

# 7. Halogene

## Gliederung

7.1 Vorkommen

7.2 Gruppeneigenschaften

7.3 Physikalische Eigenschaften

7.4 Darstellung

7.5 Verwendung

7.6 Chemisches Verhalten

7.7 Interhalogenverbindungen

7.8 Halogenwasserstoffe

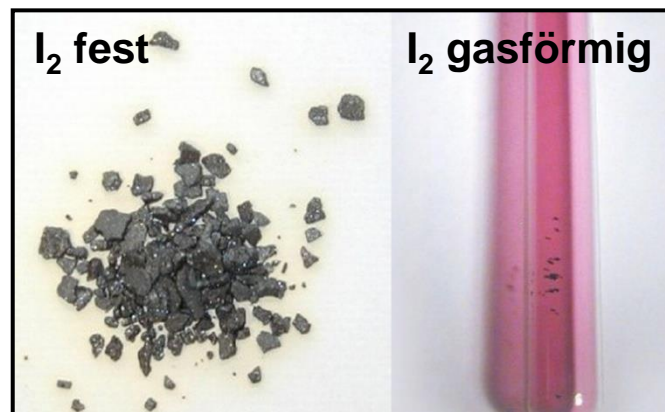
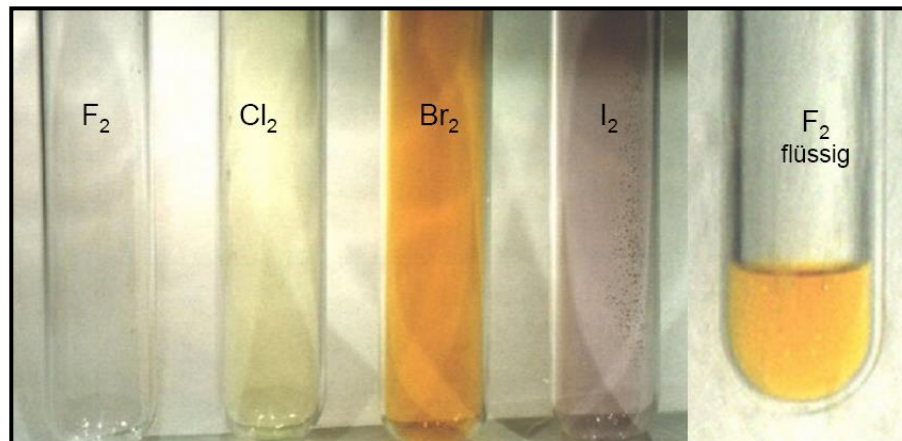
7.9 Sauerstofffluoride und Halogenoxide

7.10 Sauerstoffsäuren der Halogene

7.11 Pseudohalogene

7.12 Biologische Aspekte

7.13 Technische Aspekte



*Gruppe  
17 bzw. VIIA*

|           |      |
|-----------|------|
| 9<br>F    | 1886 |
| 17<br>Cl  | 1774 |
| 35<br>Br  | 1826 |
| 53<br>I   | 1811 |
| 85<br>At  | 1940 |
| 117<br>Ts | 2010 |

*Halogene  
„Salzbildner“*

# 7.1 Vorkommen

**Wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit kommen Halogene nicht elementar vor**

## Fluor (fluor)

*lat.: fließend*



## Chlor (Chloros)

*griech.: gelbgrün*



Meerwasser

## Brom (Bromos)

*griech.: Gestank*



Meerwasser

Totes Meer

## Iod (Iodos)

*griech.: veilchenfarbig*

nicht als Iodid, sondern als Iodat



als Beimengung im Chilesalpeter

Flussspat

Kryolith

Fluor-Apatit

Topas

Steinsalz

Sylvin

Carnallit

18,1 kg Cl/m<sup>3</sup>

Bromargyrit

68 g Br/m<sup>3</sup>

4 - 5 kg Br/m<sup>3</sup>

Lautarit



## 7.2 Gruppeneigenschaften

**Halogene sind ausgeprägte Nichtmetalle, wobei die Anlagerung eines Elektrons zur Edelgaskonfiguration führt und dieser Prozess somit stark exotherm ist.**

|                                      | F <sub>2</sub>                          | Cl <sub>2</sub>                         | Br <sub>2</sub>  | I <sub>2</sub>   |
|--------------------------------------|---|---|--|--|
| <b>Ordnungszahl</b>                  | 9                                       | 17                                      | 35   | 53   |
| <b>Elektronen-<br/>konfiguration</b> | [He]<br>2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup> | [Ne]<br>3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup> | [Ar]<br>3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup> | [Kr]<br>4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup> |
| <b>Elektronegativität</b>            | 4,1                                     | 2,8                                     | 2,7  | 2,2  |
| <b>Elektronenaffinität [eV]</b>      | -3,4                                    | -3,6                                    | -3,4   | -3,1   |
| <b>Ionisierungsenergie [eV]</b>      | 17,5                                    | 13,0                                    | 11,8   | 10,4   |
| <b>Nichtmetallcharakter</b>          |   | nimmt ab                                |  |  |
| <b>Reaktionsfähigkeit</b>            |   | nimmt ab                                |  |  |
| <b>Oxidationsstufen</b>              | -1                                      | -1, +1, +3, +5, +7                      |  |  |

**Bei Cl, Br und I können d-Orbitale zur Bildung kovalenter Bindungen herangezogen werden, so dass Oktettaufweitung möglich ist ⇒ ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub>, BrF<sub>5</sub>, IF<sub>5</sub>, IF<sub>7</sub>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>**

