

Halogen-, Interhalogen Verbindungen

Literatur

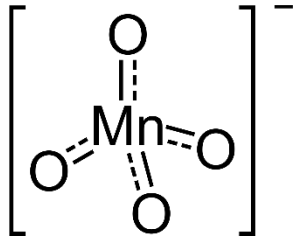
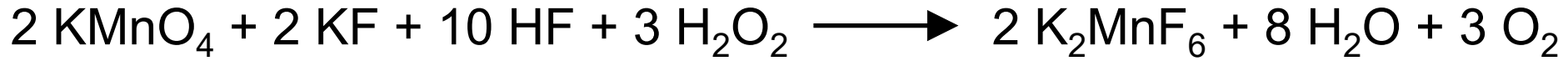
Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable
Chemistry 4th Edition, 2010
Kapitel 22.12, Seiten 804 – 811.

hgruetzmacher@ethz.ch

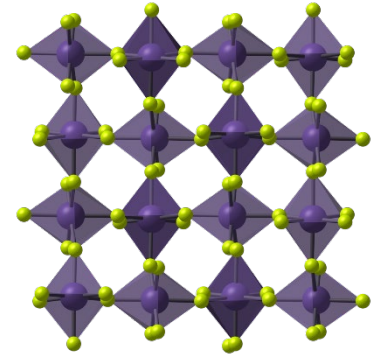
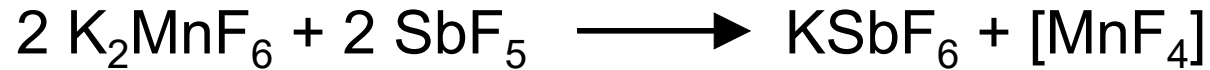
Vorkommen und Darstellung von F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2

	Vorkommen	Darstellung (Beispiele)
F_2	<p>CaF_2 (Flussspat)</p> <p>Na_3AlF_6 (Kryolith)</p> <p>$Ca_5(PO_4)_3F$ (Fluorapatit)</p>	<p>a) Elektrolyse von $KF \cdot n HF$</p> $2 HF \rightarrow F_2 + H_2$
Cl_2	<p>Cl^-: gelöst in Meerwasser und Solen</p> <p>$NaCl$ (Steinsalz, Halit)</p> <p>KCl (Sylvin)</p> <p>$KMgCl_3$ (Carnallit)</p>	<p>a) Chloralkali – Elektrolyse ($NaCl$)</p> <p>Anode: $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$</p> <p>Kathode: $2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (Membranverfahren)</p> $2 Na^+ + 2e^- \rightarrow 2 Na$ (Amalgamverfahren) <p>b) $4 HCl + MnO_2 \rightarrow 2H_2O + Cl_2 + MnCl_2$</p>
Br_2	<p>Br^-: gelöst in Meerwasser und in Solen</p> <p>Begleiter von Chlormineralien (Massenverhältnis Cl/Br 200 bis 700:1)</p>	<p>a) $2 Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-$</p> <p>b) $2 KBr + MnO_2 + 2 H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + Mn(SO_4) + K_2SO_4 + 2 H_2O$</p>
I_2	<p>I^-: gelöst in Meerwasser und in Solen</p> <p>$Ca(IO_3)_2$ (als Beimengung <1% im Chilesalpeter, $NaNO_3$)</p>	<p>a) $2 I^- + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2 Cl^-$</p> <p>b) $4 HI + MnO_2 \rightarrow I_2 + MnI_2 + 2 H_2O$</p> <p>c) $2 IO_3^- + 6 HSO_3^- \rightarrow 2 I^- + 6 SO_4^{2-} + 6 H^+$</p> $IO_3^- + 6 H^+ + 5 I^- \rightarrow 3 I_2 + 3 H_2O$

