



Experimentalvorlesung

Hauptgruppenchemie

*Axel Schulz
Institut für Chemie
der Universität Rostock
2015*



Die Halogensauerstoffverbindungen

■ Inhalt

- Systematik
- Hypofluorige Säure
- HClO_n
- HBrO_n
- HIO_n

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



Systematik

Oxidations- stufe	Formel	Name	Salz
+ 1	HXO	Hypohalogenige Säure	Hypohalogenit
+ 3	HXO ₂	Halogenige Säure	Halogenit
+ 5	HXO ₃	Halogensäure	Halogenat
+ 7	HXO ₄	Perhalogensäure	Perhalogenat

Die Säurestärke wächst mit zunehmendem Sauerstoffgehalt und in Richtung von Iod zu Chlor:





Hypofluorige Säure

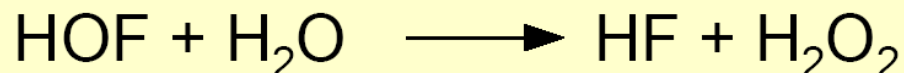
Von Fluor ist nur eine Sauerstoffsäure bekannt, die **hypofluorige Säure HOF**.

Die Darstellung erfolgt aus Fluor-Gas und Eis bei einer Temperatur von -40°C unter vermindertem Druck.

HOF zerfällt bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 100 mbar sowie in alkalischer wässriger Lösung sehr leicht zu Fluorwasserstoff und Sauerstoff:



In neutraler oder saurer wässriger Lösung entstehen dagegen Fluorwasserstoff und Wasserstoffperoxid:





Chlorsäuren

Von Chlor gibt es **vier** Sauerstoffsäuren:

- die Hypochlorige Säure HOCl
- die Chlorige Säure HClO_2
- die Chlorsäure HClO_3
- die Perchlorsäure HClO_4

Alle besitzen eine **starke** Oxidationswirkung



Hypochlorige Säure

Sie entsteht durch eine hydrolytische Disproportionierungsreaktion beim Einleiten von Chlorgas in Wasser:



Eine Gleichgewichtsverschiebung erfolgt

- mit Quecksilberoxid



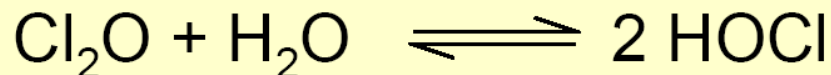
- mit starken Basen (hier entstehen allerdings die Salze)





Hypochlorige Säure

Technisch erfolgt die Darstellung durch Reaktion ihres Anhydrids, Dichloroxid, mit Wasser:



Diese Reaktion ist reversibel, so dass sich beim Entwässern der hypochlorigen Säure wieder ihr Anhydrid bildet.

Hypochlorige Säure zersetzt sich leicht zu Chlorwasserstoff und Wasser:



untergeordnet und immer im Alkalischen zu Chlorwasserstoff und Chlorsäure:





Hypochlorid

Hypochlorige Säure besitzt eine große Neigung zur Sauerstoffabgabe und ist daher ein **starkes Oxidationsmittel**. Sie ist eine sehr schwache Säure. Ihre Salze, die Hypochlorite, bilden daher augenblicklich die Säure, wenn sie in Kontakt mit Wasser gelangen.

Natriumhypochlorit ist in vielen Bleich- und Desinfektionsmitteln enthalten.

Calciumhypochlorit-chlorid, der Chlorkalk, wird seit nahezu 200 Jahren zu Bleich- und Desinfektionsmitteln verwendet.



Früher war Chlorkalk die einzige transportable Chlorquelle:





„Aktivchlor“

biff
Bäder brauchen biff

biff-Produktwelt
Bad-Reiniger
Schimmel-Entferner
Bad-Brillanz
Wannen-Spray

biff Wellness Tipps

biff Bilder-Duo

Empfehlen Sie biff

Service und Kontakt
Interessante Links
Häufige Fragen

Lifetimes
Kostenlosen Newsletter bestellen

Schimmel-Entferner

Gegen Bakterien, Pilze und Schmutz im Badezimmer – mit Aktiv-Chlor.

biff Schimmel-Entferner entfernt Bakterien und Schimmel, beseitigt dunkle Schimmelflecken an Fugen, Kacheln und Duschvorhängen und stoppt unangenehme Gerüche aus Abflüssen.