## 7.3 Physikalische Eigenschaften

**Wegen ihrer Elektronenkonfiguration bestehen die elementaren Halogene in allen Aggregatzuständen aus zweiatomigen Molekülen**

|  | <b>F<sub>2</sub></b> | <b>Cl<sub>2</sub></b> | <b>Br<sub>2</sub></b> | <b>I<sub>2</sub></b> |
|--|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| <b>Farbe</b>                               | schwach gelb         | gelbgrün              | braun                 | violett              |
| <b>Schmelzpunkt [°C]</b>                   | -220                 | -101                  | -7                    | 114                  |
| <b>Siedepunkt [°C]</b>                     | -188                 | -34                   | 59                    | 185                  |
| <b>Diss.-energie [kJ/mol]</b>              | 158                  | 244                   | 193                   | 151                  |
| <b>Bindungslänge X-X [pm]</b>              | 144                  | 199                   | 228                   | 267                  |
| <b>Standardpotenzial E<sup>0</sup> [V]</b> | +2,87                | +1,36                 | +1,07                 | +0,54                |

**Die niedrige F-F Bindungsenergie wird durch die geringe Größe des Fluors und der damit verbundenen Abstoßung nicht bindender Elektronenpaare verursacht:**

|                                   |                           |                    |                    |                                     |
|-----------------------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| <b>Fluor</b>                      | <b>[F-F]<sup>0</sup></b>  | <b>ber. 128 pm</b> | <b>exp. 143 pm</b> |                                     |
| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> | <b>[O-O]<sup>2-</sup></b> | <b>ber. 132 pm</b> | <b>exp. 146 pm</b> |                                     |
| <b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b> | <b>[N-N]<sup>4-</sup></b> | <b>ber. 140 pm</b> | <b>exp. 145 pm</b> | <b>trotz hoher negativer Ladung</b> |

# 7.4 Darstellung

## Technische Methoden

### Fluor

Elektrolyse von  $\text{KF} \cdot 2\text{HF} \rightarrow$

### Chlor

Chloralkalielektrolyse ( $\rightarrow$  Vorträge)