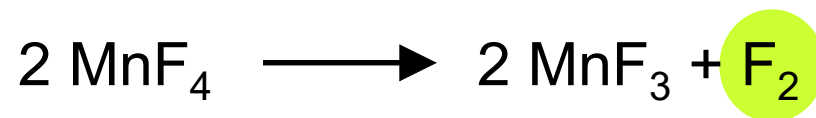
Chemische Synthese von F₂



Struktur
von [MnO₄]⁻

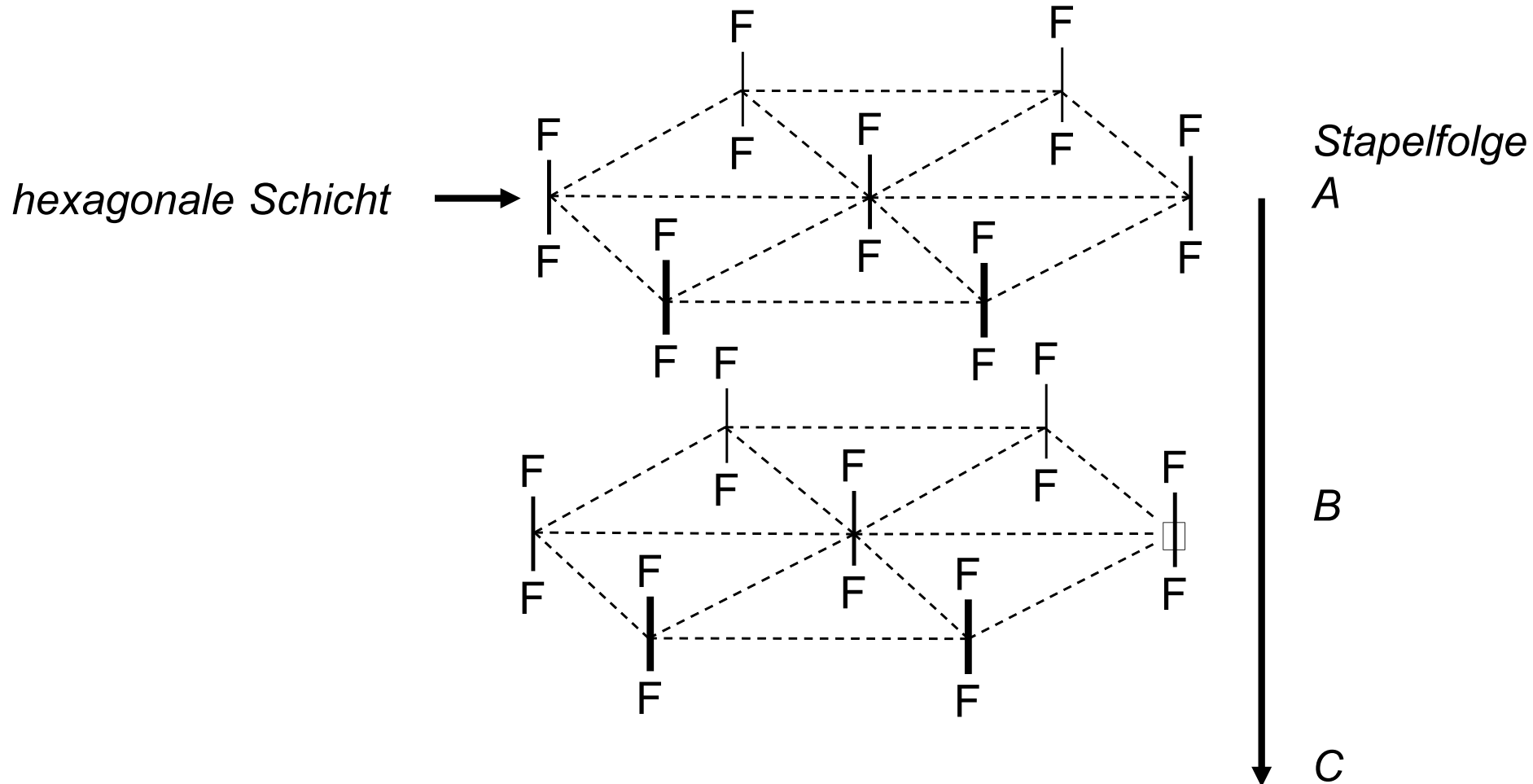


Struktur von MnF₄



Strukturen der Halogene: Fluor

Im festen Zustand sind alle Halogene aus diskreten Molekülen aufgebaut. Jedes Halogenatom ist an ein weiteres über eine 2z-2e-Bindung gebunden (8-N Regel). In α -F₂ sind die Moleküle zu hexagonalen Schichten gepackt, die Moleküle stehen senkrecht zur Schicht, und die Schichten bilden die A,B,C,... Stapelfolge der *kdP*.