Hauptwirkstoff ist die seit langem bewährte Substanz Natriumhypochlorit. Auch die Umwelt wird geschont, da der Hauptbestandteil Natriumhypochlorit sich (weitestgehend) in die unbedenklichen Stoffe Wasser, Sauerstoff und Kochsalz auflöst. Zudem sind alle Tenside leicht und schnell biologisch abbaubar. Alles in allem also beste Voraussetzungen, um auch zu Hause hygienische Sauberkeit zu schaffen!

► [Anwendung und Inhaltsstoffangabe](#)

+50% mehr Inhalt GRATIS mit Aktiv-Chlor

biff Schimmel-Entferner

Entfernt Bakterien & Schimmel Stoppt unangenehme Gerüche

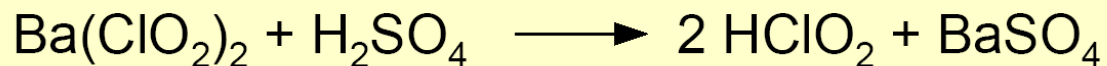
Testen Sie den Spezialisten gegen Schimmel & Bakterien von biff der Nr.1* im Bad-Reinigermarkt

* biff Badreiniger-Marktanteil Deutschland 2008



Chlorige Säure

Die Darstellung kann durch Umsetzung von Chlorit-Salzen mit Säuren erfolgen:



Chlorige Säure ist sehr instabil und zerfällt in saurer Lösung rasch zu Chlordioxid, Chlorwasserstoff und Wasser:

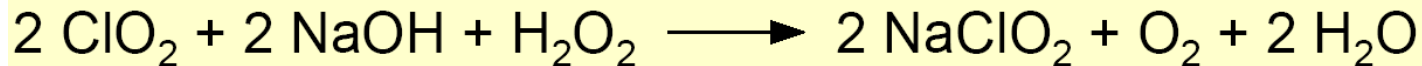
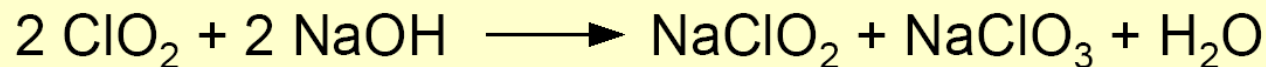




Chlorite

Die Salze der chlorigen Säure sind beständiger und lassen sich durch Eindampfen von Natriumchloritlösungen isolieren.

Diese werden wie folgt gewonnen:

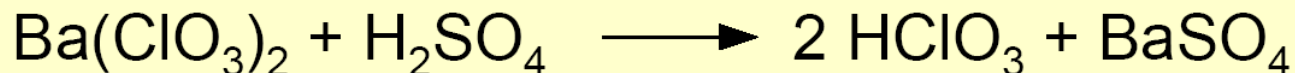


NaClO_2 bildet mit oxidierbaren Stoffen explosive Gemische.

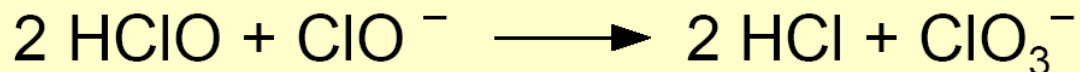


Chlorsäure - Chlorate

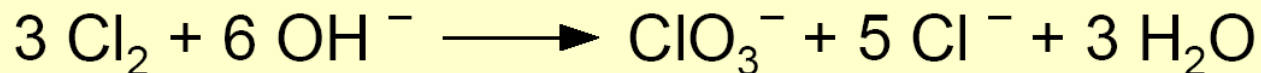
Die Darstellung erfolgt aus ihren Salzen, den Chloraten:



Chlorate werden wiederum durch Reaktion von hypochloriger Säure und Hypochloriten gewonnen:



Im Labor kann die Darstellung aus Chlor und Alkalilauge erfolgen:





...?