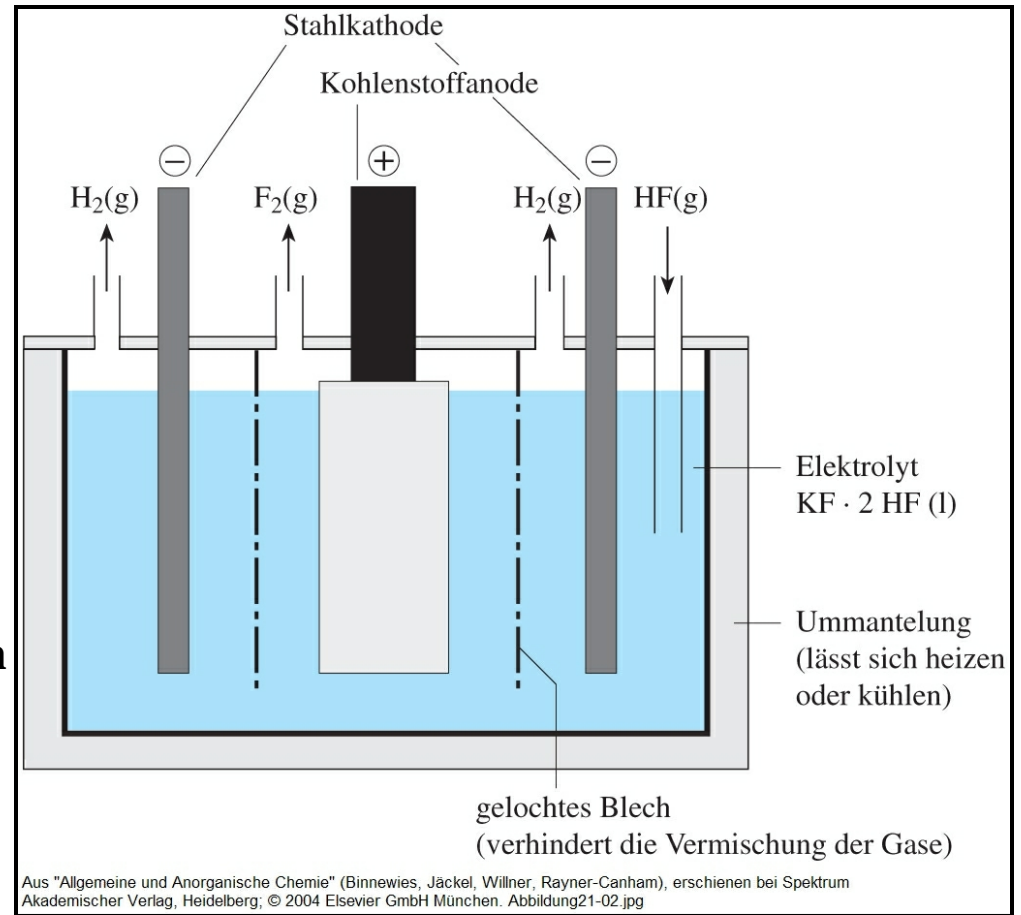
### Brom

Einleiten von Chlor in  $\text{Br}^-$ -haltige Lösungen



### Iod

Reduktion von Iodat mit  $\text{SO}_2$

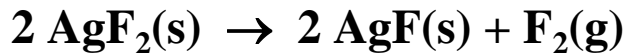


# 7.4 Darstellung

## Laboratoriumsmethoden

### Fluor

Erhitzen von Edelmetallfluoriden oder Mangantetrafluorid



### Chlor

Erhitzen von  $\text{CuCl}_2$  oder Oxidation von Chlorwasserstoff



### Brom

Oxidation von KBr mit konz. Schwefelsäure



### Iod

Umsetzung von Iodiden mit Iodaten



# 7.5 Verwendung

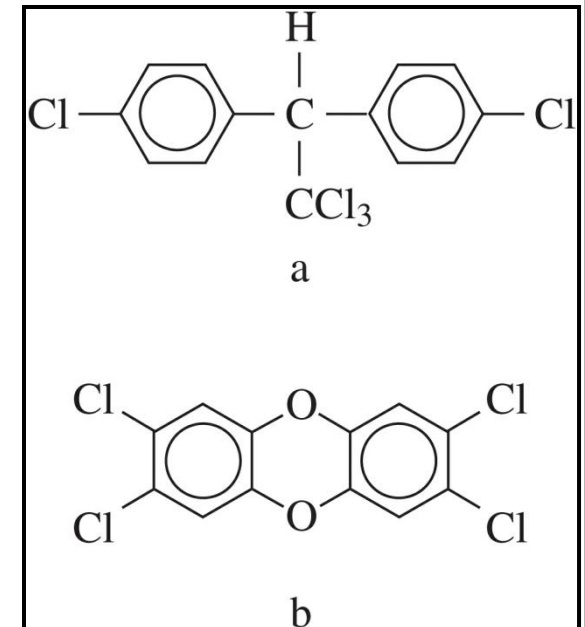
## Fluor und Fluoride

- **Flussmittel:**  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \Rightarrow$  Festkörperchemie ( $\rightarrow$  Material für Vorlesungen)
- **Fluorierungsmittel:**  $\text{N}_2\text{F}_4 \rightarrow 2 \text{NF}_2$  und  $\text{CF}_4 \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}_2$  ( $\rightarrow$  Laserkristalle)
- **Anreicherung von  $^{235}\text{U}$**   
 $\text{UO}_2 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{UF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{UF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6$  (sublimiert bei  $56^\circ\text{C}$ )  
**Gaszentrifugen:**  $^{235/238}\text{UF}_6 \rightarrow ^{235}\text{UF}_6 + ^{238}\text{UF}_6$
- **NaF als Zusatzstoff im Trinkwasser und in Zahnpasta**
- **Synthese von FCKW und 1,1,2,2-Tetrafluorethylen  $\rightarrow$  Teflon**
- **Ionenaustauscher: Nafion (Teflon mit  $\text{SO}_3\text{H}$ -Seitenketten)**
- **$\text{F}_2/\text{H}_2$ -Mischungen als Raketentreibstoff (ca.  $4700^\circ\text{C}$ )**

## Chlor und Chloride

- **Desinfektion und oxidatives Bleichen:**  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$
- **Organische Chemie:**
  - Vinylchlorid  $\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow$  Polyvinylchlorid
  - Insektizide  $\rightarrow$  DDT
  - Farbstoffe und Pharmaka
  - Lösungsmittel  $\rightarrow$  Chloroform, Methylenchlorid, .....

**Struktur von DDT (a)  
und 2,3,7,8-Tetrachlor-  
dibenzodioxan (b)**



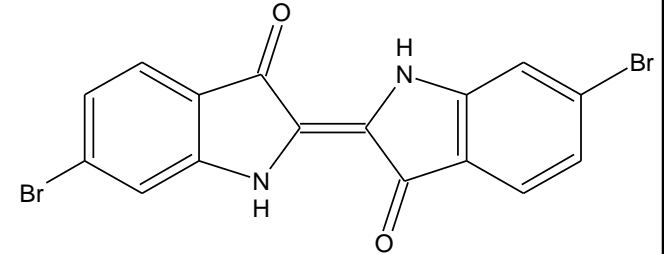
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wölner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung 21-03.jpg

# 7.5 Verwendung

## Brom und Bromide

- Organische Chemie:
  - Grignard-Reagenzien
  - Alkylierungen
- Tränengas: Bromaceton
- Photoempfindliche Beschichtungen: AgBr
- Narkotika: Halothan  $\text{CF}_3\text{-CHClBr}$
- Farbstoffe (Purpur: 6,6'-Dibromindigo) →

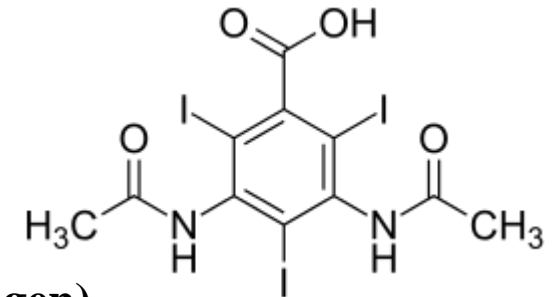
12000 Purpurschnecken  
(*Murex brandaris*) liefern  
1,5 g Purpur ( $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$ )



## Iod und Iodide

- Organische Chemie:
  - Grignard-Reagenzien
  - Ethersynthesen
  - Aminalkylierungen
- Iodierung von Speisesalz: 0,01% NaI
- Röntgenkontrastmittel (hohe Dichte organischer Iodverbindungen)
- Desinfektionsmittel: Iodtinktur ( $\text{I}_2$  und KI in Ethanol)
- Farbstoffe und Pharmaka

Röntgenkontrastmittel:  
Amidotrizoesäure

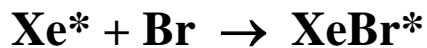
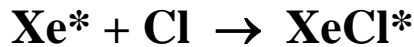
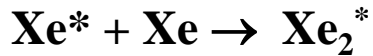
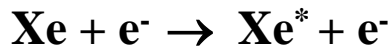




# 7.5 Exkurs: Excimer-LASER

**Excimere sind Moleküle, die nur im angeregten Zustand stabil sind**

**Excimerlaser und -strahler sind leistungsstarke Primärstrahlungsquellen, die im (Vakuum) UV-Bereich (100 – 380 nm) Strahlung emittieren**



|    | F                | Cl                | Br                | I                 | Reines Edelgas                       |
|----|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Ar | > 10 %<br>193 nm | ca. 5 %<br>175 nm | < 0.1 %<br>161 nm |                   | Ar* <sub>2</sub> :<br>~10%<br>126 nm |
| Kr | > 10 %<br>248 nm | 18 %<br>222 nm    | ca. 5 %<br>207 nm | < 0.1 %<br>185 nm | Kr* <sub>2</sub> :<br>~15%<br>146 nm |
| Xe | > 10 %<br>351 nm | 14 %<br>308 nm    | 15 %<br>282 nm    | ca. 5 %<br>253 nm | Xe* <sub>2</sub> :<br>30 %<br>172 nm |

