

#### Wiederholung der letzten Vorlesungsstunde:

Komplexchemie, Wasserstoffbrückenbindung, Wasser, Phasendiagramm

**Thema heute:** Die Halogene und deren Verbindungen



## Die Elemente der 7. Hauptgruppe – Halogene

Fluor, Chlor, Brom, Iod (und Astat)

13	14	15	16	17	18
		Н	Не		
В	С	N	0	F	Ne
Al	Si	Р	S	CI	Kr
Ga	Ge	As	Se	Br	Ar
In	Sn	Sb	Те	_	Xe
TI	Pb	Bi	Po	At	Rn



#### Eigenschaften der Halogene

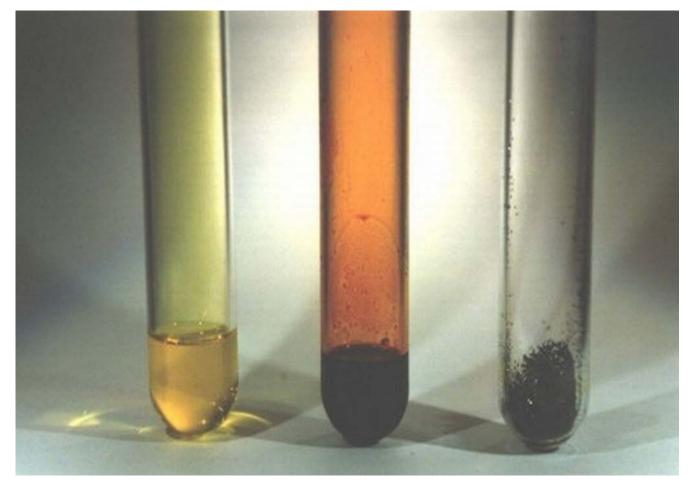
	Fluor	Chlor	Brom	lod
Aussehen	gelbliches Gas	gelbgrünes Gas	braune Flüssigkeit	blauschwarze Kristalle
Schmelzpunkt °C	- 220	- 101	- 7	+114
Siedepunkt °C	- 188	- 34	59	185
Dissoziationsenergie kJ/mol	158	244	193	151
Oxidationsvermögen			nimmt ab	
Bindungslänge in pm	142	199	228	267





328





Chlor Brom Iod















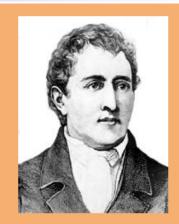
# Chlor, Cl

 $MnO_2 + 4 HCI \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2 H_2O$ 

Scheele, 1774: dephlogistierte Salzsäure

Berthollet: oxidierte Salzsäure

Davy, 1810: Element! chloros = gelbgrün



# Fluor, F

fluor = Fluß — Flußspat (Fluorit),  $CaF_2$  — Moissan, 1896

# Brom, Br

bromos = Gestank - Balard, 1826

# lod, I

ioeides = veilchenfarbig — Courtois, 1811

Elementares lod läßt sich durch die sog. lod-Stärke-Reaktion nachweisen! Blaufärbung der Stärkelösung zeigt die Anwesenheit von lod.



## Gewinnung (Darstellung) der Halogene

Reaktionsprinzip:  $2 X^{-} \Rightarrow X_2 + 2e^{-}$ 

Oxydationspotentiale: F + 2,85 V

CI + 1,36 V

Br + 1,02 V

I + 0.54 V

#### <u>Darstellungsmöglichkeiten:</u>

F<sub>2</sub> elektrochemisch Schmelzflußelektrolyse

Cl<sub>2</sub> elektrochemisch Schmelzflußelektrolyse Elektrolyse von NaCl-Lösung