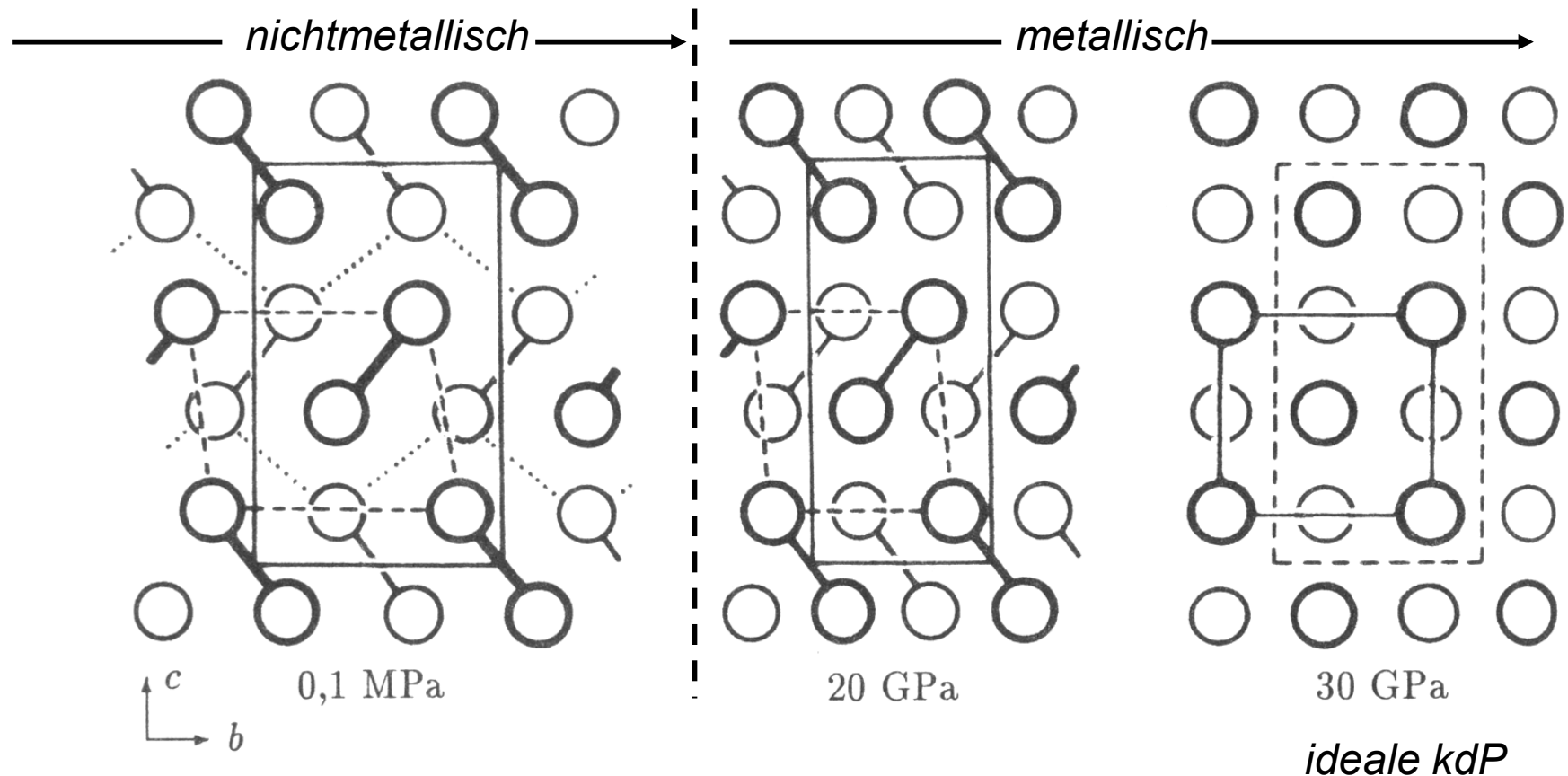


Strukturen der Halogene: Chlor, Brom, Iod

Strukturen von Cl_2 , Br_2 , und I_2 entsprechen stark verzerrten kubisch-dichtesten Kugelpackungen. Die *intermolekularen* Abstände innerhalb der *b-c*-Schicht sind in der Reihe $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ zunehmend kürzer als die van-der-Waals-Abstände.

Bei I_2 gleichen sich diese *intermolekularen* Abstände den *intramolekularen* an und I_2 ist oberhalb 18 GPa metallisch.

Struktur von festem Iod in Abhängigkeit vom Druck:



Mit Hilfe der Interhalogenverbindungen lassen sich einige grundsätzliche Reaktionstypen in der anorganischen Chemie mit einfachen binären und real existierenden Modellverbindungen diskutieren:

- a) oxidative Addition, reduktive α -Eliminierung**
- b) Redoxchemie (Kom- bzw. Disproportionierung)**
- c) Lewis-Säure-Base-Chemie**

Einteilung

- neutrale Verbindungen XY, XY_3, XY_5, XY_7
- Polyhalogenid-Anionen XY_{2n}^-
- Polyhalogenid-Kationen $XY_{2n}^+ (n = 1, 2, 3)$

Anwendung:

- **ICl** und **IBr** dienen zur **Bestimmung der Iodzahl** von Fetten.
 $RHC=CHR + IX \rightarrow RHX-CHIR; IX + I^- \rightarrow I_2 + X^-$ (Iodometrie)
- **ClF, ClF₃** Fluorierungsmittel (**Aufarbeitung von Kernbrennstoffen**). ClF₃ reaktivste Verbindung; reagiert mit Asbest, Holz, Metall unter spontaner Entzündung (2. Weltkrieg, Bombenangriffe auf England)
- **BrF₃** nichtwässriges, ionisierendes Lösungsmittel



Neutrale Interhalogenverbindungen:

XY

XY₃

XY₅

XY₇

ClF

ClF₃

ClF₅

BrF

BrF₃

BrF₅

IF

IF₃

IF₅

IF₇

BrCl

ICl

IBr

(ICl₃)₂

endotherme Verbindungen

Grosstechnische Produktion

Verbindungen vom Typ XY_n ($n = 1, 3, 5, 7$)

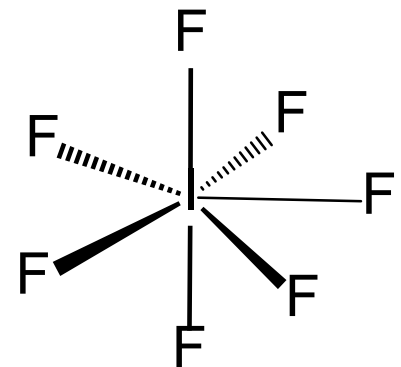
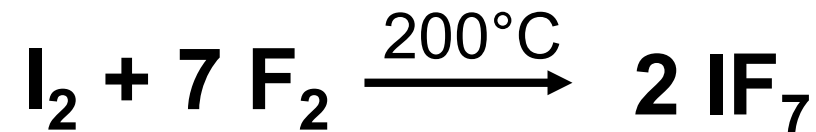
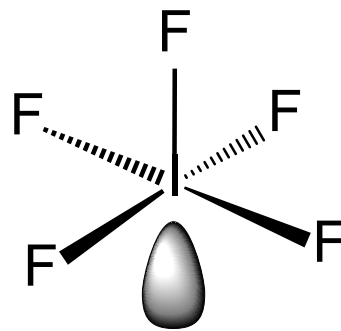
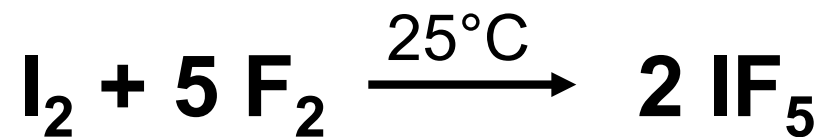
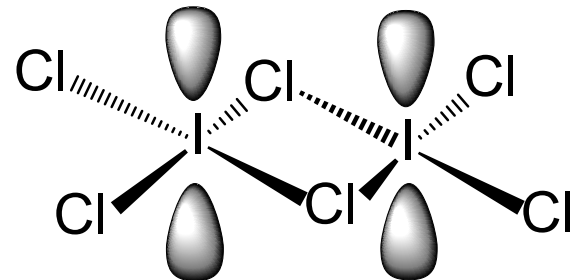
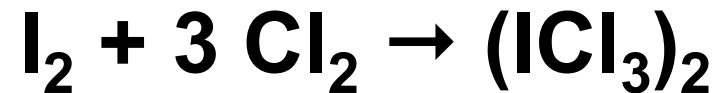
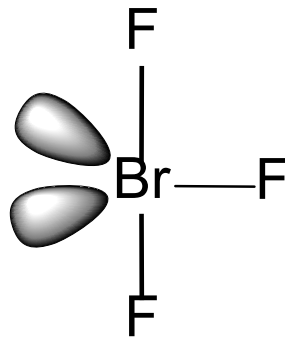
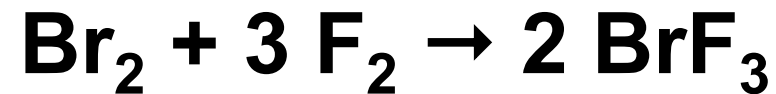
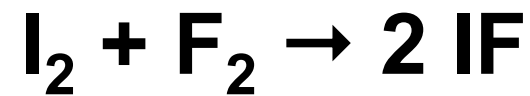
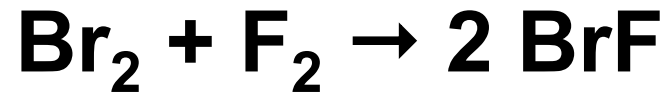
Folgende Regeln sind zu beachten:

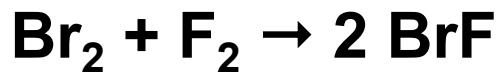
1. **X** ist *stets das elektropositivere Halogen* (schwerere)
2. **Y** ist *stets das elektronegativere Halogen* (leichtere)
3. Die **Summe X + Y ist immer geradzahlig**
4. Erst das elektropositive dann das elektronegativere (-id) benennen

IBr Iodbromid **BrF₃** Bromtrifluorid **IF₇** Iodheptafluorid

5. Je größer der Unterschied der Atomradien der Halogene X, Y, desto größer kann n werden.
6. Interhalogene XY_n zeigen Reaktivität zwischen den Halogenen X und Y, aus denen sie entstanden sind.

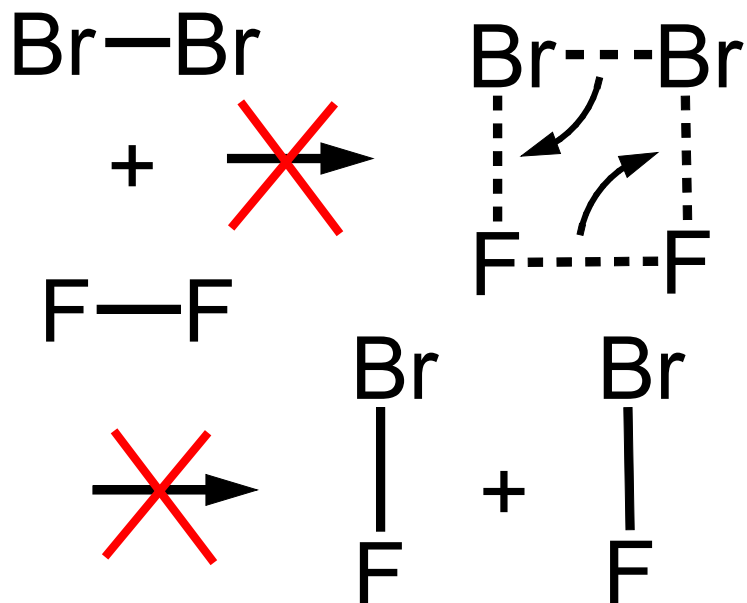
Neutrale Interhalogen-Verbindungen





Bildung von BrF und BrF₃
aus den Elementen

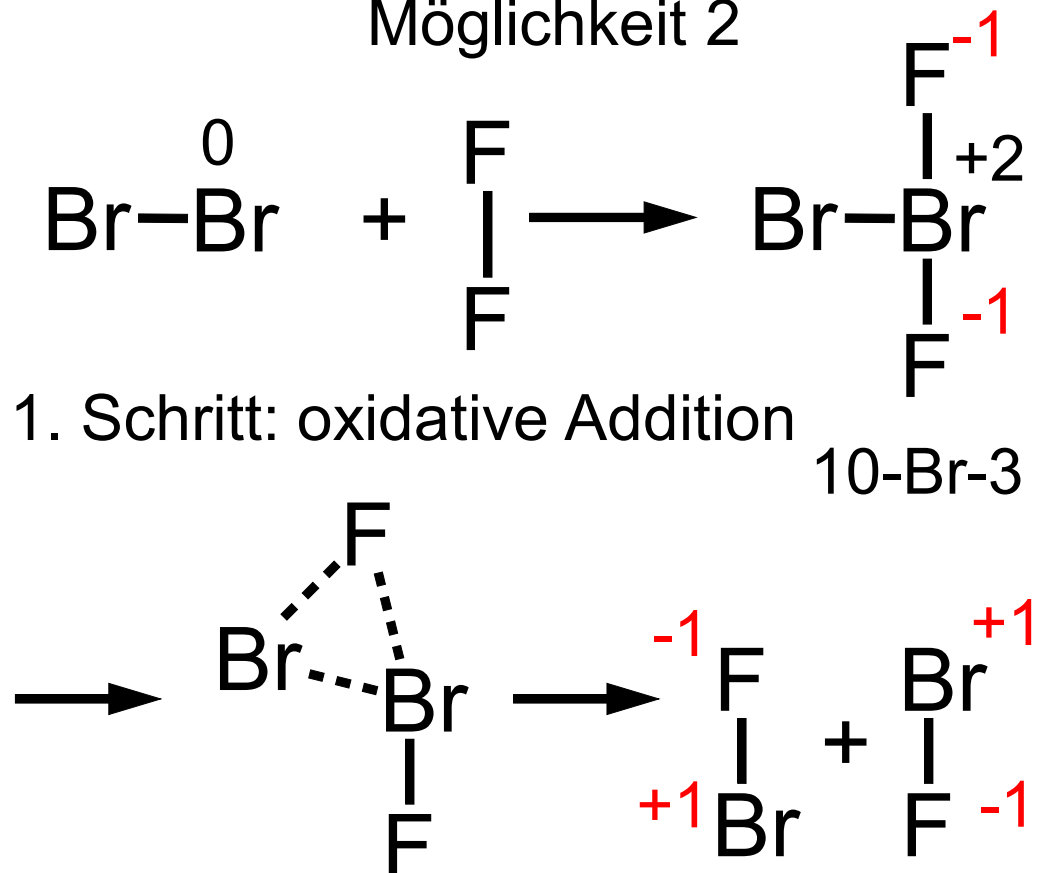
Möglichkeit 1



σ -Bindungsmetathese

Einstufig aber energetisch
ungünstig (Orbitalsymmetrie
verboten)

Möglichkeit 2

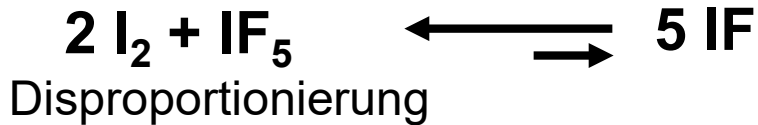
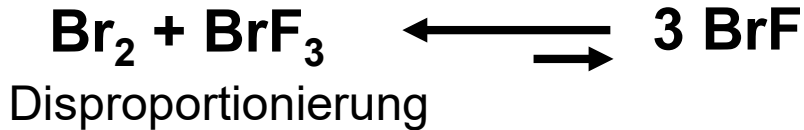