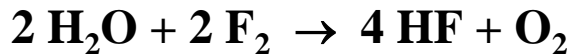
# 7.6 Chemisches Verhalten

## Fluor

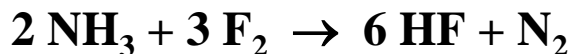
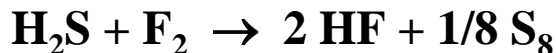
### Fluor ist das reaktionsfähigste Element

- **Höchste Elektronegativität, Niedrige Dissoziationsenergie der F-F-Bindung**
- **Durch Reaktion mit Fluor lassen sich die Elemente des PSE in hohe und höchste Oxidationsstufen überführen:  $\text{I}^{+\text{VII}}\text{F}_7$ ,  $\text{S}^{+\text{VI}}\text{F}_6$ ,  $\text{Xe}^{+\text{VI}}\text{F}_6$ ,  $\text{Cl}^{+\text{V}}\text{F}_5$ ,  $\text{Bi}^{+\text{V}}\text{F}_5$ ,  $\text{Ag}^{+\text{II}}\text{F}_2$ ,  $\text{Au}^{+\text{V}}\text{F}_5$ ,  $\text{U}^{+\text{VI}}\text{F}_6$ , ...**

### Fluor zersetzt Wasserstoffverbindungen



⇒ **Fluor wird in Stahlgefäßen aufbewahrt (Oberflächenpassivierung von Fe, Al, und Ni durch Bildung einer diffusionsdichten Fluoridschicht)**



# 7.6 Chemisches Verhalten

## Chlor, Brom und Iod

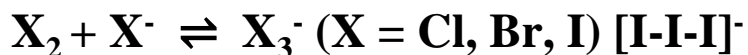
### Disproportionierung in Wasser (Chlor-, Brom- und Iodwasser)



|   | Chlor | Brom  | Iod                |
|---|-------|-------|--------------------|
| c(gesamt)                               | 0,091 | 0,21  | 0,0013             |
| c(X <sub>2</sub> )                      | 0,061 | 0,21  | 0,0013             |
| c(HOX)                                  | 0,030 | 0,001 | 6·10 <sup>-6</sup> |
| c(H <sup>+</sup> ) = c(X <sup>-</sup> ) | 0,030 | 0,001 | 6·10 <sup>-6</sup> |

(alle Konzentrationen in mol/l bei 25 °C)

### Bildung von Polyhalogenidionen

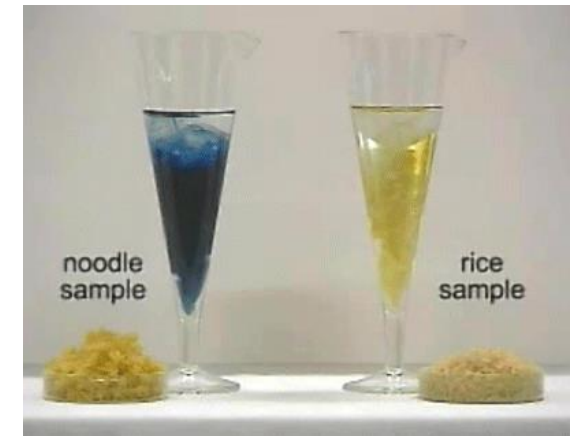
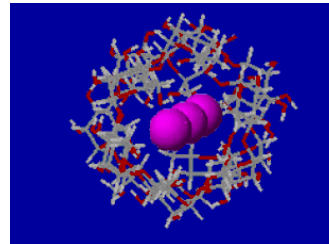


linear und symmetrisch, B.O. = 0,5 (4 e<sup>-</sup> 3-Zentren-Bdg.)

Iod bildet auch I<sub>5</sub><sup>-</sup>, I<sub>7</sub><sup>-</sup>, I<sub>9</sub><sup>-</sup> (alle gewinkelt)

Iodstärkereaktion: Nachweis von I<sub>2</sub> durch Stärke:

Einlagerung von Polyiodid-Ketten (I<sub>5</sub><sup>-</sup> - I<sub>15</sub><sup>-</sup>) in spiralförmige Amylose, nicht in Amylopektin



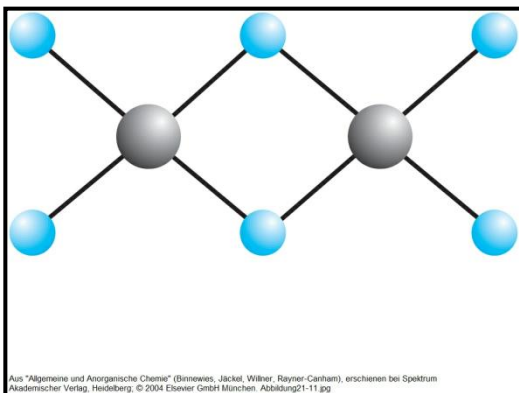
# 7.7 Interhalogenverbindungen

## Verbindungen der Halogenen untereinander der Typen $XY$ , $XY_3$ , $XY_5$ , $XY_7$

Mit Ausnahme von  $ICl$ ,  $IBr$ ,  $BrCl$  und  $(ICl_3)_2$  sind alle anderen Interhalogene Fluoride:

| Summenformel | Darstellung                          | Hybridisierung | Struktur               |
|--------------|--------------------------------------|----------------|------------------------|
| $XY$         | $X_2 + Y_2 \rightarrow 2 XY$         | -              | -                      |
| $XY_3$       | $XY + Y_2 \rightarrow XY_3$          | $sp^3d$        | T-förmig               |
| $XY_5$       | $XY_3 + Y_2 \rightarrow XY_5$        | $sp^3d^2$      | quadratisch-pyramidal  |
| $XY_7$       | $XY_5 + Y_2 \rightarrow XY_7$        | $sp^3d^3$      | pentagonal-bipyramidal |
| $(ICl_3)_2$  | $I_2 + 3 Cl_2 \rightarrow (ICl_3)_2$ | $sp^3d$        | quadratisch-planar     |

