

## Zusammenfassung zum Kapitel „Halogene“

### 7.1 Vorkommen

Fluor	Chlor	Brom	Iod
Flussspat $\text{CaF}_2$	Meerwasser	Meerwasser	Lautarit $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ als Beimengung im Chilesalpeter
Kryolith $\text{Na}_3\text{AlF}_6$	Steinsalz $\text{NaCl}$	Totes Meer und in Solen	
Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Sylvin $\text{KCl}$	Bromargyrit $\text{AgBr}$	

### 7.2 und 7.3 Eigenschaften

Eigenschaft	Fluor	Chlor	Brom	Iod
Ordnungszahl	9	17	35	53
Rel. Atommasse	18.998	35.453	79.904	126.904
Elektronenkonfig.	$[\text{He}]2s^22p^5$	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$
EN (Allred-Rochow)	4.1	2.8	2.7	2.2
Elektronenaffinität [eV]	-3.4	-3.6	-3.4	-3.1
Ionisierungsenergie [eV]	17.5	13.0	11.8	10.4
Oxidationsstufen	-1	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
Farbe	schwach gelb	gelb-grün	braun	violett, schwarz
Schmelzpunkt [°C]	-220	-101	-7	114
Siedepunkt [°C]	-188	-34	59	185
Dissoziationsener. [kJ/mol]	158	244	193	151
Bindungslänge X-X [pm]	144	199	228	267
Standardpot. $E^0$ [V]	+2.87	+1.36	+1.07	+0.54

- In allen Aggregatzuständen 2-atomige Moleküle, aber  $\text{I}_2$  kristallisiert, wie  $\text{Br}_2$  und  $\text{Cl}_2$ , in einer Schichtstruktur (intermolekulare WW, da Polarisierbarkeit mit dem Radius stark zunimmt)
- Reaktionsfähigkeit, Oxidationsvermögen und Nichtmetallcharakter nehmen von Fluor zum Iod ab
- Bei Cl, Br und I können d-Orbitale zur Bildung kovalenter Bindungen herangezogen werden, so dass Oktetaufweitung möglich ist:  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_3$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$

### 7.4 Darstellung

Halogen	Technisch	Im Labor
$\text{F}_2$	Elektrolyse von $\text{KF}\cdot\text{xHF}$	$2 \text{AgF}_2 \rightarrow 2 \text{AgF} + \text{F}_2$ oder $\text{AuF}_3 \rightarrow \text{AuF} + \text{F}_2$
$\text{Cl}_2$	Chloralkalielektrolyse	$4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Br}_2$	$2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$	$2 \text{NaBr} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{I}_2$	$2 \text{HIO}_3 + 5 \text{SO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + 5 \text{H}_2\text{SO}_4$	$5 \text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

### 7.5 Verwendung

Fluor/Fluoride	Chlor/Chloride	Brom/Bromide	Iod/Iodide
Flussmittel $\text{LiF}$ , $\text{Na}_3\text{AlF}_6$	Bleichmittel $\text{Cl}_2$ , $\text{ClO}_2$	Photopigmente $\text{AgBr}$	Iodtinktur $\text{KI}_3$ in $\text{EtOH}$
$^{235}\text{U}$ -Anreicherung $\text{UF}_6$	Polymere PVC	Tränengas Bromaceton	Speisesalz 0.01% $\text{NaI}$
Trinkwasser $\text{NaF}$	Insektizide DDT	Flammschutzmittel	Animpfen von Wolken $\text{AgI}$
FCKW + Polymere (Teflon)	Farbstoffe	Farbstoffe (Purpur: 6,6'-Dibromindigo)	Farbstoffe
Hochleistungsschalter $\text{SF}_6$	Kraftstoffzusatz, 1,2-Dichlorethan	Narkotika Halothan	Röntgenkontrastmittel
Ionenaustauscher Nafion	Pharmazeutika	Org. Chemie: Grignard	Org. Chemie: Grignard
Raketentreibstoff $\text{F}_2/\text{H}_2$	Lösungsmittel Chloralkane	Halogen-Glühlampen	Halogen-Metaldampflampen

### 7.6 Chemisches Verhalten

#### Fluor

- überführt Elemente in hohe und höchste Oxidationsstufen:  
 $\text{I}^{+VII}$ ,  $\text{S}^{+VI}$ ,  $\text{Xe}^{+VI}$ ,  $\text{Cl}^{+V}$ ,  $\text{Bi}^{+V}$ ,  $\text{Ag}^{+II}$ ,  $\text{Au}^{+V}$ ,  $\text{U}^{+VI}$ , .....
- zersetzt Wasserstoffverbindungen:  
 $2 \text{F}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{HF} + \text{O}_2$   
 $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{HF} + 1/8 \text{S}_8$   
 $3 \text{F}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 6 \text{HF} + \text{N}_2$

#### Chlor, Brom, Iod

- disproportionieren in (alkalischer) wässriger Lösung  
 $\text{X}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq}) + \text{HOX}(\text{aq}) \quad (\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$
- bilden Polyhalogenidanionen  
 $\text{X}_2 + \text{X}^- \rightarrow \text{X}_3^-$  (linear), Iod bildet auch  $\text{I}_5^-$ ,  $\text{I}_7^-$  und  $\text{I}_9^-$  (alle gewinkelt)
- Iod wird in Stärke eingebaut: Iod-Stärke-Reaktion als Nachweis