energetisch günstig (Orbitalsymmetrie erlaubt)

Stabilität



ClF_3 ist eine der reaktivsten chemischen Substanzen.



Nur bis -14°C stabil

Neigung zur Disproportionierung nimmt mit zunehmender Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Ligandenatom zu.

Die Zerfallsneigung, $2 \text{XY} \rightarrow \text{X}_2 + \text{Y}_2$, nimmt mit zunehmender Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Ligandenatom ab, d.h. $\text{IF}, \text{BrF}, \text{ClF} < \text{ICl} < \text{IBr} < \text{BrCl}$.

Die Stabilität, $\text{XY}_n \rightarrow \text{XY}_{n-2} + \text{Y}_2$, der mehratomigen Interhalogene nimmt mit zunehmender Grösse des Zentralatoms zu:



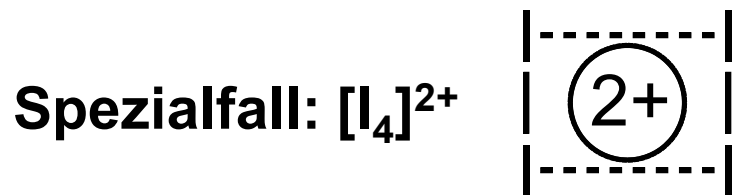
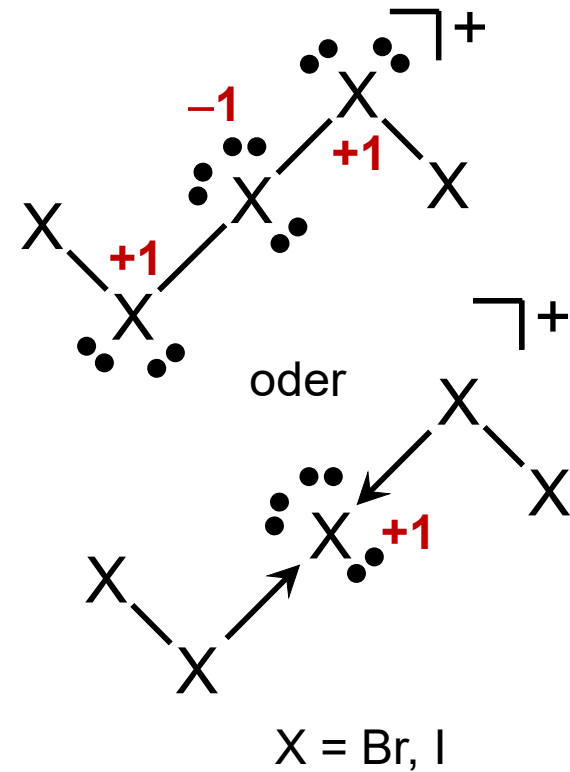
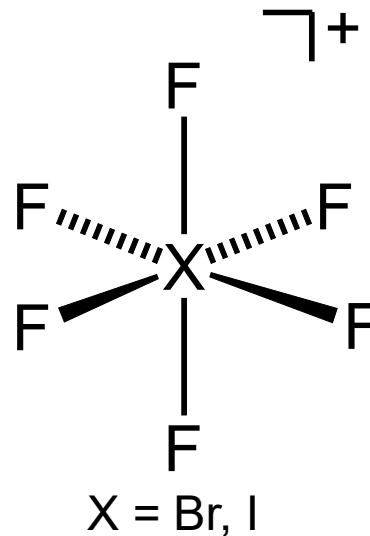
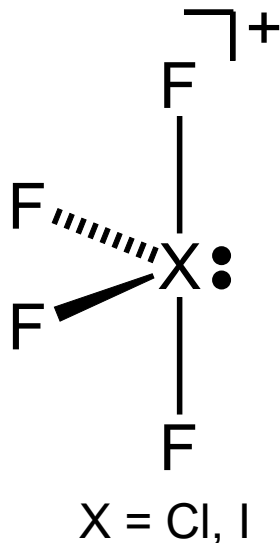
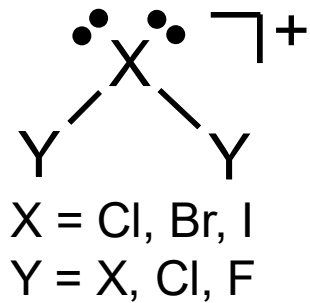
Kationische Halogen- und Interhalogenverbindungen