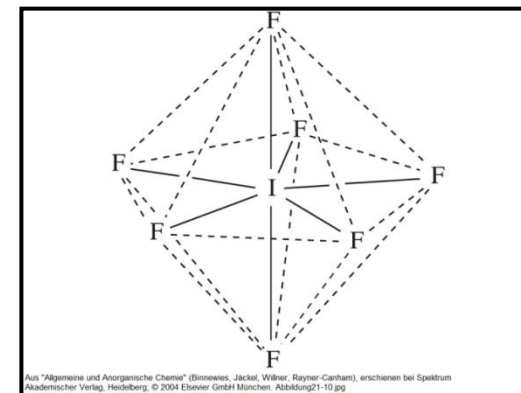
Struktur von  $I_2Cl_6$



$I_2Cl_6$  als festes Chlorierungsmittel



Struktur von  $IF_7$



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung 7-11.99

Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung 7-10.99

# 7.8 Halogenwasserstoffe

**In den Halogenwasserstoffen liegen stark polare Einfachbindungen vor**

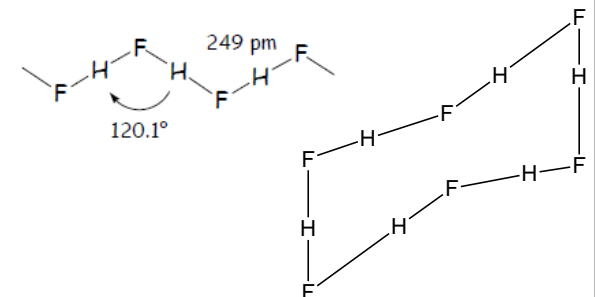
|                            | HF        | HCl  | HBr | HI  |
|----------------------------|-----------|------|-----|-----|
| Bildungsenthalpie [kJ/mol] | -271      | -92  | -36 | -26 |
| Schmelzpunkt [°C]          | -83       | -114 | -87 | -51 |
| Siedepunkt [°C]            | <b>20</b> | -85  | -67 | -35 |
| Säurestärke [pKs]          | 3,2       | < 0  | < 0 | < 0 |
| Bindungslänge H-X [pm]     | 92        | 127  | 141 | 161 |
| Elektronegativitätsdiff.   | 1,8       | 1,0  | 0,8 | 0,5 |
| Dipolmoment $\mu$ [D]      | 1,9       | 1,1  | 0,8 | 0,4 |

Der hohe Siedepunkt von HF ist die Folge des hohen Dipolmomentes und den folglich starken Wasserstoffbrückenbindungen (F-H-F Abstand ~ 250 pm)

⇒ Hexamere in der Gasphase:  $(\text{HF})_{\infty}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{HF})_6(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{ HF}(\text{g})$

⇒ Bildung saurer Salze:  $\text{F}^- + \text{HF} \rightarrow [\text{F-H-F}]^-$  z.B.  $\text{KHF}_2$

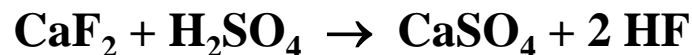
$\text{F}^- + 2 \text{ HF} \rightarrow [\text{F-H-F-H-F}]^-$



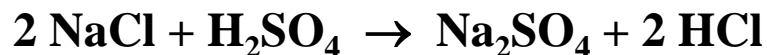
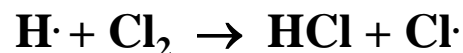
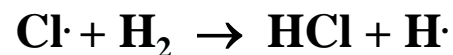
# 7.8 Halogenwasserstoffe

## Darstellung

**Fluor**                     $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{HF}$                     auch bei  $-250 \text{ }^\circ\text{C}$  im Dunkeln



**Chlor**                     $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$                     bei Belichtung:  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$  (Kettenstart)



**Brom/Iod**                     $\text{PX}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{HX}$                     mit  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$



**Oxidierende Säuren setzen die Halogene frei:**



# 7.9 Sauerstofffluoride und Halogenoxide

## Sauerstoffhalogenide

### Übersicht

- Die Oxide sind endotherme Verbindungen (Ausnahme:  $\text{I}_2\text{O}_5$ )
- Technisch interessant:  $\text{ClO}_2$  als Bleichmittel, Desinfektion, Chlorierung

### Sauerstofffluoride



|               |   |
|---------------|---|
| Darstellung   | $2 \text{F}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{F}^- + \text{F}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (Disproportionierung)<br>( $\text{F}_2$ in alkalischer Lösung: Formal Anhydrid der Hypofluorigen Säure)   |
| Eigenschaften | stark ätzendes, farbloses Gas, sehr giftig, starkes Fluorierungs- und Oxidationsmittel (fluoriert Xe)<br>mit $\text{H}_2\text{O}$ erfolgt Zersetzung: $\text{F}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{F}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| Aufbau        | Bindungswinkel im Vergleich: $\text{Cl}_2\text{O}$ $110,8^\circ$ , $\text{F}_2\text{O}$ $101,3^\circ$ , $\text{H}_2\text{O}$ $104,5^\circ$  |



|               |   |
|---------------|---|
| Darstellung   | Glimmentladung eines Gemisches aus $\text{F}_2$ und $\text{O}_2$  |
| Eigenschaften | sehr instabil, Zersetzung bei $-100^\circ\text{C}$  |
| Aufbau        | analog $\text{H}_2\text{O}_2$ (O-O kürzer als in $\text{H}_2\text{O}_2$ , O-F lang)<br>ionische Formulierung: $\text{F}^- + \text{O}=\text{O}^+-\text{F}$ |