Thommy: Geheimparty mit Gummibären



HARIBO-FEST Gottschalk sang zu Orgel-Klängen seine Lieblingssongs

Donnerstag, 13. Februar 2003

Die Party war gelungen. Unser Bonner Entertainer **Edgar Weißenfels** machte bei einer großen Haribo-Party im Golfhotel Jakobsberg (Boppard) die Gäste (Geschäftsfreunde des Süßwaren-Riesen) froh und den geheimen Stargast **Thomas Gottschalk** ebenso.

Tolle Presseball-Band ist wieder da



Auf der Hammondorgel spielte Weißenfels zur Begrüßung den Anfangstitel der damaligen Gottschalk-Sendung „Na sowas“. Als er später zum Tanz „The Rock'n'roll over the World“ von **Status Quo** (eine der Lieblingsgruppen des TV-Stars) anstimmte, setzte sich Gottschalk spontan neben den Bonner und sang begeistert mit.

Nicht nur Haribo-Chef **Dr. Hans Riegel** war mit seinem Werbeträger zufrieden. Weißenfels: „Der Thommy ist ein absolut netter Mensch ohne Starallüren.“ Deshalb hatte Mister „Weißenfels“ auch nichts dagegen, dass zur Erinnerung an den fröhlichen Abend ein Schnappschuss vom Duo Gottschalk-Weißenfels gemacht wurde.

Auf Briefmarke wurde jetzt das Bonner Beethoven-Haus (zählt etwa 100 000 Besucher pro Jahr) verewigt. Post-World-Net-Vorstand **Hans-Dieter Petram** überreichte die neue 1,44-Euro-Marke an Oberbürgermeisterin **Bärbel Dieckmann** und Beethoven-Haus-Direktor Professor **Andreas Eckhardt**. Weit mehr als 100 Millionen Mal wird das Exemplar aus der Dauerserie „Sehenswürdigkeiten“ jetzt in alle Welt geschickt.

Schon zweimal wurde er verschoben, jetzt aber soll er endlich an den Star gehen. Am 20. Februar heißt es Leinwand frei für die „sextreme“ amerikanische Kino-Komödie „Boat Trip“. Das besondere an dem Streifen mit Stars wie **Roger Moore**, **Cuba Gooding Jr.**, Playboy-Playmate **Victoria Silvstedt** oder der bildschönen **Roselyn Sanchez**: Die Innenaufnahmen wurden zu großen Teilen im Bonner Maritim-Hotel gedreht.



+ KClO₃



?

Partytime auf dem Jakobsberg: Edgar Weißenfels zauberte auf der Orgel, und Thomas Gottschalk sang begeistert mit. Foto: priv



Chlorsäure ein starkes Oxidationsmittel

Chlorsäure ist ein starkes Oxidationsmittel und eine starke Säure: In wässriger Lösung liegt sie nahezu vollständig dissoziiert vor.

Die Salze der Chlorsäure reagieren äußerst heftig mit oxidierbaren Substanzen !

**Reaktion von
geschmolzenem KClO_3
mit einem Gummibärchen**



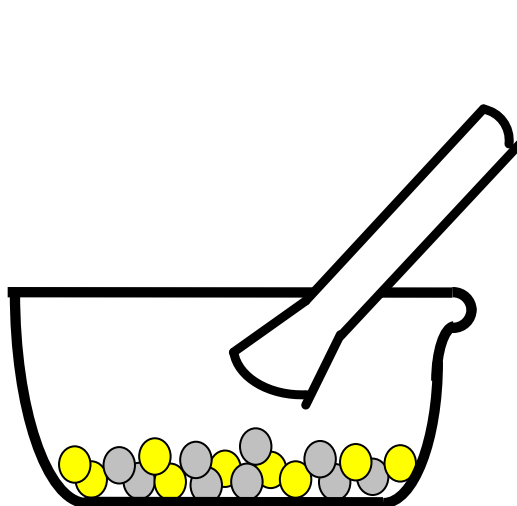


Experiment

- Brummender Gummibär
- Verreiben von Kaliumchlorat mit Schwefel



...durch Druck zur Explosion ...(Tribochemie)