2-atomige: $[\text{Cl}_2]^{\bullet+}$, $[\text{Br}_2]^{\bullet+}$, $[\text{I}_2]^{\bullet+}$ (in Lösung)

3-atomige: $[\text{Cl}_3]^+$, $[\text{ClF}_2]^+$, $[\text{Br}_3]^+$, $[\text{I}_3]^+$, $[\text{BrF}_2]^+$, $[\text{ICl}_2]^+$, $[\text{IBr}_2]^+$

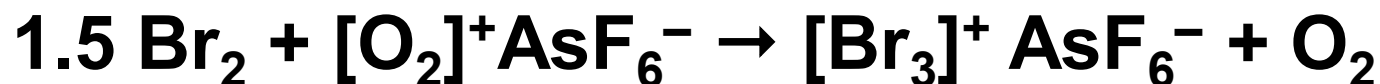
5-atomige: $[\text{Br}_5]^+$, $[\text{I}_5]^+$, $[\text{IF}_4]^+$, $[\text{ClF}_4]^+$

7-atomige: $[\text{BrF}_6]^+$, $[\text{IF}_6]^+$



π^*, π^* Dimer von zwei $[\text{I}_2]^{\bullet+}$

durch Oxidation



durch F⁻ Abstraktion mit einer starken Lewis-Säure:



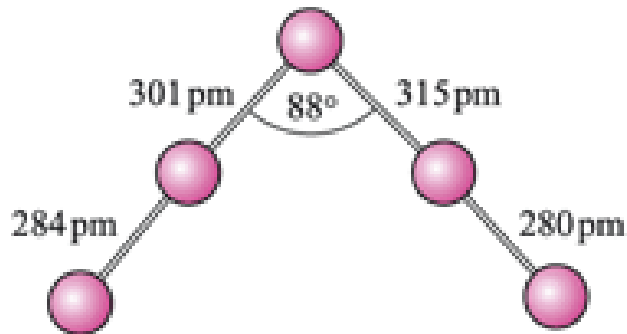
Anionische Halogen- und Interhalogenverbindungen

3-atomige: $[\text{Br}_3]^-$, $[\text{I}_3]^-$, $[\text{ICl}_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$