# 7.9 Sauerstofffluoride und Halogenoxide

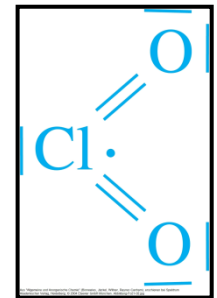
## Halogenoxide

### Chlor- und Bromoxide (alle Bromoxide sind nur bei tiefen Temperaturen stabil)



**Darstellung**  $2 \text{X}_2 + 2 \text{HgO} \rightarrow \text{X}_2\text{O} + \text{HgO} \cdot \text{HgX}_2$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$   
Verschiebung des GG durch Entzug von  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{Br}^-$

**Eigenschaften** mit brennbaren Substanzen  $\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$   
mit Wasser: Hypochlorige Säure  $\text{HClO}$   
mit Laugen: Hypochlorite  $\text{ClO}^-$



Chlordioxid

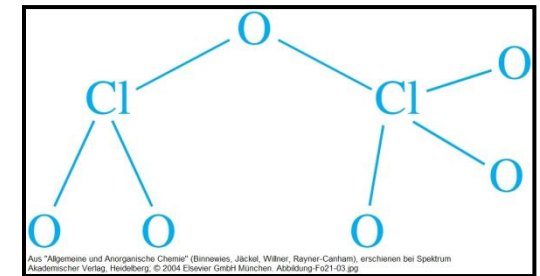
**Darstellung**  $2 \text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{ClO}_2 + 2 \text{NaHSO}_4$

**Eigenschaften** In alkalischer Lsg.:  $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  (Disproport.)



Dichlorhexaoxid

**Darstellung**  $2 \text{ClO}_2 + 2 \text{O}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2 \text{O}_2$



Dichlorheptaoxid (eckenverknüpfte Tetraeder)

**Darstellung**  $2 \text{HClO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{„H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}\text{“}$

**Eigenschaften** obwohl auch endotherm, stabilstes Chloroxid, ölige Flüssigkeit



# 7.9 Sauerstofffluoride und Halogenoxide

## Halogenoxide

### Iodoxide

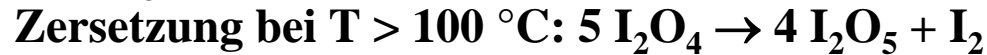
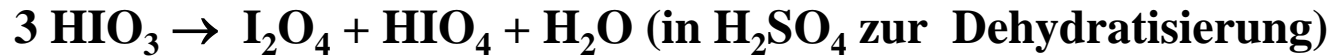


Darstellung

Eigenschaften

Aufbau im FK

Diiodtetraoxid



$[\text{IO}]^+$ -Ketten +  $[\text{IO}_3]^-$  Anionen

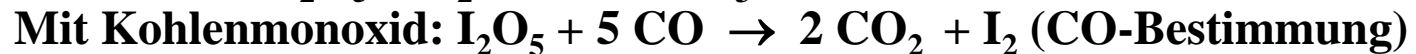
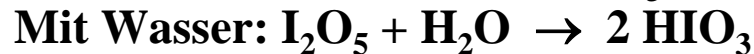


Darstellung

Eigenschaften

Aufbau

Diiodpentaoxid (seit 1813 bekannt!)



Monokline Molek\u00fclkristalle bestehend aus  $\text{O}_2\text{I-O-IO}_2$  Molek\u00fclen



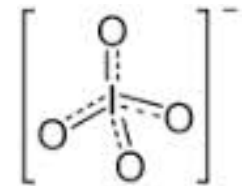
Darstellung

Aufbau

Diiodhexaoxid

Entw\u00e4ssern eines Gemisches der Iod- und Periods\u00e4ure

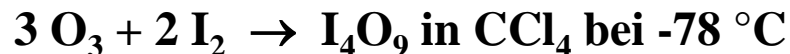
Trikline Ionenkristalle bestehend aus  $[\text{IO}_2]^+[\text{IO}_4]^-$



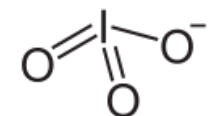
Darstellung

Aufbau

Tetraiodnonaoxid



vermutet:  $\text{I}^{+III}[\text{I}^{+V}\text{O}_3]_3$  oder  $[\text{I}_3\text{O}_6]^+[\text{IO}_3]^-$



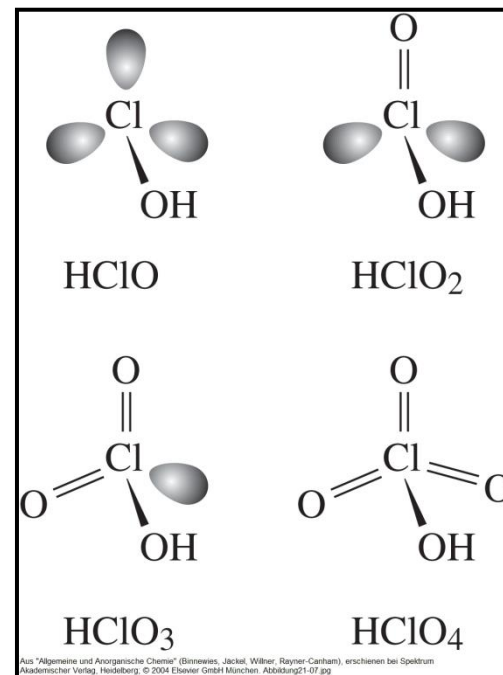
# 7.10 Sauerstoffsäuren der Halogene

## Sauerstoffsäuren des Chlors

| HCl+ <b>I</b> O                      | HCl+ <b>III</b> O <sub>2</sub>                    | HCl+ <b>V</b> O <sub>3</sub>                      | HCl+ <b>VII</b> O <sub>4</sub>                    |
|--------------------------------------|---|---|---|
| Hypochlorige S.                      | Chlorige Säure                                    | Chlorsäure  | Perchlors.  |
| ClO <sup>-</sup>                     | ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                     | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                     | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                     |
| Hypochlorite                         | Chlorite  | Chlorate  | Perchlorate                                       |
| Cl <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O | Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O | Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O | Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O |

Nur HClO<sub>4</sub> ist in reiner Form darstellbar (100%-ige Perchlorsäure)

| Säure             | pKs | Säure | pKs |
|-------------------|-----|-------|-----|
| HClO              | 7,2 | HF    | 3,2 |
| HClO <sub>2</sub> | 2   | HCl   | -6  |
| HClO <sub>3</sub> | 0   | HBr   | -9  |
| HClO <sub>4</sub> | -10 | HI    | -10 |



### Verwendung der Salze

- Ca(ClO)<sub>2</sub>      Schwimmbäder
- NaClO<sub>2</sub>      Bleich- und Desinfektionsmittel
- KClO<sub>3</sub>      Zündhölzer, Feuerwerk
- NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>      Feststoffraketen  
(Space Shuttle Start ~ 850 t)

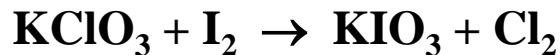
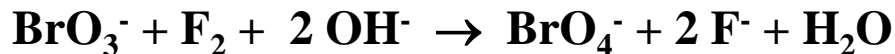
# 7.10 Sauerstoffsäuren der Halogene

## Sauerstoffsäuren des Broms und Iods

### Übersicht

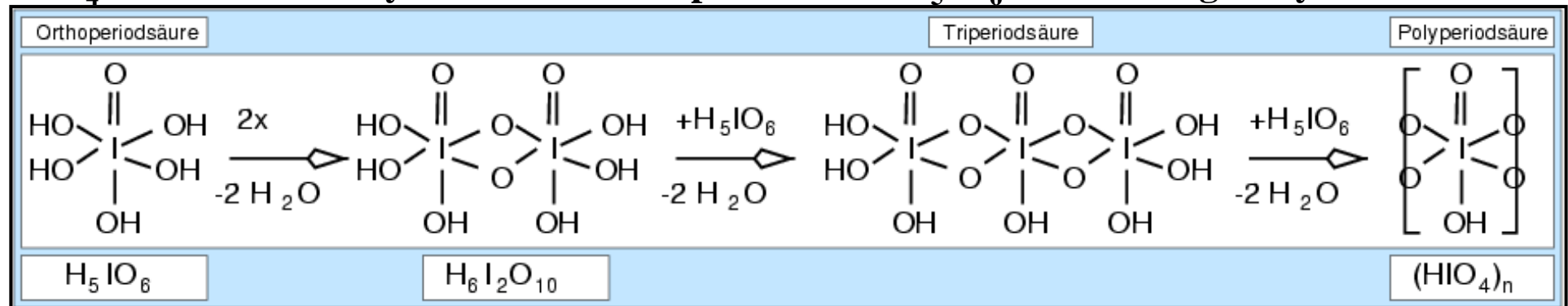
- Bromsäuren sind sehr viel instabiler als Chlorsäuren
- Perbromat ist von allen  $\text{XO}_4^-$  das stärkste Oxidationsmittel
- Iodsäure und Periodsäure sind als freie Säuren bekannt

### Darstellung



$\text{IO}_3^-$  kann elektrochemisch zu  $\text{IO}_4^-$  oxidiert werden

$\text{HIO}_4$  kommt nur als hydratisierte Orthoperiodsäure  $\text{H}_5\text{IO}_6$  vor und zeigt Polykondensation



# 7.11 Pseudohalogene

## Einige anorganische Gruppen ähneln den Halogenen

| Anion                                 | Anionenname | Säure            | Säurename                  |
|---------------------------------------|-------------|------------------|----------------------------|
| $\text{C}\equiv\text{N}^-$            | Cyanid      | H-CN             | Blausäure                  |
| $\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}^-$   | Cyanat      | H-OCN            | Cyansäure                  |
| $\text{N}=\text{C}=\text{O}^-$        | Isocyanat   | H-NCO            | Isocyansäure               |
| $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}^-$   | Thiocyanat  | H-SCN            | Thiocyansäure              |
| $\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$ | Fulminat    | H-CNO            | Fulminsäure / Knallsäure   |
| $\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$      | Azid        | H-N <sub>3</sub> | Stickstoffwasserstoffsäure |

- bilden Inter(pseudo)halogene XY: Br-CN oder CN-N<sub>3</sub>
- bilden schwerlöslicher Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>-und Pb<sup>2+</sup>-Salze:  
 $\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCN}\downarrow$  oder  $2 \text{N}_3^- + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}(\text{N}_3)_2\downarrow$  (explosiv)
- einige lassen sich zu Pseudohalogenen oxidieren:  
 $2 \text{Cu}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightarrow 2 \text{CuCN} + (\text{CN})_2\uparrow$  (Dicyan)
- disproportionieren in alkalischer Lösung:  
 $(\text{CN})_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$
- bilden Pseudohalogenidkomplexe:  
 $\text{AgCN} + \text{CN}^- \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

# 7.12 Biologische Aspekte

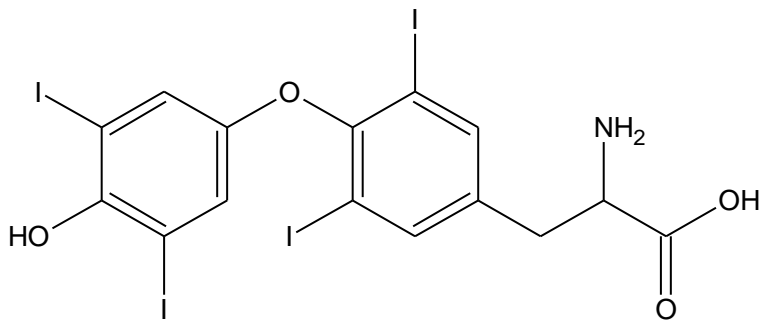
**Fluorid** ist in geringen Mengen essentiell:

Bei der Zahnhärtung wird Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  in Fluorapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  umgewandelt

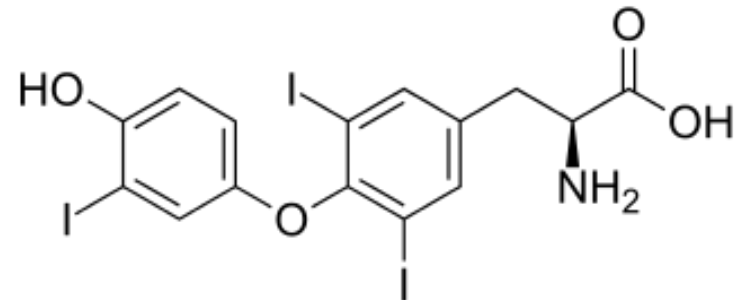
**Chlorid** spielt im Elektrolythaushalt eine große Rolle: Blut enthält 0,1 mol/l  $\text{Cl}^-$

**Brom** hat nur eine geringe biologische Bedeutung.  $\text{KBr}$  wurde früher in der Medizin als Beruhigungsmittel und Krampflöser in der Epilepsiebehandlung eingesetzt

**Iod** wird für die Biosynthese von Thyroxin und Triiodthyronin in der Schilddrüse benötigt



Struktur von Thyroxin

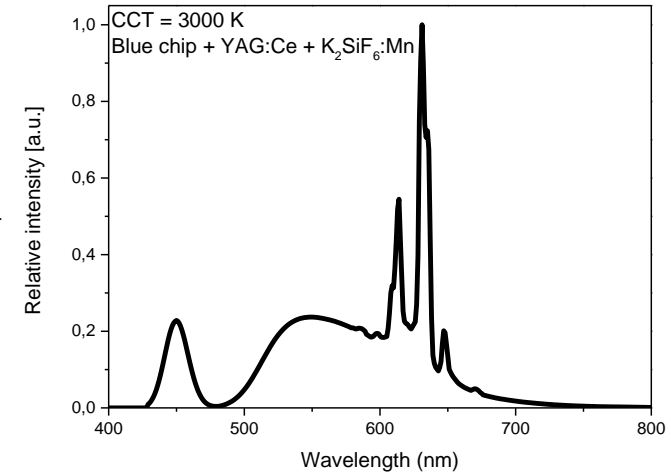
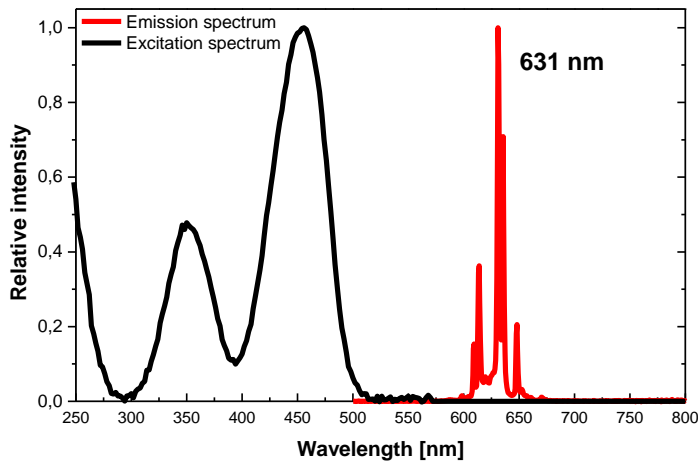


Struktur von Triiodthyronin

# 7.13 Technische Aspekte

**Fluorid** spielt als Bestandteil vieler LED-Leuchtstoffe eine große Rolle:

- $K_2M^{IV}F_6:Mn^{4+}$  ( $M^{IV} = Si, Ge, Sn, Ti$ ),  $Na_3M^{III}F_6:Mn^{4+}$  ( $M^{III} = Al, Ga, In$ )



**Halogenide** der Pb-Perowskite  $MPbX_3$  ( $X = Cl, Br, I$ ) für  $\mu$ -LED Bildschirme & Solarzellen:

- Schmalbandige grüne und rote Emitter
- Pat.: WO 2017017441 A1
- $CsPbI_3$  ( $E_g = 1,76$  eV) für Dünnschichtsolarzellen

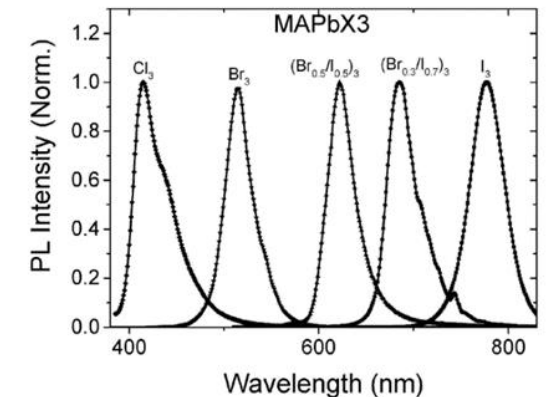
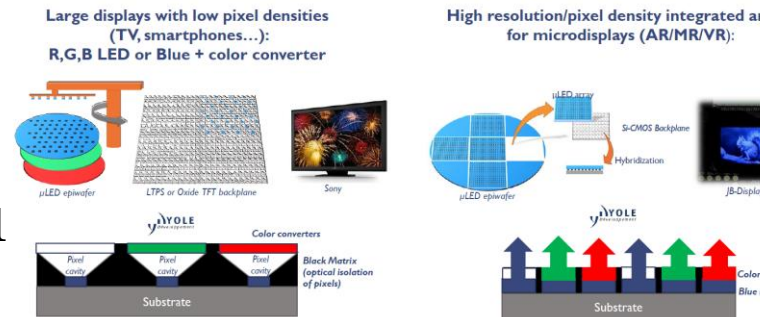


Figure 21