**Schnell und
kräftig reiben!!!**

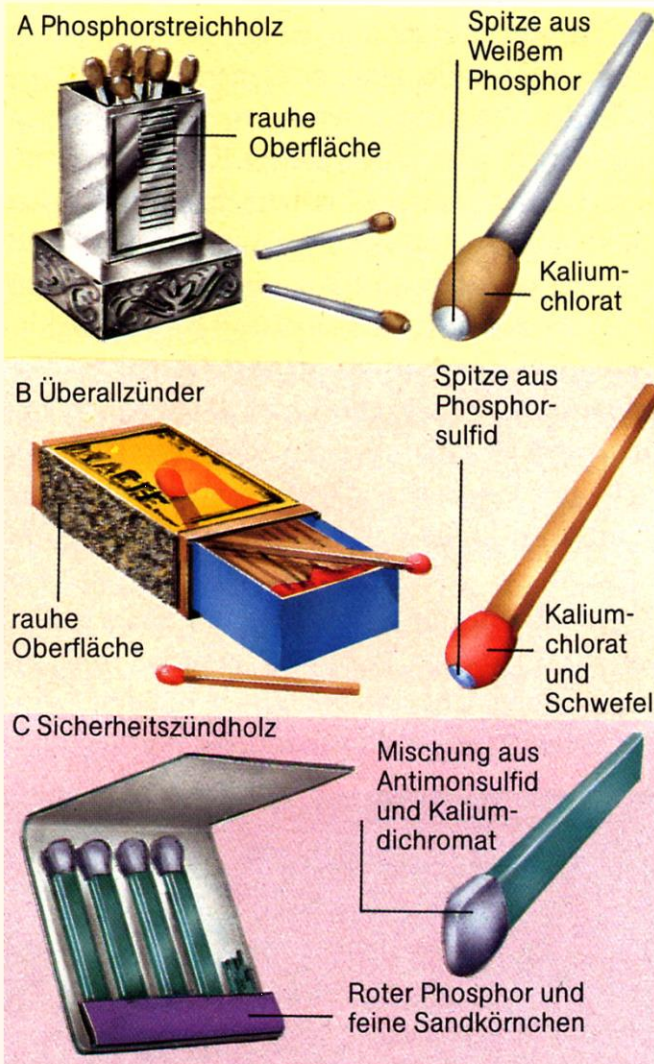


**Gemisch aus Kaliumchlorat
und Schwefel**





Sicherheitszündhölzer





Experiment

■ **Reaktion von Kaliumchlorat mit rotem Phosphor**

Kleine Mengen von Kaliumchlorat und rotem Phosphor werden mit einer Feder gemischt und per Hammerschlag zur Explosion gebracht.

■ **Bengalische Feuer**

10g KClO_3 , 10g Puderzucker , 20g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (rot)

10g KClO_3 , 10g Puderzucker , 20g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (grün)

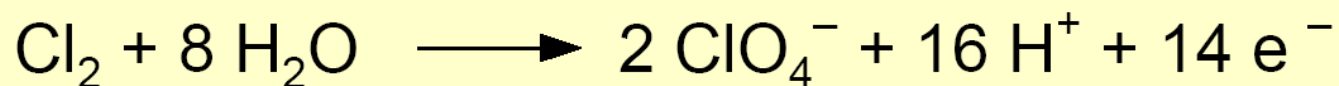
10g KClO_3 , 10g Puderzucker , 20g NaNO_3 (gelb)

Die abgewogenen Substanzmengen werden auf einen Bogen Papier gegeben, vorsichtig gemischt und zu einem Haufen auf eine feuerfeste Unterlage aufgeschüttet. Die Mischungen werden mit konzentrierter Schwefelsäure gezündet.

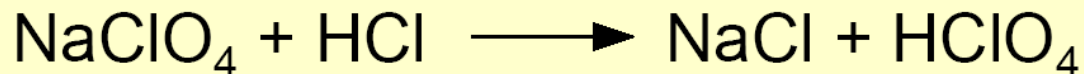


Perchlorsäure - Perchlorate

Perchlorsäure kann durch anodische Oxidation von Chlor gewonnen werden.



Auch die Reaktion von Natriumperchlorat mit Schwefelsäure liefert Perchlorsäure:



Vakuumdestillation in Gegenwart rauchender Schwefelsäure liefert reine Perchlorsäure.