5-atomige: $[\text{ClF}_4]^-$, $[\text{BrF}_4]^-$, $[\text{I}_5]^-$,

7-atomige: $[\text{BrF}_6]^-$, $[\text{IF}_6]^-$, $[\text{I}_7]^-$

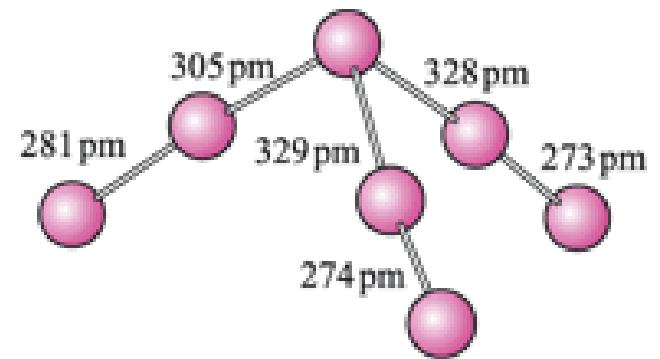
9-atomige: $[\text{IF}_8]^-$



$[\text{I}_5]^-$

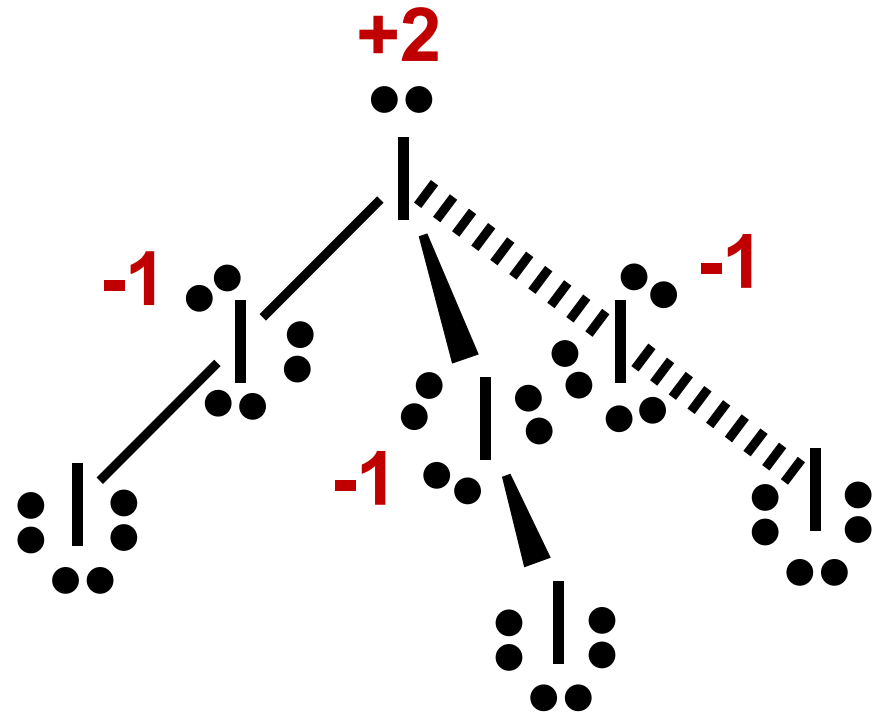
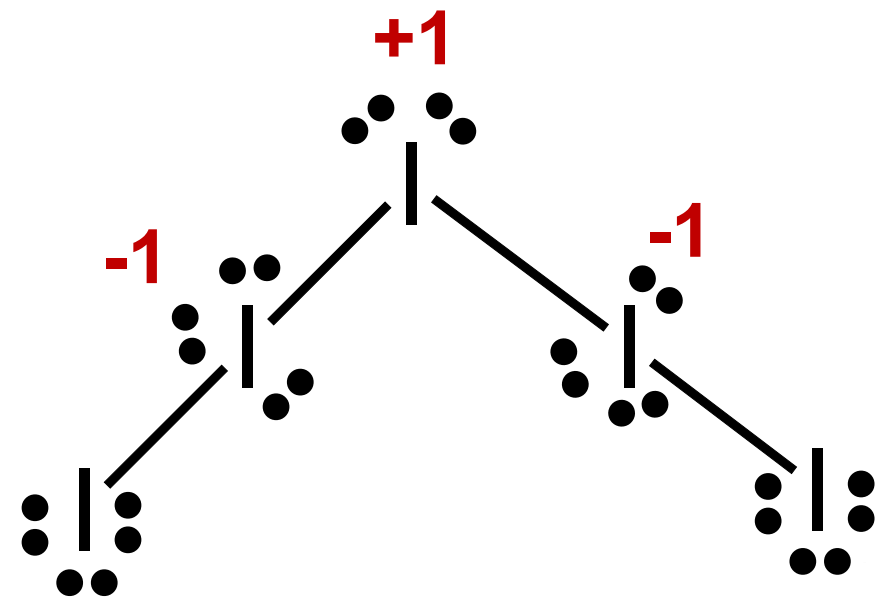


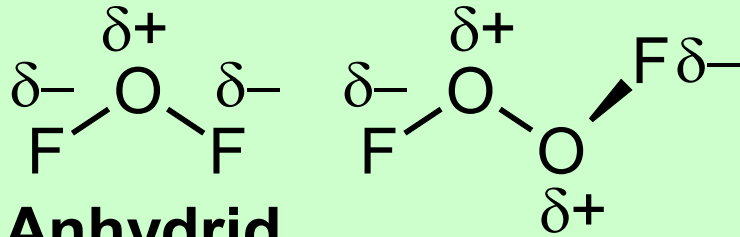
Polymere Pyranosen
(Stärke) bilden einen farbigen
Komplex mit $[\text{I}_5]^-$