## 7.7 Interhalogene

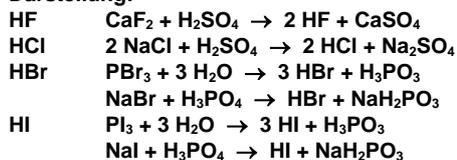
Typ	Zusammensetzung	VEP	Hybridisierung	Räumlicher Bau
XY	ClF, BrF, IF, BrCl, ICl, IBr	-	-	-
XY <sub>3</sub>	ClF <sub>3</sub> , BrF <sub>3</sub> , IF <sub>3</sub>	5	sp <sup>3</sup> d	T-förmig
XY <sub>5</sub>	ClF <sub>5</sub> , BrF <sub>5</sub> , IF <sub>5</sub>	6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	quadratisch-pyramidal
XY <sub>7</sub>	IF <sub>7</sub>	7	sp <sup>3</sup> d <sup>3</sup>	pentagonal-bipyramidal
(XY <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(ICl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	quadratisch-planar

BrF<sub>3</sub> zeigt Autoionisation: 2 BrF<sub>3</sub> → BrF<sub>2</sub><sup>+</sup>(gewinkelt) + BrF<sub>4</sub><sup>-</sup>(quadratisch-planar)

## 7.8 Halogenwasserstoffe

Eigenschaft	HF	HCl	HBr	HI
Bild.-enth. [kJ/mol]	-271	-92	-36	-26
Schmelzpunkt [°C]	-83	-114	-87	-51
Siedepunkt [°C]	20	-85	-67	-35
Säurestärke pK <sub>s</sub>	3.2	< 0	< 0	< 0
Bindungslänge H-X [pm]	92	127	141	161
EN-Differenz	1.8	1.0	0.8	0.5
Dipolmoment μ [D]	1.9	1.1	0.8	0.4

Darstellung:



## 7.9 Sauerstoffsäuren der Halogene

Ox.-stufe	Zusammensetzung	Name der Säure	Name des Anions	Räumlicher Bau
+1	HOCl HOBr HOI	Hypohalogenige Säure	Hypohalogenit	-
+3	HClO <sub>2</sub> - -	Halogenige Säure	Halogenit	gewinkelt
+5	HClO <sub>3</sub> HBrO <sub>3</sub> HIO <sub>3</sub>	Halogensäure	Halogenat	trigonal-pyramid.
+7	HClO <sub>4</sub> HBrO <sub>4</sub> HIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	Perhalogensäure	Perhalogenat	tetraedrisch

Eigenschaften:

- Die Säurestärke und Stabilität der Sauerstoffsäuren steigt mit steigender Oxidationszahl
- Erhitzen von Periodsäure führt zur Polymerisation: H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> → H<sub>7</sub>I<sub>3</sub>O<sub>14</sub> → (HIO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> „Anorganisches Polymer“
- In reiner Form lassen sich nur HClO<sub>4</sub>, HIO<sub>3</sub>, H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>I<sub>3</sub>O<sub>14</sub> und (HIO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> isolieren

## 7.10 Halogenoxide

Ox.-stufe	Zusammensetzung	Darstellung	Räumlicher Bau
+1	Cl <sub>2</sub> O	2 Cl <sub>2</sub> + 2 HgO → Cl <sub>2</sub> O + HgO·HgCl <sub>2</sub>	Gewinkelt
+4	ClO <sub>2</sub> BrO <sub>2</sub> I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2 NaClO <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → ClO <sub>2</sub> + 2 NaHSO <sub>4</sub>	Gewinkelt, [IO] <sup>+</sup> [IO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (s)
+5	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2 HIO <sub>3</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> -O-I-O <sub>2</sub>
+6	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> I <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2 ClO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 2 O <sub>2</sub>	[XO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [XO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> (s)
+7	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2 HClO <sub>4</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 2 "HPO <sub>3</sub> "	O <sub>3</sub> Cl-O-ClO <sub>3</sub>

- Mit Ausnahme von I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind alle Halogenoxide endotherme Verbindungen
- ClO<sub>2</sub> ist ein Radikal ohne Dimerisierungstendenz

## 7.11 Pseudohalogenide und Pseudohalogene

Anion	Anionenname	Säure	Säurename
·N=N=N	Azid	H-N <sub>3</sub>	Stickstoffwasserstoffsäure
·C≡N	Cyanid	H-CN	Blausäure
·O=C≡N	Cyanat	H-OCN	Cyansäure
·N=C=O	Isocyanat	H-NCO	Isocyansäure
·C≡N-O	Fulminat	H-CNO	Knallsäure
·S-C≡N	Thiocyanat	H-SCN	Thiocyansäure

Analogie zu den Halogenen:

- bilden schwerlösliche Ag<sup>+</sup>-, Hg<sup>2+</sup>- und Pb<sup>2+</sup>-Salze
- bilden Inter(pseudo)halogene XY, z.B. Br-CN oder CN-N<sub>3</sub>
- einige lassen sich zu Pseudohalogenen oxidieren: 2 Cu<sup>2+</sup> + 4 CN<sup>-</sup> → 2 CuCN + (CN)<sub>2</sub> (Dicyan)
- disproportionieren in alkalischer Lösung: (CN)<sub>2</sub> + 2 OH<sup>-</sup> → 2 CN<sup>-</sup> + OCN<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O
- bilden Pseudohalogenidkomplexe: AgCN + CN<sup>-</sup> → [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

## 7.12 Biologische/Medizinische Aspekte

- Fluorid ist in geringen Mengen essentiell: Umwandlung von Apatit Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) in Fluorapatit Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F (Zahnhärtung)
- Chloridionen spielen im Elektrolythaushalt eine große Rolle: Blut enthält 0.1 mol/l Cl<sup>-</sup>
- KBr wurde früher als Beruhigungsmittel und Krampflöser in der Epilepsiebehandlung eingesetzt
- Iod wird für die Biosynthese von Thyroxin und Triiodthyronin in der Schilddrüse benötigt