Perchlorate

Perchlorate bilden sich beim Erhitzen von Chloraten:



Technisch erfolgt die Darstellung von Perchloraten durch anodische Oxidation von Chloraten bei pH-Werten zwischen 6.5 und 10:





HClO₄ - Perchlorsäure: Eigenschaften

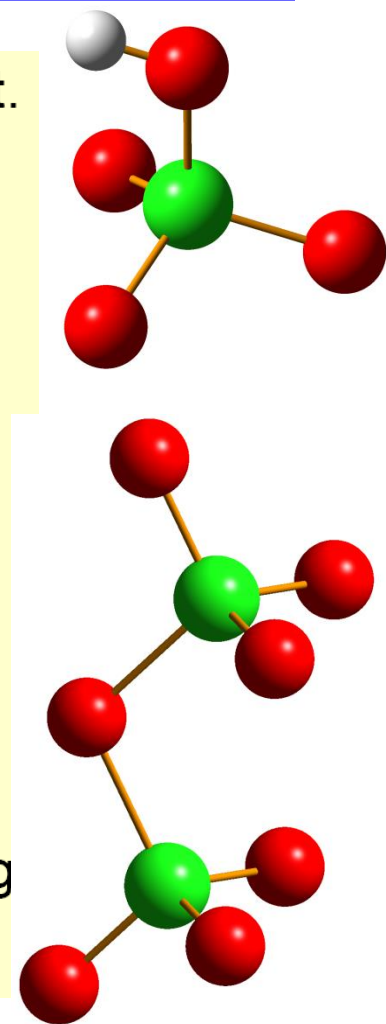
Farblose, bewegliche und an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Smp. – 112°C, Sdp. 130°C, $d = 1.761 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25°C)

Beim Erwärmen zersetzt sich Perchlorsäure unter Braunrotfärbung und zerfällt explosionsartig zu Chlorwasserstoff, Chlor, Dichloroxid und Sauerstoff.

Sie besitzt eine starke Oxidationswirkung und ist eine der stärksten Säuren überhaupt.

Sie liefert bei Entwässerung mit Phosphorpentaoxid das farblose, flüchtige, ölige Anhydrid Cl₂O₇, welches auf Schlag oder bei Kontakt mit einer Flamme explodiert.





Bromsäuren

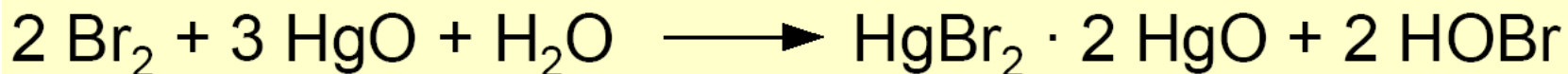
Von Brom gibt es **vier** Sauerstoffsäuren:

- die Hypobromige Säure HOBr
- die Bromige Säure HBrO_2
- die Bromsäure HBrO_3
- die Perbromsäure HBrO_4

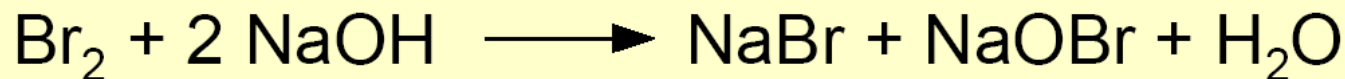


Hypobromige Säure, HBrO

Die hypobromige Säure ist eine schwächere Säure als die hypochlorige Säure. Ihre Salze, die **Hypobromite**, lassen sich durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxid darstellen:



Auch durch Umsetzung von Brom mit Alkalilaugen bei einer Temperatur von 0 °C werden Hypobromite erhalten:



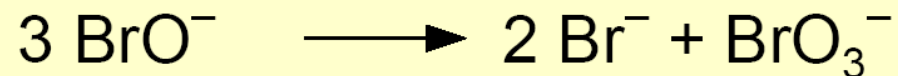


Hypobromite

Wässrige Lösungen von Hypobromiten besitzen eine ausgeprägte Bleich- und Oxidationswirkung.

Hypobromite können durch Kristallisation aus NaBr/NaOBr-Lösungen erhalten werden. Sie sind gelbgefärbt und besitzen einen aromatischen Geruch.