$[\text{I}_7]^-$

Polyhalogenide und das VSEPR Modell

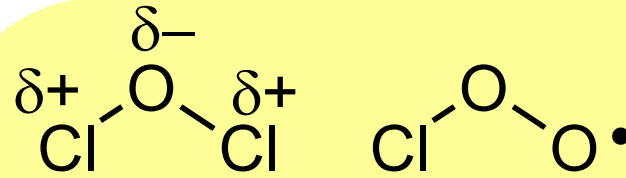




**Anhydrid
aus 2 HOF**

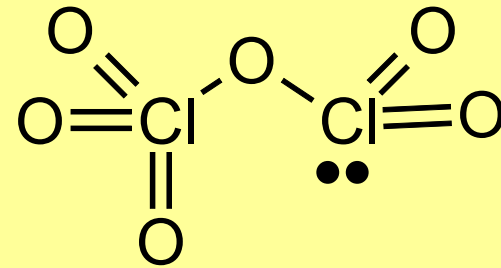
(Br_2O_3 , Br_2O_5)
instabil

- **Stark oxidierend**
- **Explosiv in Kontakt mit Kohlenwasserstoffen**

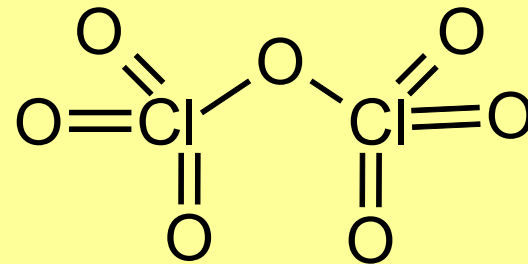


**Anhydrid
aus 2 HOCl**

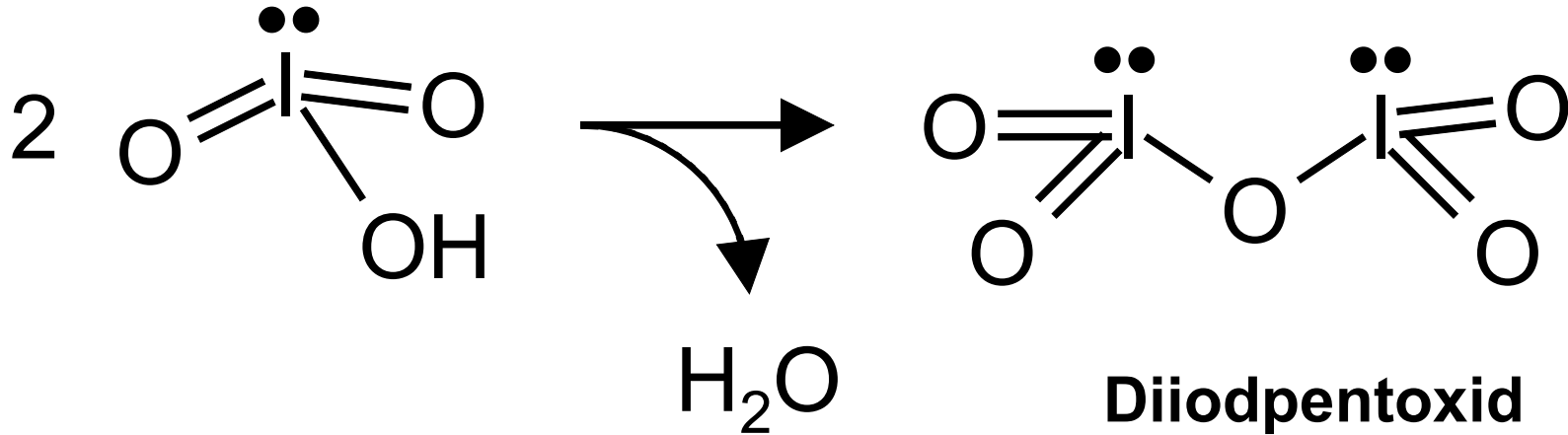
17 e



Anhydrid aus HClO_3 & HClO_4

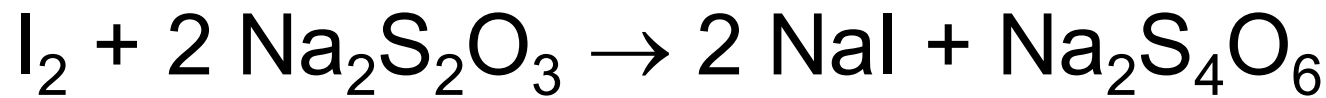
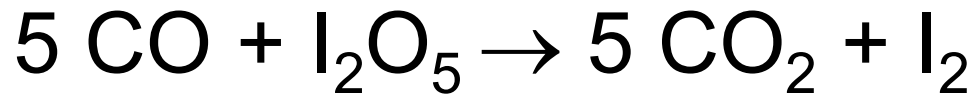


Anhydrid aus 2 HClO_4

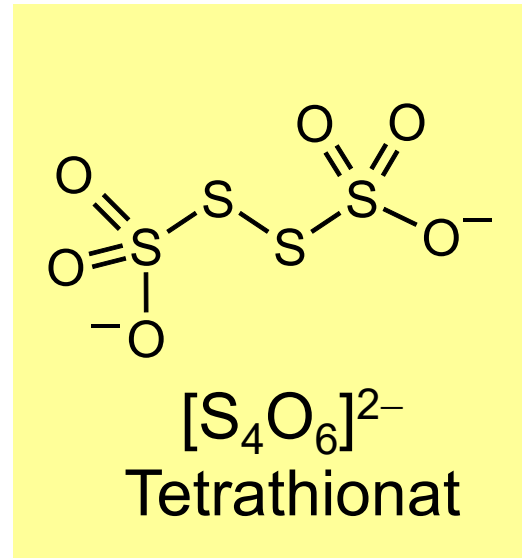


Diiodpentoxid
Farblose Kristalle,
Schmp. 275 °C

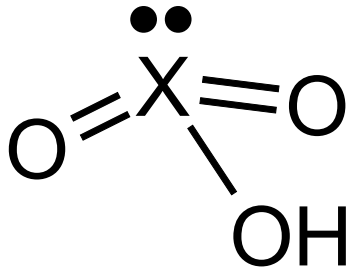
Quantitativer Nachweis von CO
 (Iodometrie)



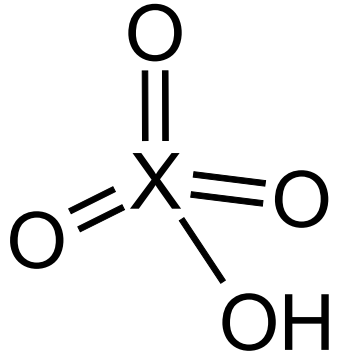
aus I_2 und I^- entsteht $[\text{I}_5]^-$, das mit Stärke
 einen blauen Einschlusskomplex bildet.
 Entfärbung am Endpunkt der Titration.



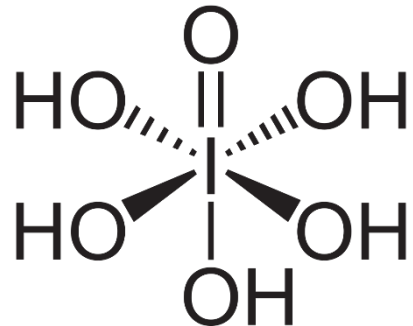
Hyposäuren: HOX (X = F – I) nur in H₂O stabil.



X = Cl, Br: Chlor- bzw. Bromsäure nur in H₂O stabil
 X = I: stabil, kristallin, Schmp. 110 °C (Zers).



X = Cl: Perchlorsäure, farblose Flüssigkeit
 X = Br: Perbromsäure, nur in H₂O stabil.



Periodsäure

Alle Oxosäuren der Halogene sind stark oxidierend
 (HXO_n → X₂ oder X⁻; E° ist positiv)
 [ClO₄]⁻ sind nur kinetisch stabil.

Explosionsgefahr!

[NH₄]⁺ [ClO₄]⁻ /Al Festkörperraketentreibstoff