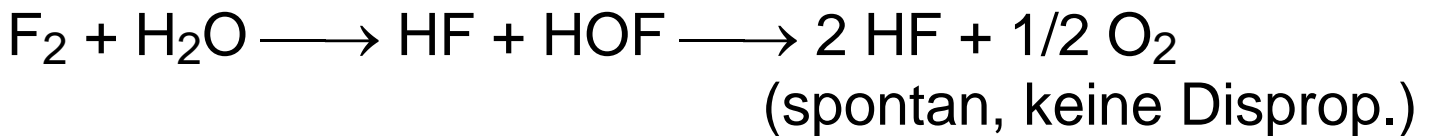
Insbes. Fluor stabilisiert hohe Ox.stufen, z.B.:

OF_2 , SF_6 , IF_7 , XeF_6 , PtF_6 , $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ etc.

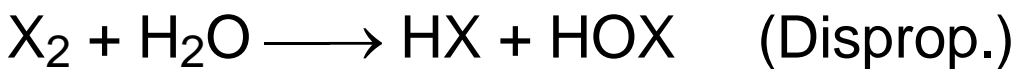
EXP: Addition von X_2 an C=C Doppelbindungen (Zerstörung des Chromophors), z.B. Entfärbung Rose

Substitution von C-H Bindungen \rightarrow C-X + HX

Löslichkeit / Reaktion von X_2 mit Wasser:



Cl_2 und Br_2 lösen sich physikalisch in Wasser, zu einem geringen Teil erfolgt die Reaktion:



I_2 quasi unlöslich in Wasser, geht aber in Lösung in Gegenwart von KI:



EXP: Blaue Einschlussverbindung in Stärke-Helix (Charge-Transfer CT: Organ. Ladungsdonator $D \rightarrow I_2$).



I_2 löslich in EtOH und anderen organ. Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Farbe / Ausmaß an CT:

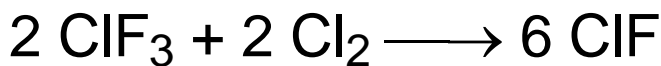
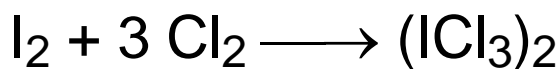
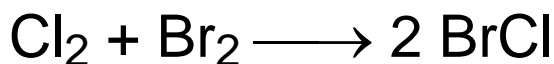
EXP: CCl_4 und Alkane (violett, kein CT)
 Methanol (orange, CT)
 Benzol (rot, CT)
 Pyridin (braunrot, CT)

9.1 Interhalogenverbindungen

- es gibt neutrale, kationische und anionische
- meistens binäre, selten ternäre (Komb. 3er Halogene)
- alle diamagnetisch, interessieren besonders wegen ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse (VSEPR- und Hypervalenz-Konzepte).

Neutralverbindungen XX'_n :

- n = ungerade Zahl 1,3,5,7
- X' immer elektronegativer als X : ClF_3 , aber nicht FCl_3
- Darst. aus Elementen oder anderen Interhal.verb. in inertem Lsm. CCl_4 , Freon ...
- I wird durch F max. zu IF_7 , durch Cl max. zu ICl_5 oxidiert



Anwendungsbeispiele VSEPR:

alle X^{3+} haben 2 lone pairs,

alle X^{5+} haben 1 lone pair,

alle X^{7+} haben kein lone pair.

XX' : ClF , BrF , $BrCl$, ICl ... linear

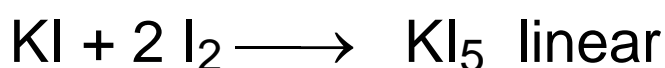
XX'_3 : ClF_3 , BrF_3 , $BrCl_3$ T-Strukt., $(ICl_3)_2$ planar 2 verbr. Cl

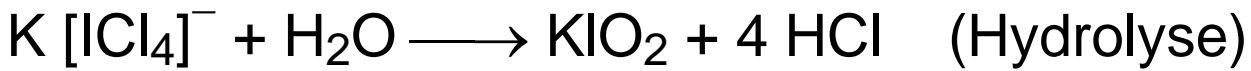
XX'_5 : ClF_5 , BrF_5 , IF_5 , ICl_5 ... Quadr. Pyramide

XX'_7 : IF_7 Pentagon. Pyramide (leicht verzerrt)

Anionische und kation. Verbindungen $[XX'_n]^{+/-}$

- n = gerade Zahl 2,4,6

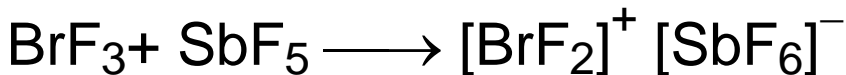




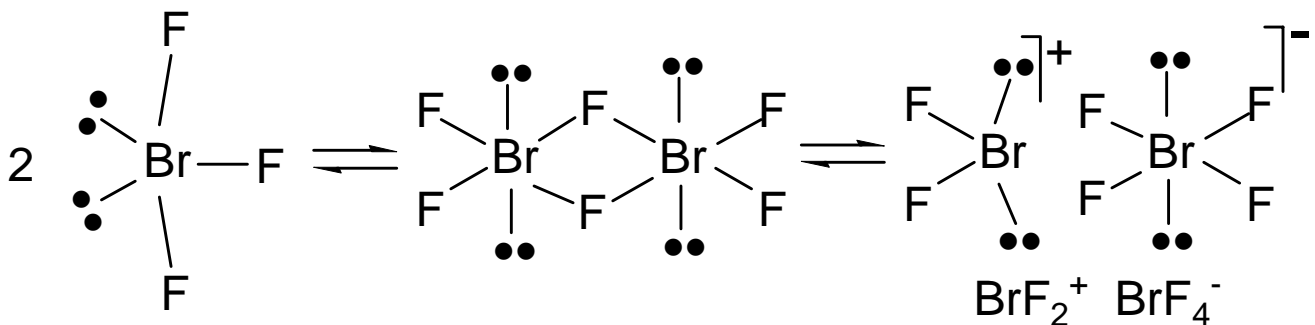
Anion. Interhalogenverb. aus Halogenid + Lewis-Säure:



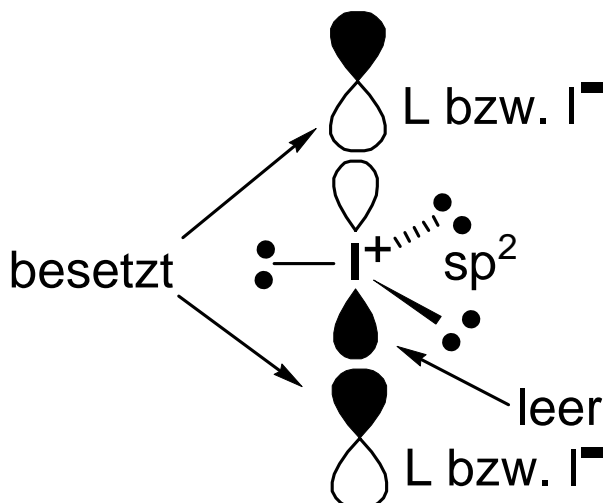
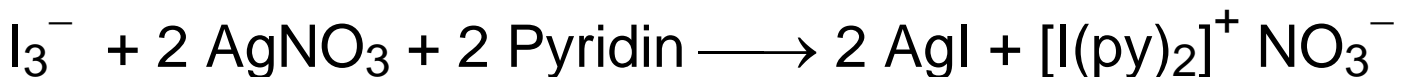
Kation. Interhalogenverb. aus Interhalogen + Lewis-Säure:



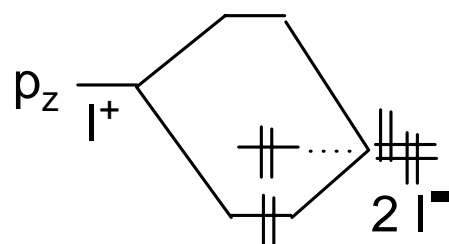
BrF_3 besitzt eine gewisse elektr. Leitfähigkeit aufgrund von Eigendissotiation ($\text{BrF}_3 = \text{Lewis Säure} + \text{Base}$):



Iodonium (I^+)-Salz und I_3^- - beides hypervalente Iodverbindungen mit 4e3c-Bindung:



bindendes MO
axiale 4e3c-Bindung



9.2 Halogen-Wasserstoff-Verbindungen HX

Fluorwasserstoff HF:



hoher Kp., Eigendissoziation s.o.

H-Brücken: Ketten $(\text{HF})_n$ und Hexamer $(\text{HF})_6$ s.o.

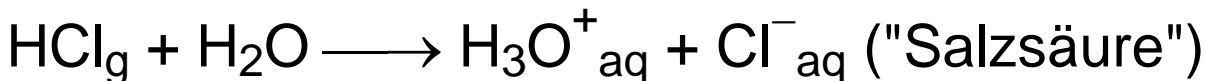
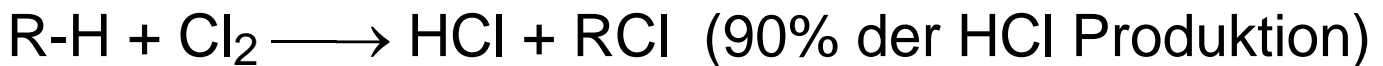
Hydrogenfluoride $[\text{F}^-(\text{HF})_n]$ s.o.

Fluoronium-Ionen $[(\text{HF})_n\text{H}^+]$ s.o.

schwache Säure wegen hoher Basizität von Fluorid,
wässrige Lösung: "Flusssäure"

Chlorwasserstoff HCl:

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ od. $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4$ (Labormethode)
technisch:

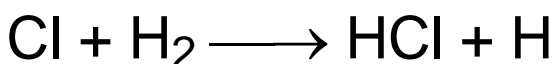


500l HCl/l H_2O löslich, Azeptrop m. 20% HCl Kp. 108°C

Chlorknallgas-Reaktion: (sehr reines HCl)



Radikal-Kettenreaktion, ausgelöst durch $h\nu$ /
photolytische Spaltung der C-Cl Bindung:



EXP:

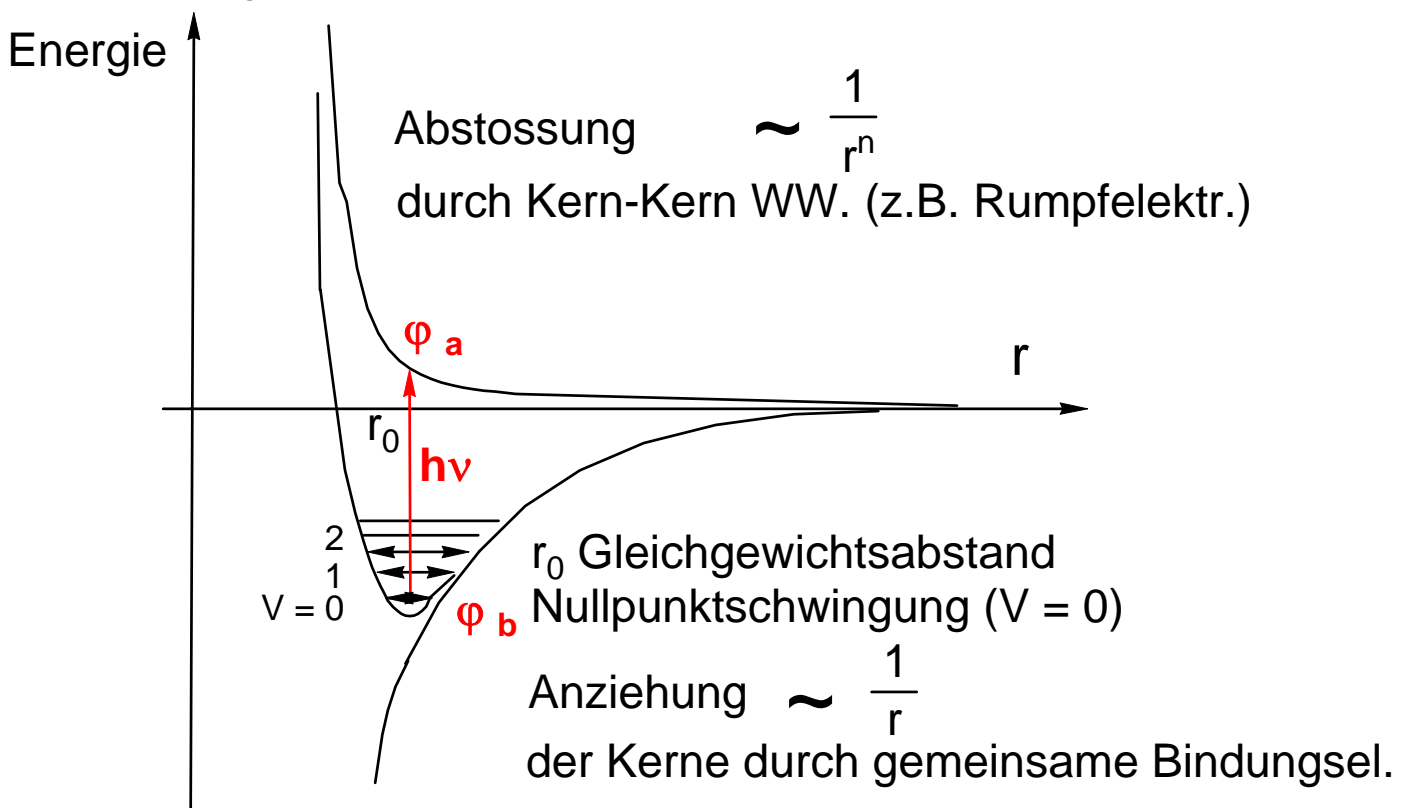
rotes Licht reicht nicht aus für die Startreaktion, blaues (kurzwelliges, en.reicherer) dagegen schon (Blitz / Glasfilter-Anordnung).

Prinzip der thermischen Reaktion: (vgl. $\text{H}_2 + \text{O}_2$) vibratorische Anregung der H-H Schwingung durch Wärmezufuhr → Populierung höherer Schwingungsniveaus bis Diss.grenze erreicht.

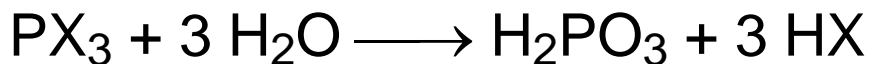
Prinzip der photochemischen Reaktion: elektronische Anregung eines σ -bindenden Elektrons in ein σ^* -antibindendes MO → Cl-Cl BO = 0 (→Diss.)

Quantenphänomen:

Lichtenergie (Qualität) \neq Lichtintensität (Quantität)



Brom-/Iodwasserstoff HBr / HI:



HI ist die stärkste, HF die schwächste Säure der Serie
gegen eine hohe Sre.stärke von HF sprechen:

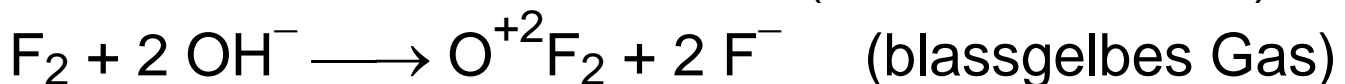
- H-F höchste Bindungsenergie H_{Diss} ,
- F^- stärkste Base
- Erzeugung von F^- führt zu starker Entropieabnahme $-\Delta S^\circ$ (Zunahme der Ordnung durch Ausbildung von H-Brücken-Netzwerk)

für eine hohe Sre.stärke von HF sprechen lediglich:

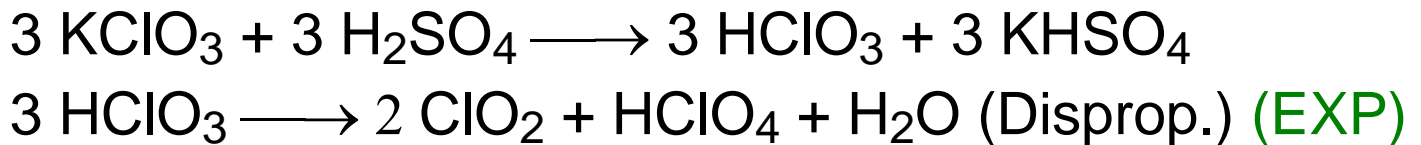
- F höchste Elektronenaffinität (Born-Haber-Kreissp.)
- F^- höchste Hydratationsenergie

9.3 Halogen-Oxide und Oxosäuren

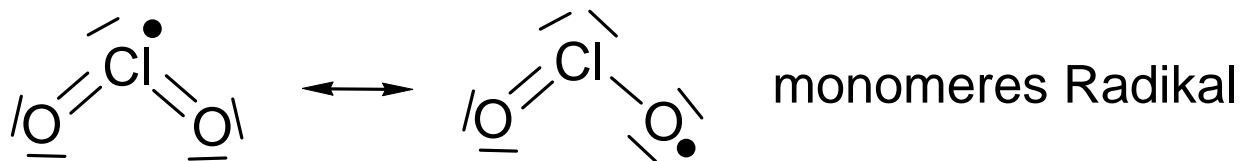
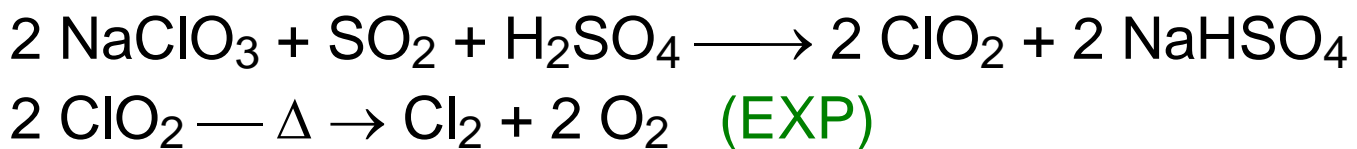
Sauerstofffluoride OF_2 , FOOF (keine Fluoroxide)