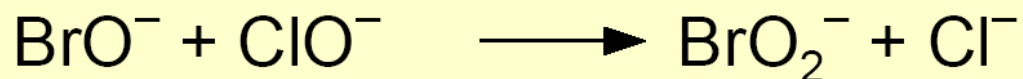
Bei Temperaturen oberhalb von 0 °C disproportionieren sie in wässriger Lösungen quantitativ zu Bromid und Bromat:



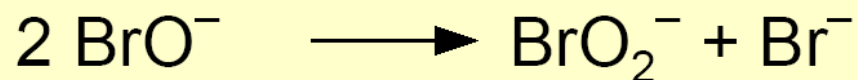


Die bromige Säure, HBrO_2

Die Salze der bromigen Säure, die Bromite entstehen als Zwischenprodukt bei der **Oxidation von Hypobromiten oder Brom mit Hypochloriten**



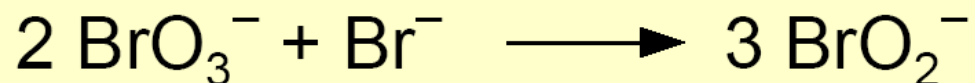
oder durch **Disproportionierung von Hypobromit** in alkalischer Lösung:





Bromite

Umgekehrt lässt sich in trockener Reaktion bei 190 – 225 °C durch **Komproportionierung von Bromat und Bromid** das Bromit erhalten:

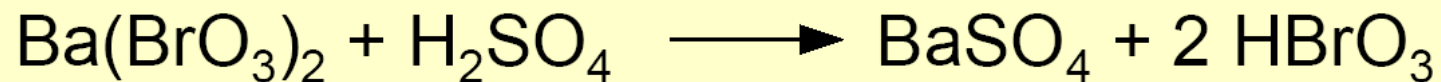


Bromite sind gelb gefärbt und nur in alkalischer Lösung beständig. In saurer Lösung erfolgt ihre Zersetzung.

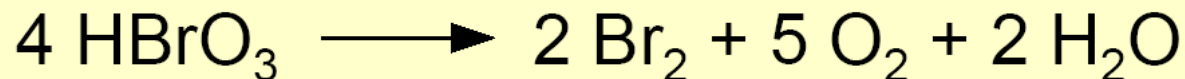


Die Bromsäure, HBrO₃

Bromsäure ist eine starke Säure. Ihre Darstellung kann durch Umsetzung von Bariumbromat mit verdünnter Schwefelsäure erfolgen:



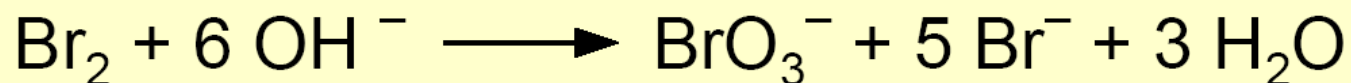
Ab einem Gehalt von 50 % tritt Zersetzung ein:



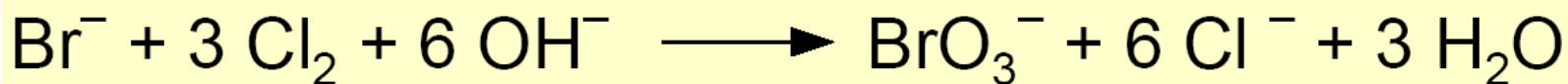


Bromate

Die Salze der Bromsäure, die Bromate, werden durch **Disproportionierung von Brom** in 50 – 80 °C heißen Laugen erhalten:



Die Darstellung von Bromaten kann auch durch **Oxidation** von heißer **alkalischer Bromidlösung mit Chlor oder Hypochlorit** erfolgen:





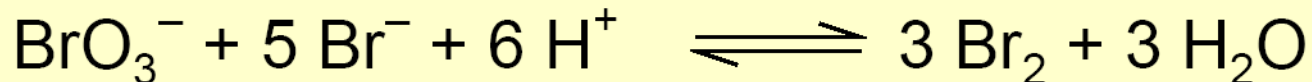
Redoxchemie mit Bromsäure/Bromaten

Bromsäure ist ein kräftiges Oxidationsmittel. Wässrige Lösungen von Bromaten werden für Redox titrationen verwendet.