Weltweit jährlich mehrere Millionen Tonnen pro Jahr

Br<sub>2</sub> elektrochemisch Schmelzflußelektrolyse

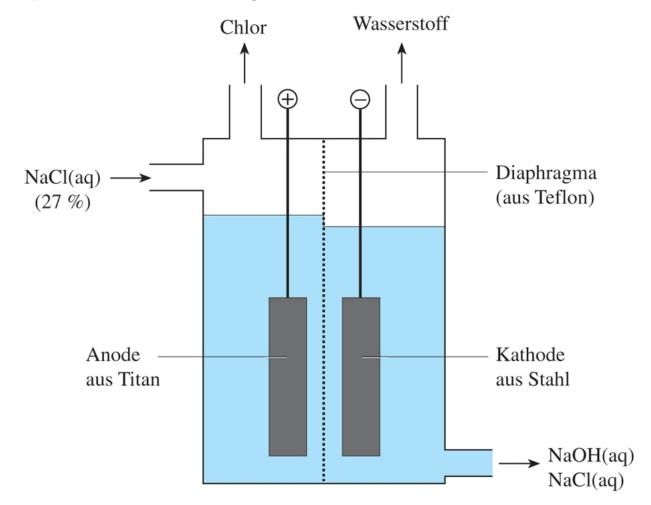
l<sub>2</sub> elektrochemisch Schmelze u. Lösung

#### Beispiele:

$$2 \text{ MnO}_4^- + 16 \text{ H}^+ + 10 \text{ Cl}^- \implies 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ Cl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$$

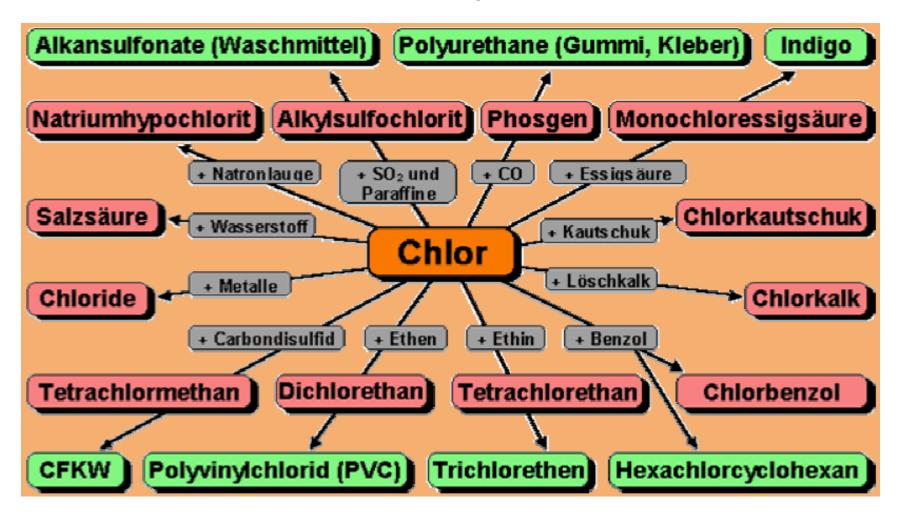


## Elektrolyse von NaCl-Lösung





#### Verwendung von Chlor





## Die Halogene sind starke Oxidationsmittel

$$\text{Cl}_2 + 2 \, \text{e}^- \rightarrow 2 \, \text{Cl}^-$$

z.B. 
$$2 \text{ Fe} + 3 \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ FeCl}_3$$

Oder: Natrium verbrennt mit

Chlorgas zu NaCl





# Halogenwasserstoffverbindungen HX Herstellung:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF + CaSO_4$$

NaCl + 
$$H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4$$
  
 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 

$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow 3HBr + H_3PO_3$$

$$I_2 + H_2S \rightarrow 2HI + S$$



#### Fluorwasserstoff, HF

- HF ist ein Gas
- HF bildet starke Wasserstoffbrückenbindungen aus
- Die wäßrige Lösung von HF heißt Flußsäure
- Flußsäure ätzt Glas
- Verwendung: Synthese von AlF<sub>3</sub> bzw. Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]; Kryolith zur Gewinnung von Aluminium
- Verwendung: Darstellung von UF<sub>6</sub>, zur Isotopentrennung von <sup>238</sup>U und <sup>235</sup>U über Uranhexafluorid: UO<sub>2</sub> + 4 HF  $\leftrightarrows$  UF<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O; UF<sub>4</sub> + F<sub>2</sub>  $\leftrightarrows$  UF<sub>6</sub>