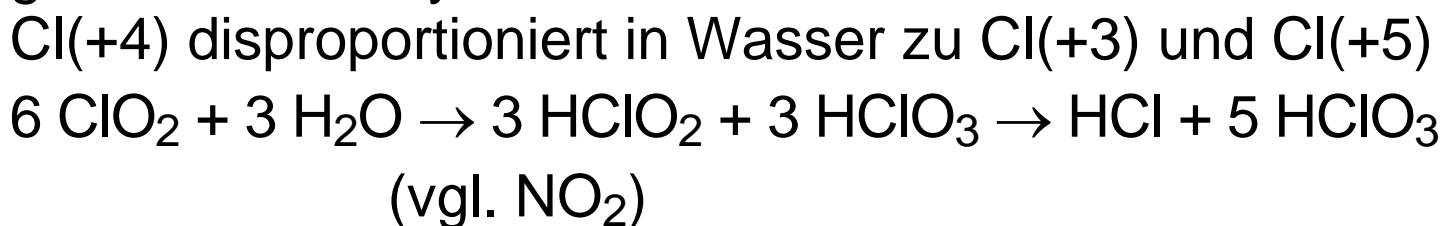
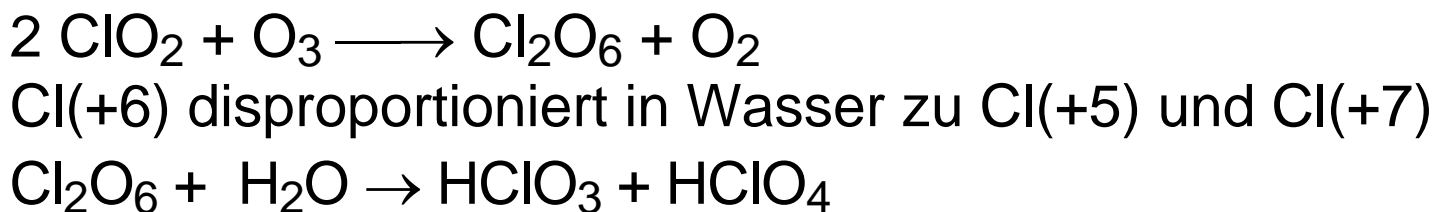
Chloroxide Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 (+ ClO , Cl_2O_3)
(alle endotherm, explosiv, teilw. paramagnetisch)

Cl₂O:**ClO₂:**

technisch: Bleich- und Oxidationsmittel, gelbes Gas



gemischtes Anhydrid:

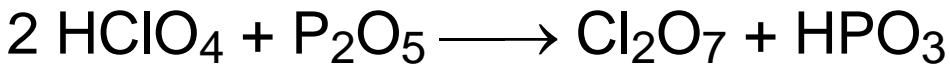
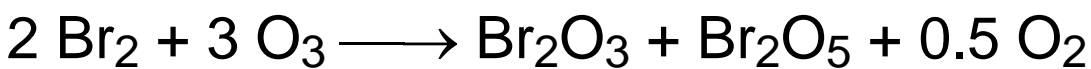
**Cl₂O₆:**

Gasphase: $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{ClO}_2\cdot + \text{ClO}_4\cdot$ (Radikale)

Festkörper: $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^+ \text{ClO}_4^-$ Chlorylperchlorat

Cl₂O₇:

"beständigstes" Chloroxid, isoel. zu Disulfat S₂O₇²⁻
 Anhydrid der Perchlorsäure, farblose Flüssigkeit

**Bromoxide Br₂O, Br₂O₃, Br₂O₅**

diamagn. Anhydride, Br₂O₃: Brombromat Br(OBrO₂)

Iodoxide (IO₂)₂, (IO₃)₄, I₂O₅

(IO₂)₂ gelber Feststoff

I(+4): gemischtes I(+3,+5) Anhydrid IO⁺IO₃⁻ Iodosyliodat

(IO₃)₄ bzw. I₄O₁₂ gelber Feststoff

Orthoperiodsre. H₅IO₆ — H₂SO₄ konz. → "I₄O₁₂" + O₂

I(+6): gemischtes I(+5,+7) Anhydrid IO₂⁺IO₄⁻ Iodoniump.

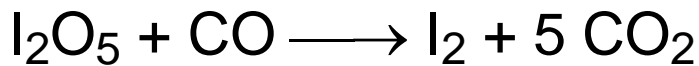
I₂O₅ farblos, kristallin

einziges exothermes Halogenoxid ! $\text{O}^- - \overset{\bar{}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{I}^+} - \text{O} - \overset{\bar{}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{I}^+} - \text{O}^-$ isoel. zu Diselenit

Anhydrid der Iodsäure:



zur iodometr. Bestimmung von CO:

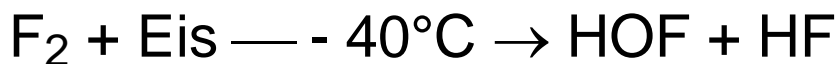


Oxosäuren

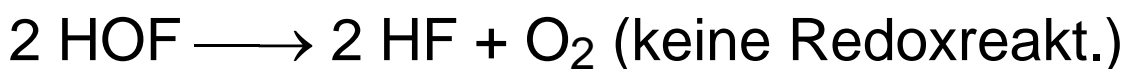
Ox.	+1	+3	+5	+7
F	HOF			
Cl	HOCl	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄ *
Br	HOBr	HBrO ₂	HBrO ₃	HBrO ₄ (1968)
I	HOI		HIO ₃ *	(HIO ₄) _n * / H ₅ IO ₆ *

* in reiner, wasserfreier Säureform isolierbar.

