

Zusammenfassung zum Kapitel Halogene

7.1 Vorkommen

Fluor	Chlor	Brom	Iod
Flussspat CaF_2	Meerwasser	Meerwasser	Lautarit $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ als Beimengung im Chilesalpeter
Kryolith Na_3AlF_6	Steinsalz NaCl	Totes Meer und in Solen	
Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Sylvin KCl	Bromargyrit 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.	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^5$
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 I_2 kristallisiert, wie Br_2 und 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: ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_5 , IF_7 , ClO_3^- , ClO_4^-

7.4 Darstellung

Halogen	Technisch	Im Labor
F_2	Elektrolyse von $\text{KF} \cdot x\text{HF}$	$2 \text{AgF}_2 \rightarrow 2 \text{AgF} + \text{F}_2$ oder $\text{AuF}_3 \rightarrow \text{AuF} + \text{F}_2$
Cl_2	Chloralkalielektrolyse	$4 \text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{MnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
Br_2	$2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$	$2 \text{NaBr} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
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 LiF , Na_3AlF_6	Bleichmittel Cl_2 , ClO_2	Photopigmente AgBr	Iodtinktur KI_3 in EtOH
^{235}U -Anreicherung UF_6	Polymere PVC	Tränengas Bromaceton	Speisesalz 0.01% NaI
Trinkwasser NaF	Insektizide DDT	Flammschutzmittel	Animpfen von Wolken AgI
FCKW + Polymere (Teflon)	Farbstoffe	Farbstoffe (Purpur: 6,6'-Dibromindigo)	Farbstoffe
Hochleistungsschalter SF_6	Kraftstoffzusatz, 1,2-Dichlorethan	Narkotika Halothan	Röntgenkontrastmittel
Ionenaustauscher Nafion	Pharmazeutika	Org. Chemie: Grignard	Org. Chemie: Grignard
Raketentreibstoff F_2/H_2	Lösungsmittel Chloralkane	Halogen-Glühlampen	Halogen-Metaldampflampen

7.6 Chemisches Verhalten

Fluor

- überführt Elemente in hohe und höchste Oxidationsstufen:
 I^{+VII} , S^{+VI} , Xe^{+VI} , Cl^{+V} , Bi^{+V} , Ag^{+II} , Au^{+V} , 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
 $\text{X}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq}) + \text{HOX}(\text{aq})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
- bilden Polyhalogenidanionen
 $\text{X}_2 + \text{X}^- \rightarrow \text{X}_3^-$ (linear), Iod bildet auch I_5^- , I_7^- und I_9^- (alle gewinkelt)

7.7 Interhalogene

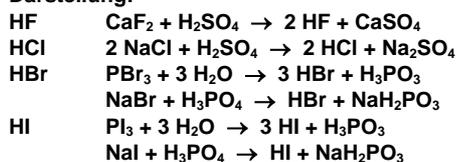
Typ	Zusammensetzung	VEP	Hybridisierung	Räumlicher Bau
XY	ClF, BrF, IF, BrCl, ICl, IBr	-	-	-
XY ₃	ClF ₃ , BrF ₃ , IF ₃	5	sp ³ d	T-förmig
XY ₅	ClF ₅ , BrF ₅ , IF ₅	6	sp ³ d ²	quadratisch-pyramidal
XY ₇	IF ₇	7	sp ³ d ³	pentagonal-bipyramidal
(XY ₃) ₂	(ICl ₃) ₂	6	sp ³ d ²	quadratisch-planar

BrF₃ zeigt Autoionisation: 2 BrF₃ → BrF₂⁺(gewinkelt) + BrF₄⁻(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 _s	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 ₂ - -	Halogenige Säure	Halogenit	gewinkelt
+5	HClO ₃ HBrO ₃ HIO ₃	Halogensäure	Halogenat	trigonal-pyramid.
+7	HClO ₄ HBrO ₄ HIO ₄ , H ₅ IO ₆	Perhalogensäure	Perhalogenat	tetraedrisch

Eigenschaften:

- Die Säurestärke und Stabilität der Sauerstoffsäuren steigt mit steigender Oxidationszahl
- Erhitzen von Periodsäure führt zur Polymerisation: H₅IO₆ → H₇I₃O₁₄ → (HIO₄)_n
- In reiner Form lassen sich nur HClO₄, HIO₃, H₅IO₆, H₇I₃O₁₄ und (HIO₄)_n isolieren

7.10 Halogenoxide

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

- Mit Ausnahme von I₂O₅ sind alle Halogenoxide endotherme Verbindungen
- ClO₂ ist ein Radikal ohne Dimerisierungstendenz

7.11 Pseudohalogenide und Pseudohalogene

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

Analogie zu den Halogenen:

- bilden schwerlösliche Ag⁺-, Hg²⁺- und Pb²⁺-Salze
- bilden Inter(pseudo)halogene XY, z.B. Br-CN oder CN-N₃
- einige lassen sich zu Pseudohalogenen oxidieren: 2 Cu²⁺ + 4 CN⁻ → 2 CuCN + (CN)₂ (Dicyan)
- disproportionieren in alkalischer Lösung: (CN)₂ + 2 OH⁻ → 2 CN⁻ + OCN⁻ + H₂O
- bilden Pseudohalogenidkomplexe: AgCN + CN⁻ → [Ag(CN)₂]⁻

7.12 Biologische Aspekte

- Fluorid ist in geringen Mengen essentiell: Umwandlung von Apatit Ca₅(PO₄)₃(OH) in Fluorapatit Ca₅(PO₄)₃F (Zahnhärtung)
- Chloridionen spielen im Elektrolythaushalt eine große Rolle: Blut enthält 0.1 mol/l Cl⁻
- Iod wird für die Biosynthese von Thyroxin und Triiodthyronin in der Schilddrüse benötigt