#### Chlorwasserstoff, HCl

#### • Gewinnung:

NaCl + 
$$H_2SO_4$$
  $\xrightarrow{25^{\circ}C}$  NaHSO<sub>4</sub> + HCl  $\uparrow$ 

technische Chlorierungen

$$CH_4 + 4 CI_2 \xrightarrow{h \cdot v} CCI_4 + 4 HCI$$

#### Labor-Methoden

$$NH_4CI + H_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4 + HCI \uparrow$$

reiner Chlorwasserstoff durch Chlor-Knallgas-Reaktion

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h \cdot v} 2 HCl$$
 - 96,0 kJ/mol



#### Chlorwasserstoff, HCl

- HCl ist ein Gas
- Die wäßrige Lösung von HCI heißt Salzsäure
- Salzsäure ist maximal ca. 38 40 % (Gew.-Prozent) "rauchende Salzsäure"
- Salzsäure ist eine sog. starke Säure
- Reaktionen:  $HCl_{(g)} + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- Die Salze der Salzsäure heißen "Chloride"
- Halogenidionen bilden mit Silberionen einen schwerlöslichen Niederschlag von AgX, (AgCl, AgBr oder Agl) der als Nachweis für diese Ionen genutzt werden kann.



## Halogensauerstoffverbindungen und deren Säuren

Übersicht über die bisher nachgewiesenen binären Chloroxide. (Die in Klammern gesetzten Spezies existieren nur bei tiefen Temperaturen.)

Verbindungstyp	Oxidationsstufe						
	Ī	II)	III	IV	٧	VI	VII
CIO <sub>x</sub>		(CIO)		CIO <sub>2</sub>		(CIO <sub>3</sub> )	
$Cl_2O_y$	Cl <sub>2</sub> O	(Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$(Cl_2O_3)$	Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *	(Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> **	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

bei Raumtemperatur als Chlorperchlorat: CIOCIO<sub>3</sub>

<sup>\*\*</sup> im festen Zustand als Chlorylperchlorat [ClO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

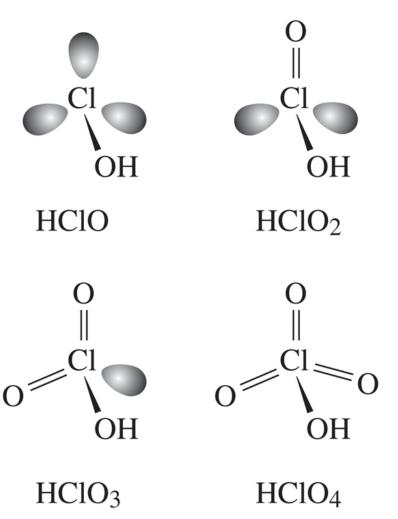


## Halogensauerstoffverbindungen und deren Säuren

Formel	OxSt.	Struktur	Name
HCI	-1	HCI	Salzsäure
			Chlorid
HCIO	+1	HOCI	Hypochlorige Säure
			Hypochlorit
HCIO <sub>2</sub>	+3	HOCIO	Chlorige Säure
			Chlorite
HCIO <sub>3</sub>	+5	HOCIO <sub>2</sub>	Chlorsäure
			Chlorat
HCIO <sub>4</sub>	+7	HOCIO <sub>3</sub>	Perchlorsäure
			Perchlorat



## Halogensauerstoffverbindungen und deren Säuren



Verbindungen, in denen Atome mit hohen Oxidationszahlen vorliegen, sind gute Oxidationsmittel.