HOF:



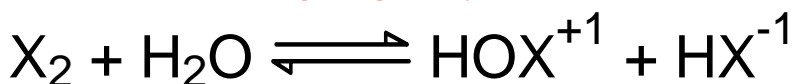
Zersetzung > - 40°C



HOX

Hypohalogenit / Hypohalogenige Säuren

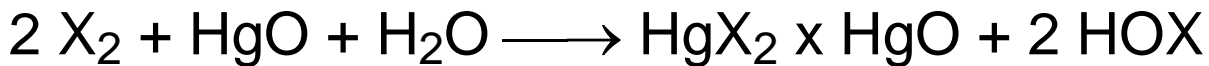
alkal. →



← sauer

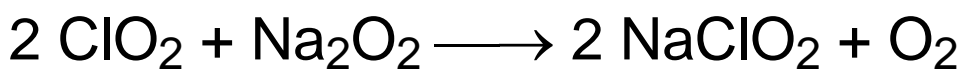
Gl.gew.lage pH abhängig !

präparativ:

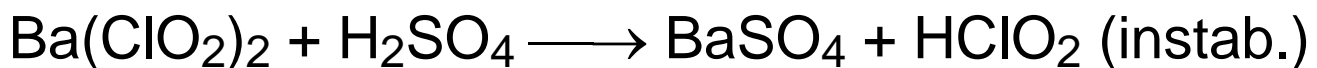


Gl.gew. Verschiebung durch Abfangen von H^+ und X^-

$HClO_2$ Chlorige Säure / Chlorit ClO_2^-



Peroxid hier als Red.mittel



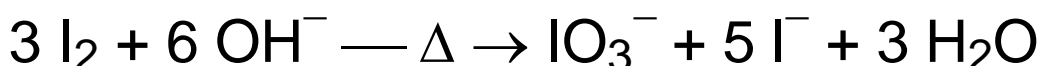
Chlorit ist isoeel. zu SO_2 , O_3 , $NOCl$ etc.

$HClO_3$ Chlorsäure / Chlorat ClO_3^- und Homologe

+1 +5 -1

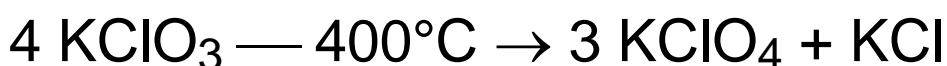


Disproportionierung für $Cl < Br < I$ zunehmend leichter, so dass die Reaktion nicht bei IO^- stehen bleibt:



$HClO_4$ Perchlorsäure / Perchlorat ClO_4^- und Homologe

+5 +7 -1



technisch durch anod. Oxidation von Chlorat:



- HClO₄ (100%) im Vakuum destillierbar
- Monohydrat: H₃O⁺ ClO₄⁻
- eine der stärksten Säuren pK_s = -9
- ClO₄⁻ nicht koordinierend, wenig basisch
- stark oxidierend, aber kinetisch gehemmt, da Cl(+7) von 4 O gut abgeschirmt (ClO₃⁻ ist vom Potential (thermodynamisch) weniger stark oxidierend, dafür schnellere Oxidationen (geringere kinet. Hemmung).

Höhere Homologe: Perbromat nicht durch Dismutierung erhältlich (→ späte Entdeckung 1968):

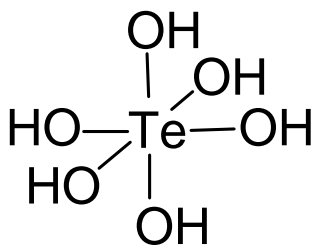


(ortho-Dihydrogenperiodat)



Horizontalbeziehungen:

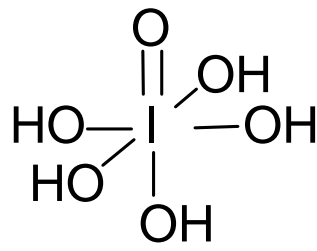
Oxosäuren der schweren Elemente der 4. Periode neigen zur Ausbildung von **ortho-Säuren** unter Erhöhung der KZ 4 in EO₄-Anionen auf KZ 6 in Säuren und davon abgeleiteten EO₆-Anionen:



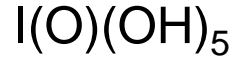
Tellursäure



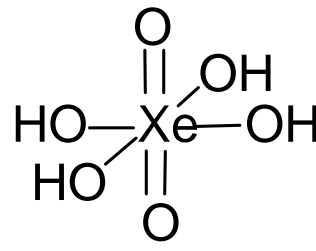
ortho-Tellurate



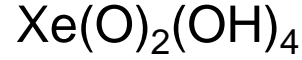
Periodsäure



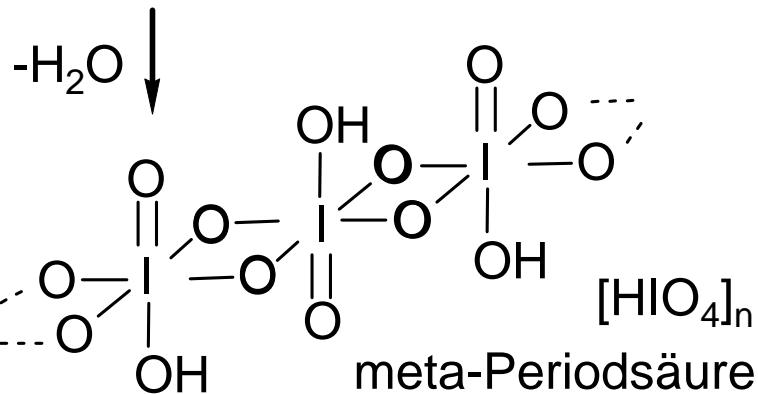
-Periodate



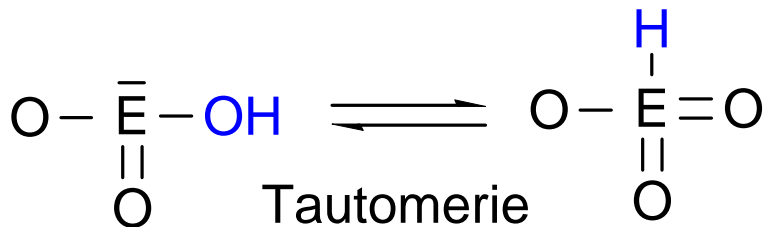
Xenon(VIII)säure



-Perxenate



Phänomen der **Tautomerie** bei Chlorsäure nicht beobachtet:



- + P(+3) in HPO₃²⁻ +
- + S(+4) in HSO₃⁻ +
- + Cl(+5) in HClO₃ - n.b.

Trend Säurestärke der Oxosäuren:

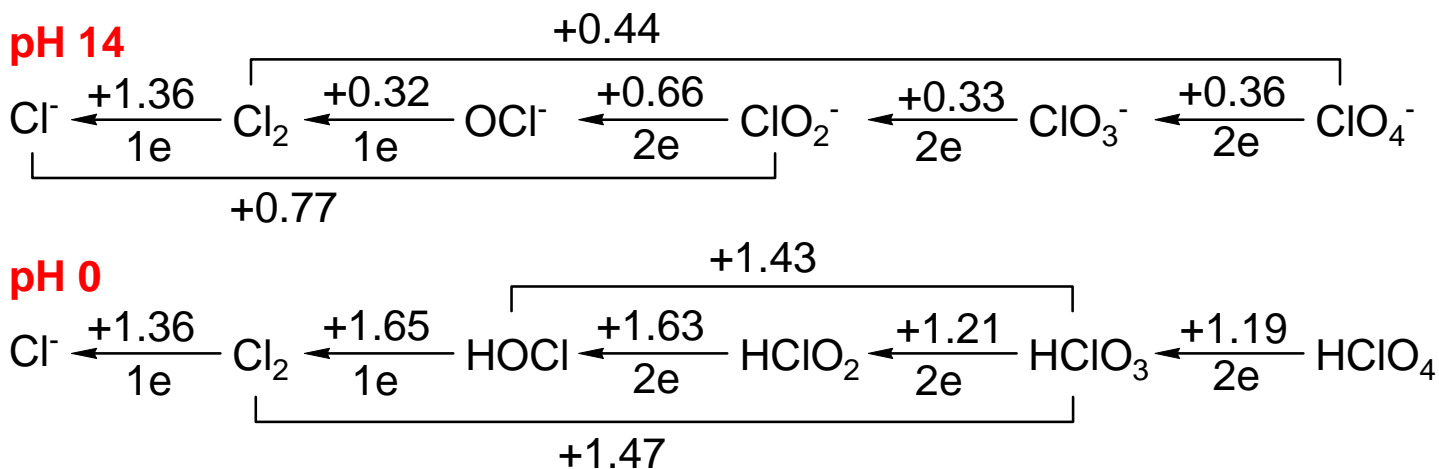
O-Säure	HOCl	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
pKs	7	2	0	-9
	schwache	starke		sehr starke Sre.

Delokalisation der neg. Ladung im Anion wächst →
Zahl der Resonanzstrukturen wächst →

Trend zur Disproportionierung instabiler

Oxidationsstufen aus **LATIMER Potentialdiagrammen**:

Reduktionspotentiale von Redoxgleichungen unter Beteiligung von OH^- oder H^+ , d.h. von allen Oxoanionen, sind immer **stark pH abhängig** (Nernst-Gl.). **Oxoanionen im Sauren i.a. stärker oxidierend.**



Die EMK bzw. ΔE° und Triebkraft einer chem. Reaktion stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\Delta G^\circ = -z F \Delta E^\circ \quad -\Delta G^\circ \sim z \Delta E^\circ$$

z Zahl der übertragenen Elektronen, F Faraday Konst.

Wenn der **linke Wert** (z.B. +1.36) **> rechter Wert** (+0.32) ist, so neigt die Spezies (Cl_2 bei pH 14) zur **Disproportionierung**, da $\Delta G^\circ = -z F (+1.36 - 0.32) < 0$.

Bei ΔE° (gesamt) muss die Zahl z der übertragenen El. bei der Mittelwertbildung berücksichtigt werden:

$$5x E^\circ(\text{HClO}_3/\text{Cl}_2) = 2xE^\circ(\text{HClO}_3/\text{HClO}_2) + 2xE^\circ(\text{HClO}_2/\text{HOCl}) + 1xE^\circ(\text{HOCl}/\text{Cl}_2)$$

$$E^\circ(\text{HClO}_3/\text{Cl}_2) = \frac{2 \times 1.21 + 2 \times 1.63 + 1.65}{5} = 1.47 \text{ V} \quad \text{pH 0}$$

Vgl: In ΔG ist die Zahl z übertrag. Elektronen bereits berücksichtigt \longrightarrow ΔG° Gesamtreaktion setzt sich **additiv** aus ΔG° von Einzelschritten zusammen.

10 Edelgase: Gruppe 18

He Ne Ar Kr Xe (Rn) radioaktiv kurzlebig

10.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $1s^2$ bzw. $ns^2 np^6$

Atomare Gase (nahezu ideal), Zunahme der **van der Waals Kräfte** (Sdp.) mit OZ. He besitzt den niedrigsten Kp. aller bekannten Stoffe (2.2 K). Edelgas-Clathrate (Einschluss über v.d.W.-Bdg. in Wirtsgitter, z.B.

Hydrat-Clathrate $(H_2O)_{46}E_8$ (E = Ar, Kr, Xe, CH_4 etc.)

Alle Edelgase besitzen aufgrund der geschlossenen Edelgasschale eine hohe Ionisierungsenergie kontinuierlich abnehmend von He (25 eV) \longrightarrow zu Xe (12 eV).

Ox.stufen 0, +2, +4, +6, +8,

Chemie quasi ausschließlich auf Xe beschränkt, da dessen Ionisierungsenergie von EA der elektronegativsten Elemente F, O, N und sogar C (Xe^{+2}) aufgebracht werden kann (Ausnahme: KrF_2).

Vorkommen:

Ar 0.93 Vol.% der Luft (häufigstes Edelgas)

He bis 8% in Erdgas

Rest durch frakt. Dest. von flüssiger Luft (Spuren)

Verwendung:

Lichttechnik:

Gasentladungslampen mit Edelgasfüllung dienen als Lichtreklame (Ne rot, Ar rot, Kr gelbgrün, Xe violett)

EXP. Weiterentwicklung zu Leuchtstoffröhren.

Xe-Hochdrucklampe (100 bar) Hochspannungslichtbogen Tageslicht-ähnliches Flutlicht.

Kr-Füllgas (4 bar) in Halogenlampen, neben Spuren von Iod (höhere Temp. des Wolframfadens, höhere Lichtausbeute).

Schweißtechnik: Ar-Schutzgas

He als **Kühlmittel** für Supraleiter (NMR etc.)

He als **Ballon-Füllung** (sicherer Ersatz für H₂)

He / O₂ Gemisch als Atemgas für Taucher (He löst sich nicht so gut in Blut wie N₂).

EXP: DD-Effekt:

Schallgeschw. $c = v$ (Frequenz) / λ (Wellenlänge)

330 m/s in Luft

variable

konstant

965 m/s in He

1 1/2 Oktaven

vorgegeben

konstant

höher

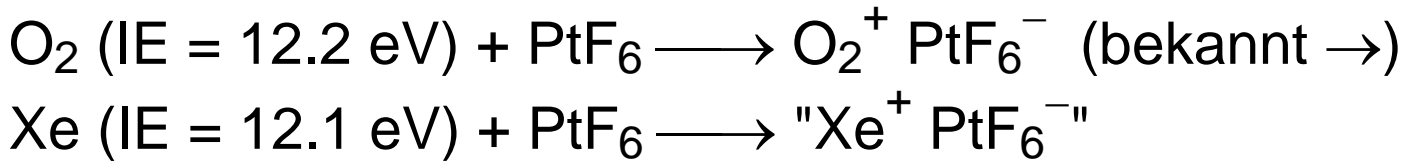
Stimmbänder

10.2 Xenonfluoride, -oxofluoride, -oxide

Historisches:

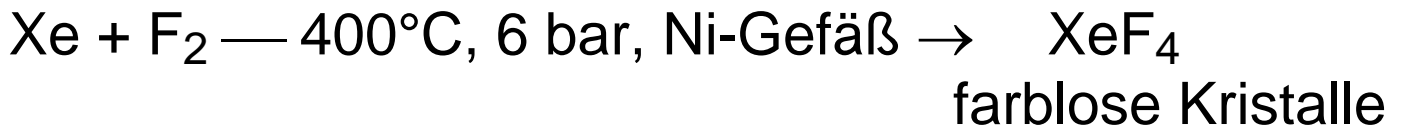
"Edelgase leiden an closed-shell Syndrom" → unreaktiv. Paradigmenwechsel 1962:

Bartlett (3'62, CAN)

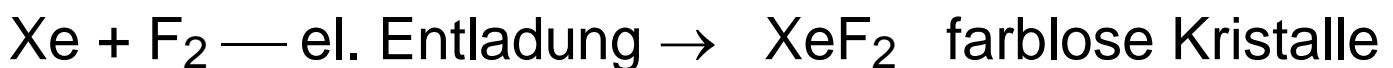


"Xe⁺ PtF₆⁻" entpuppt sich später als Gemisch von XeF⁺ PtF₆⁻, Xe₂F₃⁺ PtF₆⁻, XeF⁺ Pt₂F₁₁⁻

Claasen, Malm, Seeung (8'62, USA)



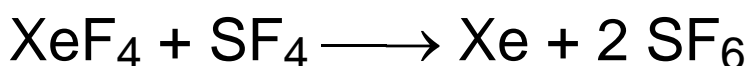
Hoppe (10'62, DE)



Edelgase (Xe) reagieren nur mit einem Element (Fluor) direkt (oder mit hochreaktiven Metallfluoriden).



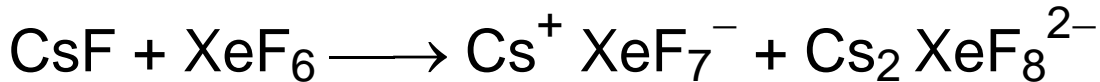
Oxidationsmittel wegen Reversibilität:



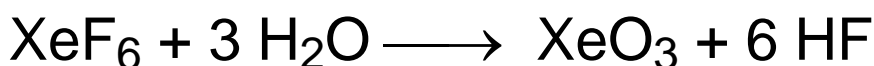
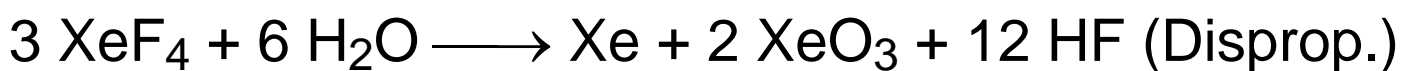
Kationische Xe-Verbindungen mit Lewis-Säuren:



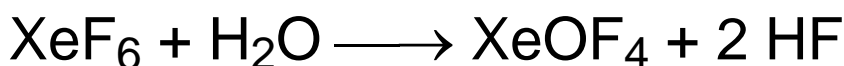
Anionische Xenate mit Lewis-Basen, z.B. F^-



XeO_3 über Hydrolyse von XeF_4 und XeF_6



partielle Hydrolyse liefert Oxofluoride



XeO_3 explosiv (vgl. Chloroxide)

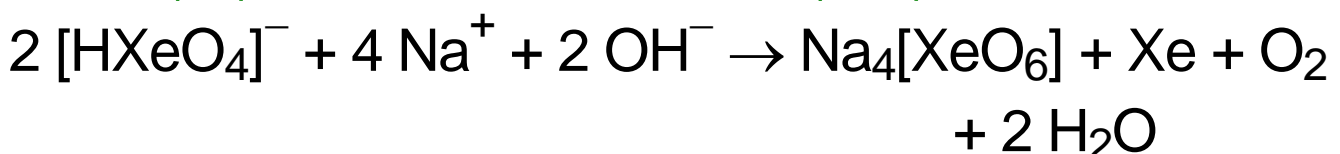


10.3 Xenonoxosäuren und ihre Salze

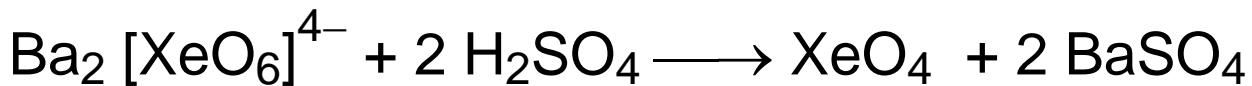
XeO_3 ist Anhydrid der Xenon(VI)säure



In stark alkalischer Lösung Disproportionierung von Xenat(VI) zu ortho-Perxenaten(VIII):

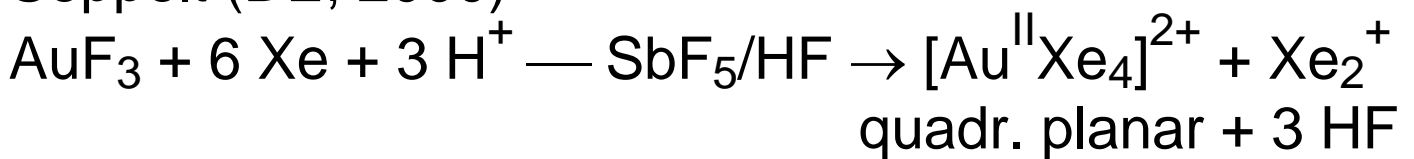


XeO_4 ist Anhydrid der in freier Form instabilen
Perxenonsäure " H_4XeO_6 "

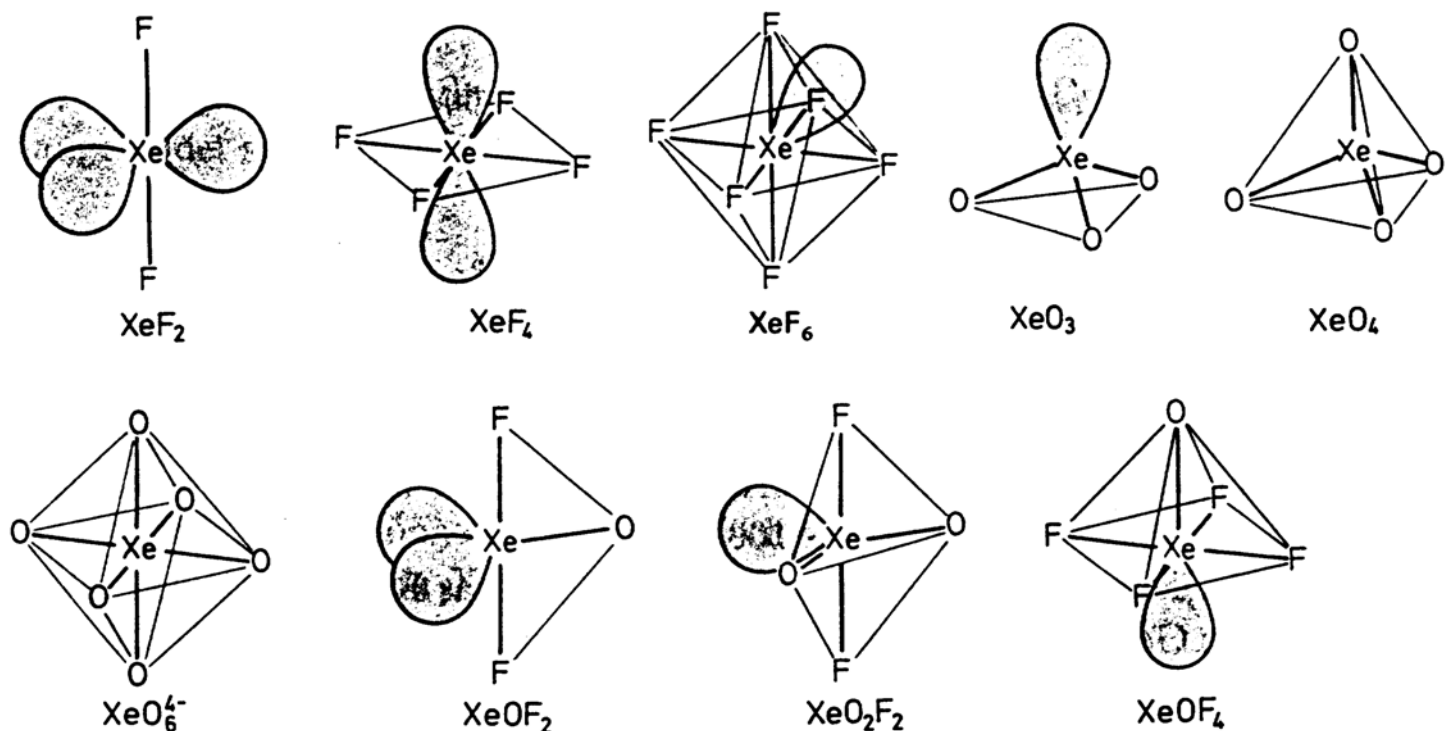


Xenon kann als Komplexligand dienen

(nur falls in Supersäuren mit extrem schwach basischen Gegenionen SbF_6^- / $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ gearbeitet wird!).
Seppelt (DE, 2000)



10.4 Xenonverbindungen: Strukturen (VSEPR)



XeF_2 isoelektronisch zu I_3^- (gleiche Struktur)

XeF_4 isoelektronisch zu BrF_4^- (gleiche Struktur)

XeOF_2 isoelektronisch zu BrF_3 (gleiche Struktur)

XeO_2F_2 isoelektronisch zu SF_4 (gleiche Struktur)