Bromatometrie

Die quantitative Komproportionierung von Bromat und Bromid zu Brom wird bei der Herstellung von Brom-Lösungen für Redox-Titrationen genutzt.

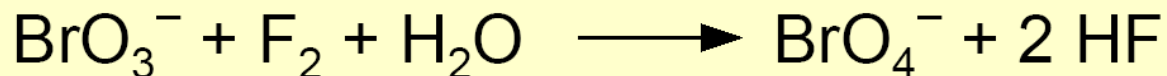
Bromometrie





Die Perbromsäure, HBrO_4

Perbromate werden durch Oxidation von Bromaten mit sehr starken Oxidationsmitteln erhalten:



Verdünnte Lösungen können bis zu einem Gehalt von 55 % (6 molar) aufkonzentriert werden, höhere Gehalte führen dagegen zu instabilen Mischungen.

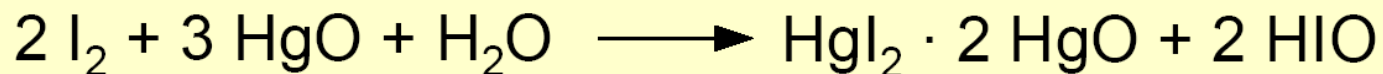
Verdünnte Perbromsäure ist ein träges Oxidationsmittel. Konzentriertere Lösungen sind dagegen reaktiv:

- 3 molare Perbromsäure greift rostfreien Stahl an
- 12 molare Perbromsäure explodiert bei Berührung mit Salpetersäure



Iodsäuren

Hypoiodige Säure:



disproportioniert leicht zu Iodsäure und Iod :



Auch die Salze, die Hypoiodite zerfallen leicht zu Iodid und Iodat.

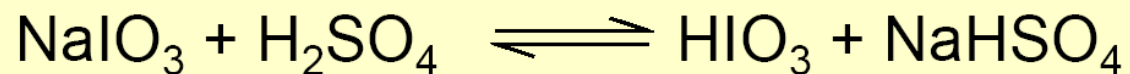
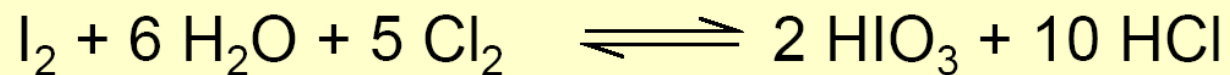


Iodsäure, HIO_3

Iodige Säure:

Die iodige Säure und ihre Salze sind nahezu unbekannt.

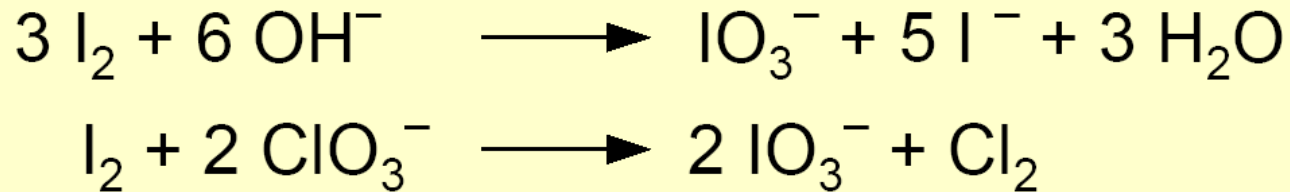
Iodsäure:





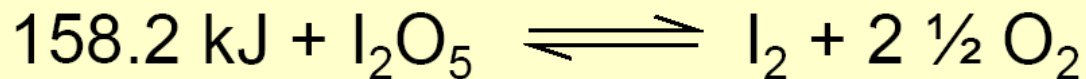
Iodsäure - Iodate

Iodate



Iodsäure ist die einzige Halogensäure HXO_3 , die wasserfrei isoliert werden kann.

Von der Iodsäure läßt sich durch Entwässerung beim Erhitzen ein Anhydrid erhalten. Dieses zersetzt sich beim Schmelzpunkt in die Elemente:





Die Periodsäure, HIO_4

Periodsäure

Sie entsteht bei der Oxidation von Iodaten mit Chlor oder Hypochlorit in Natronlauge bei einer Temperatur von 100 °C:

