

Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene

Elemente: Entdeckungsgeschichte, Vorkommen, (Häufigkeit), Darstellung, Gruppentendenzen, charge-transfer-Komplexe (Festkörperstruktur I_2), technische Produktion von F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , Chloralkalielektrolyse, Bedeutung der Elemente in Anwendungen, biolog. Bedeutung Iod

H-X-Verbindungen: Darstellung von HBr und HI, Stabilität HI, HCl als technisches Überschussprodukt (Deacon-Verfahren), Eigenschaften HF, H-Brückenbindung, HF_2^- -Ion (MO), Glasätzung, HCl/ H_2O als Azeotrop

Sauerstoff-Säuren und ihre Salze, Oxide: Aziditäten, Stabilitäten, Frost-Diagramm, Reaktivität Cl_2 in Laugen, Produktion $KClO_3$, Perchlorate (Darstellung, Produktion), Feststoffraketen, HClO und Dichlormonoxid, Chlordioxid (Produktion, Ladungsverteilung, Dimerisierung, Anwendung, Reaktionen), Chlorylfluorid, Chlorylperchlorat, Cl_2O_7 , Iodsäure, I_2O_5 , Periodsäure, Perbromat-Problem, Bromoxide

Element-Halogenide: Übergang ionisch/kovalent, Trends F_p , K_p von EF_n zu EI_n , Löslichkeiten, Darstellungsmethoden (erreichbare Oxidationsstufen, Unterschied HX zu X_2 als Reagenz), Entwässerungsproblematik, harte und weiche Fluorierungsmittel, Strukturtypen (EX_n , für $n = 1$ bis 6, 3D → Schicht → Molekül), Gittertypen CaF_2 und CdI_2

Interhalogen-Verbindungen: Darstellung, Stöchiometrien, Strukturen (VSEPR), BrF_3 als Lösungsmittel, Fluorierungsmittel (ClF_5), F^- -Ionen-Transfer, Anionen (mit CsF), Kationen (mit AsF_5)

Ozonschichtproblem: FCKW, Verhalten von Chlormonoxid ClO

Die folgenden Folien haben in der Vorlesung zur Veranschaulichung ausgewählter Fakten gedient, sie stellen keine umfassende Darstellung der betreffenden Themen dar.

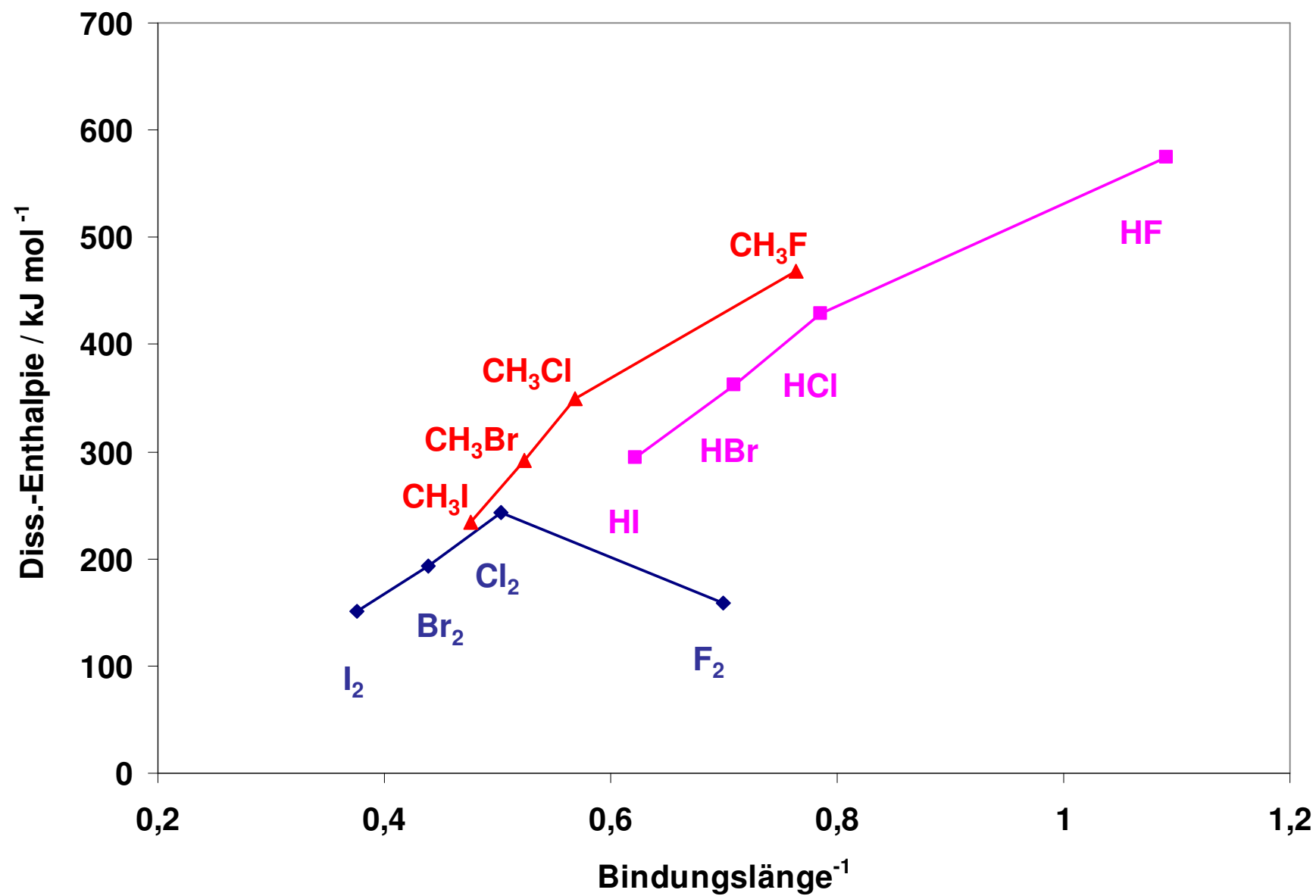
Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene

Tabelle 21.1 Übersicht über die Eigenschaften der Halogene

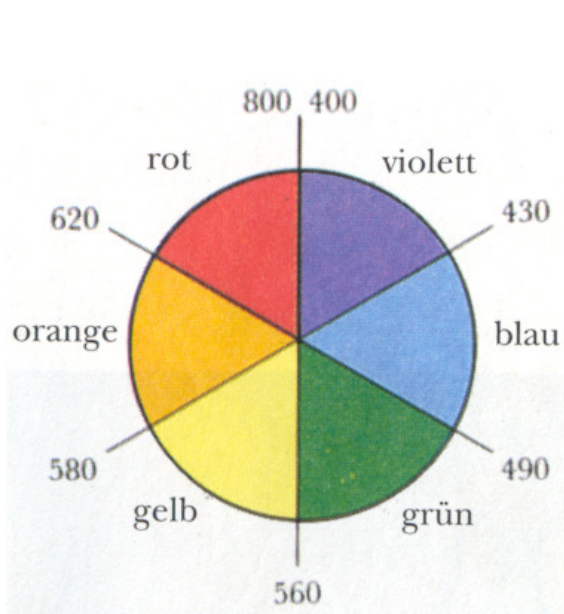
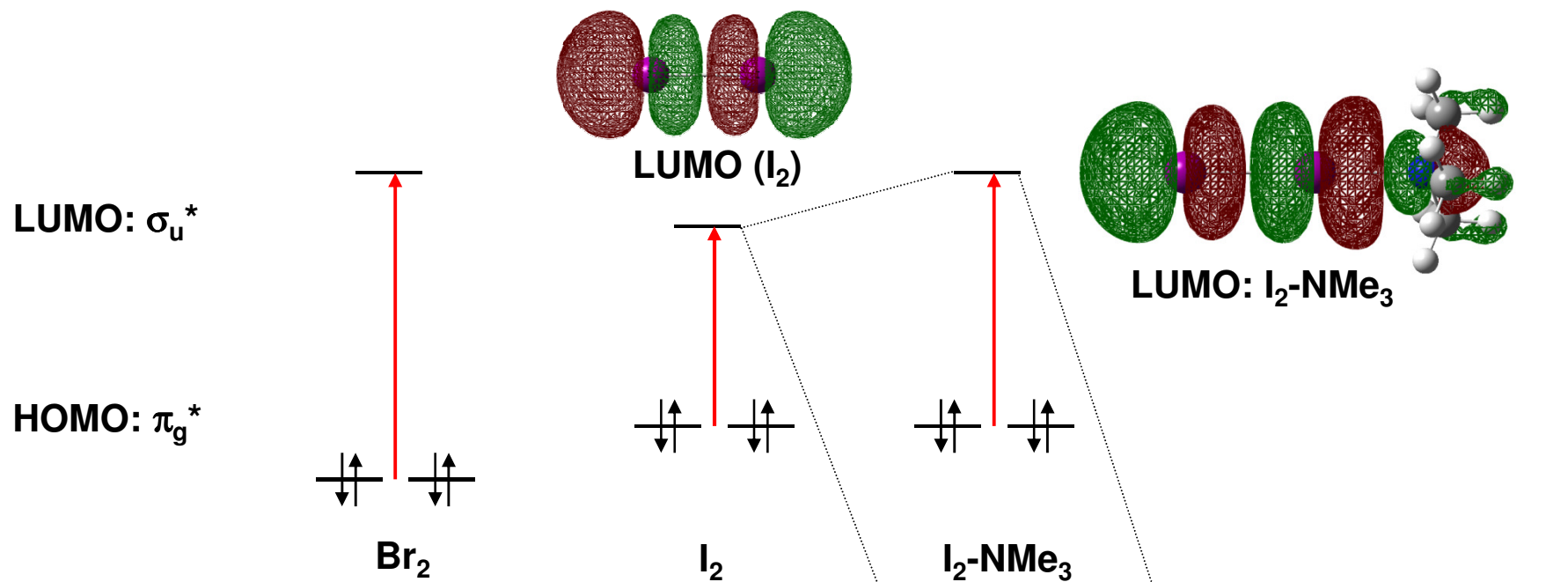
	Fluor (F ₂)	Chlor (Cl ₂)	Brom (Br ₂)	Iod (I ₂)
Farbe: kondensierte Phase	schwach gelb	gelbgrün	rotbraun	schwarz glänzend
Farbe: Gasphase	fast farblos	gelbgrün	rotbraun	violett
Schmelztemperatur (°C)	-220	-101	-7	114
Siedetemperatur (°C)	-188	-34	59	184
X/X-Bindungsenthalpie (kJ · mol ⁻¹)	159	243	193	151
X/X-Bindungslänge (pm)	143	199	228	266
van-der-Waals-Radius von X (pm)	≈150	≈180	≈190	≈200
Ionenradius von X ⁻ (bei KZ 6) (pm)	119	167	182	206
Ionisierungsenthalpie von X(g) (kJ · mol ⁻¹)	1687	1257	1146	1015
Elektronenaffinität von X(g) (kJ · mol ⁻¹)	-334	-355	-331	-301
Elektronegativität (nach Pauling)	4,0	3,2	3,0	2,7
E ⁰ (1/2X ₂ /X ⁻) (V)	2,85	1,36	1,09	0,62
Häufigkeit (Massenanteil an der Erdkruste)	0,054 %	0,013 % *	2,5 · 10 ⁻⁴ %	4,6 · 10 ⁻⁵ %

* Einschließlich der Meere: 0,19%

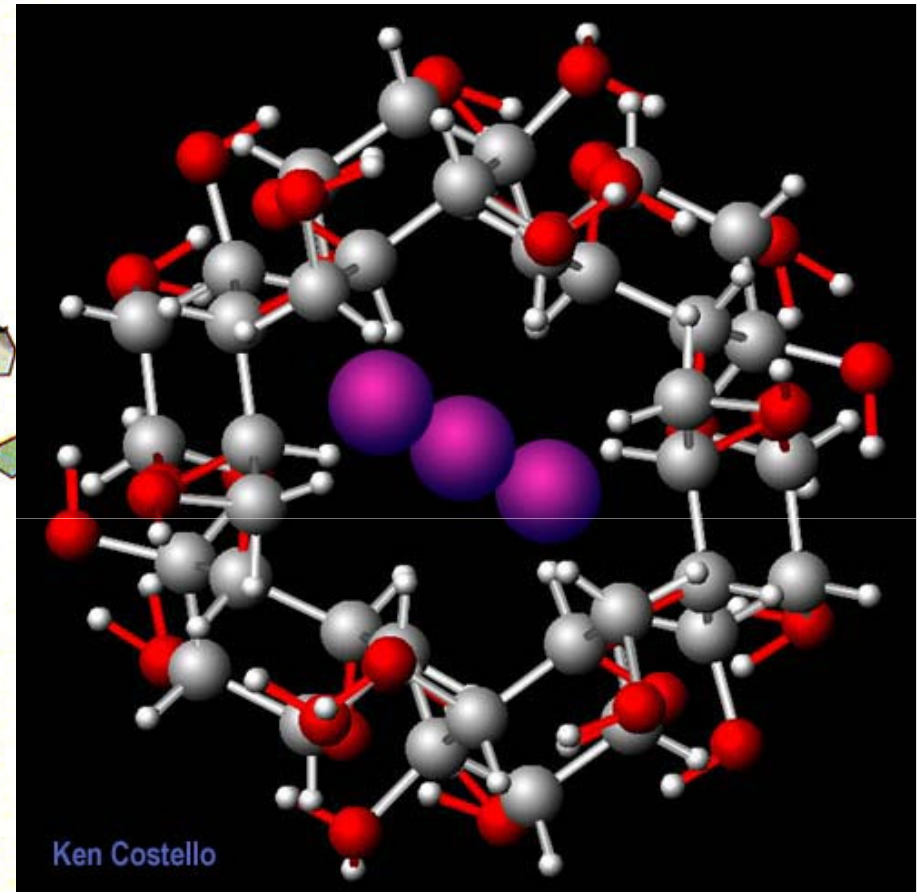
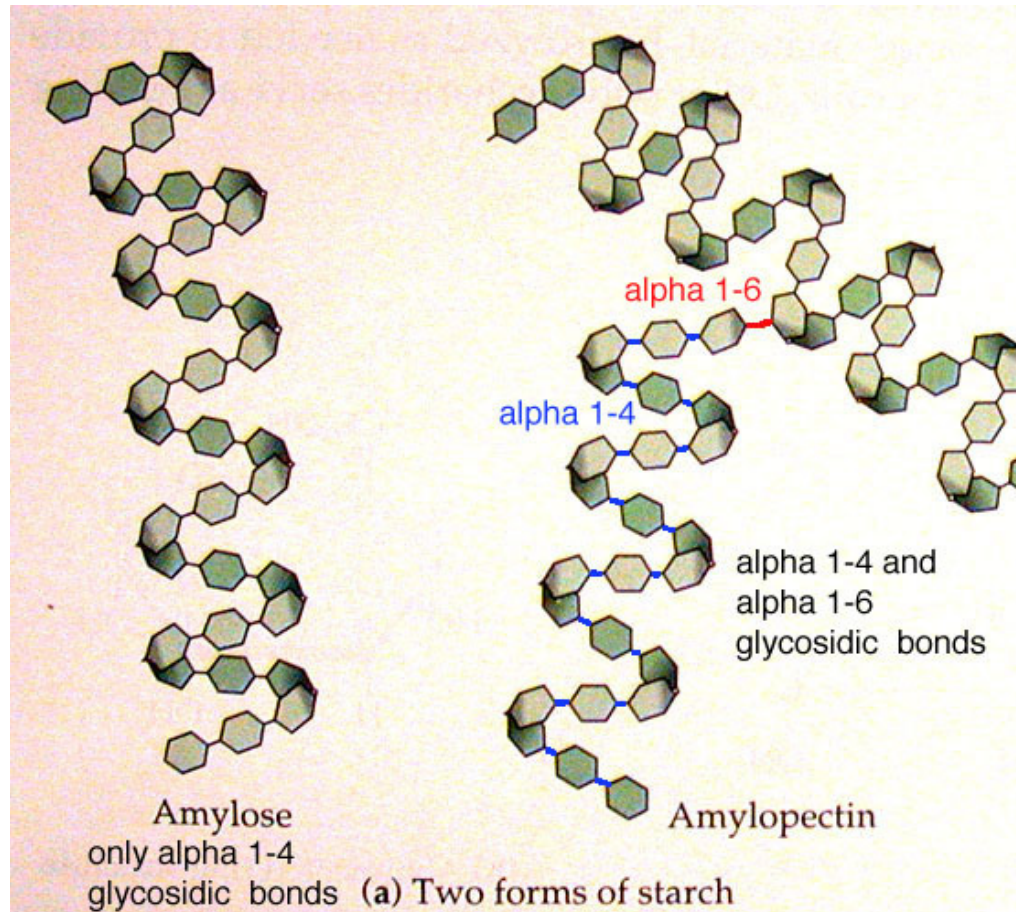
Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene



Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene



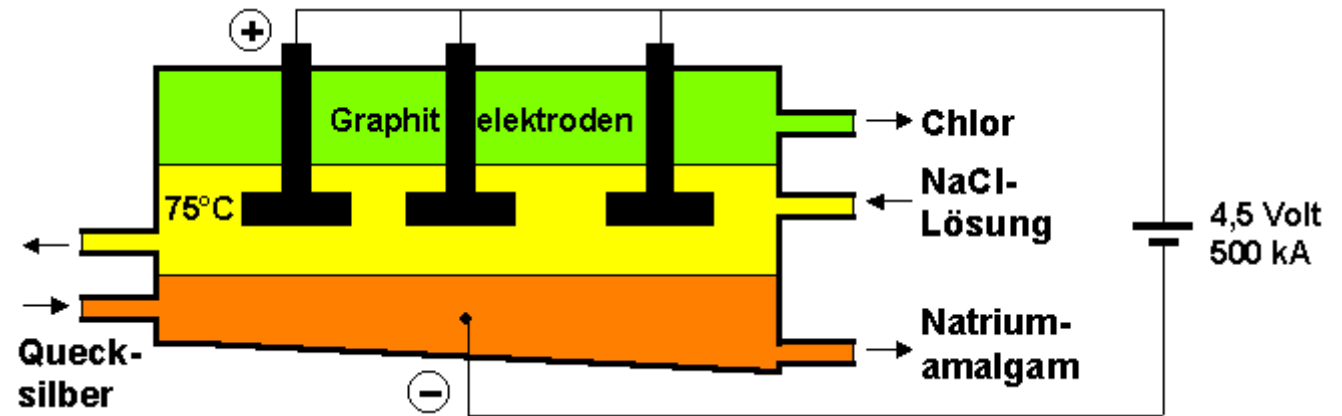
Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene



Iodstärkekomplex zum Iod-Nachweis: Iodid-Ionen notwendig

Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene

Amalgam-Verfahren



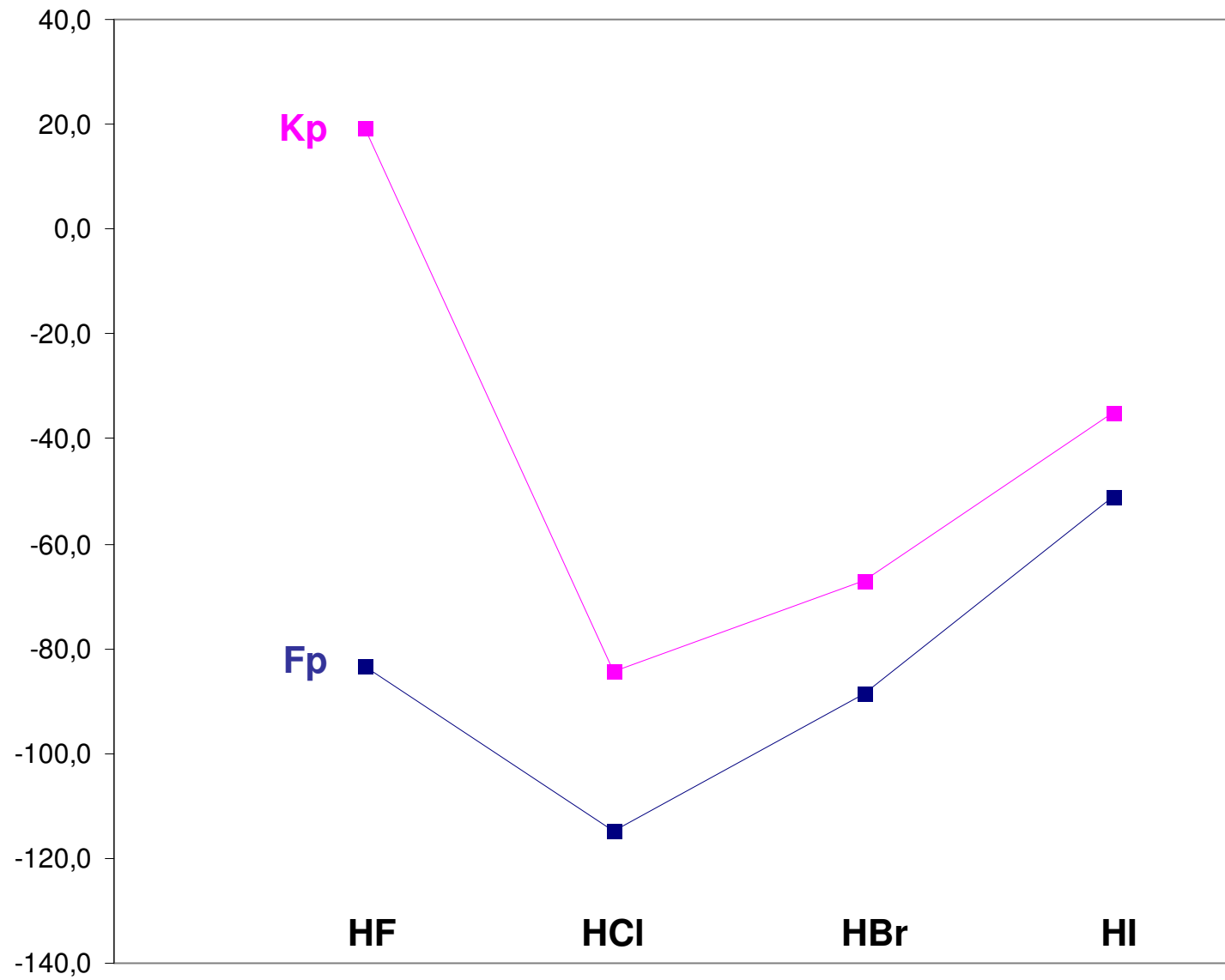
Trick:
keine H_2 -Entwicklung
am Quecksilber (Überspannung)
Abscheidung von metallischem Natrium
Amalgambildung: Lösung Na in Hg

Membran-Verfahren (BASF, 2004)

Membran: Nafion,
eklusiver Transport
von Na^+ -Ionen

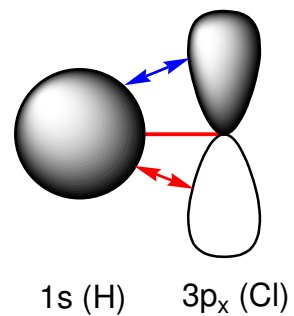
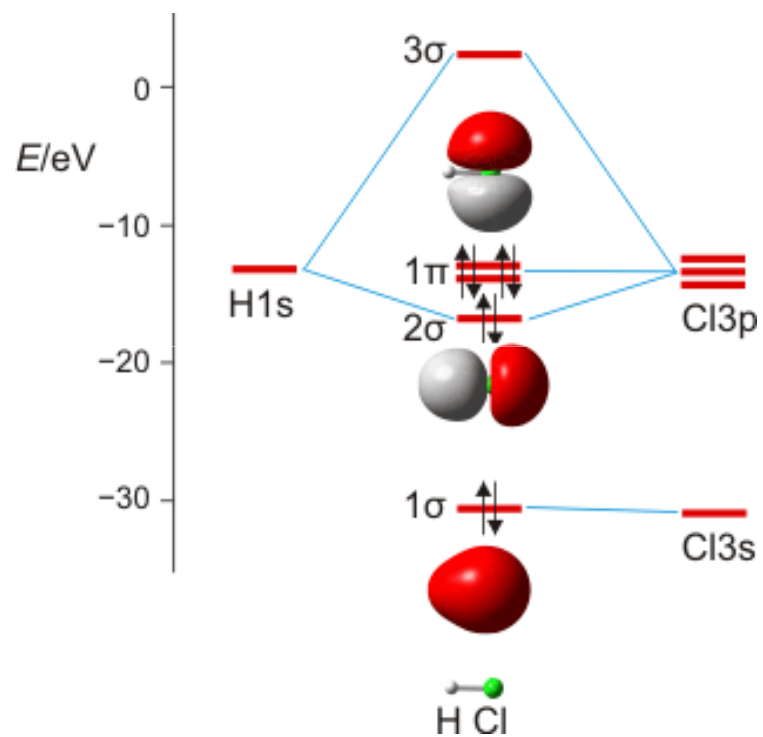


Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene



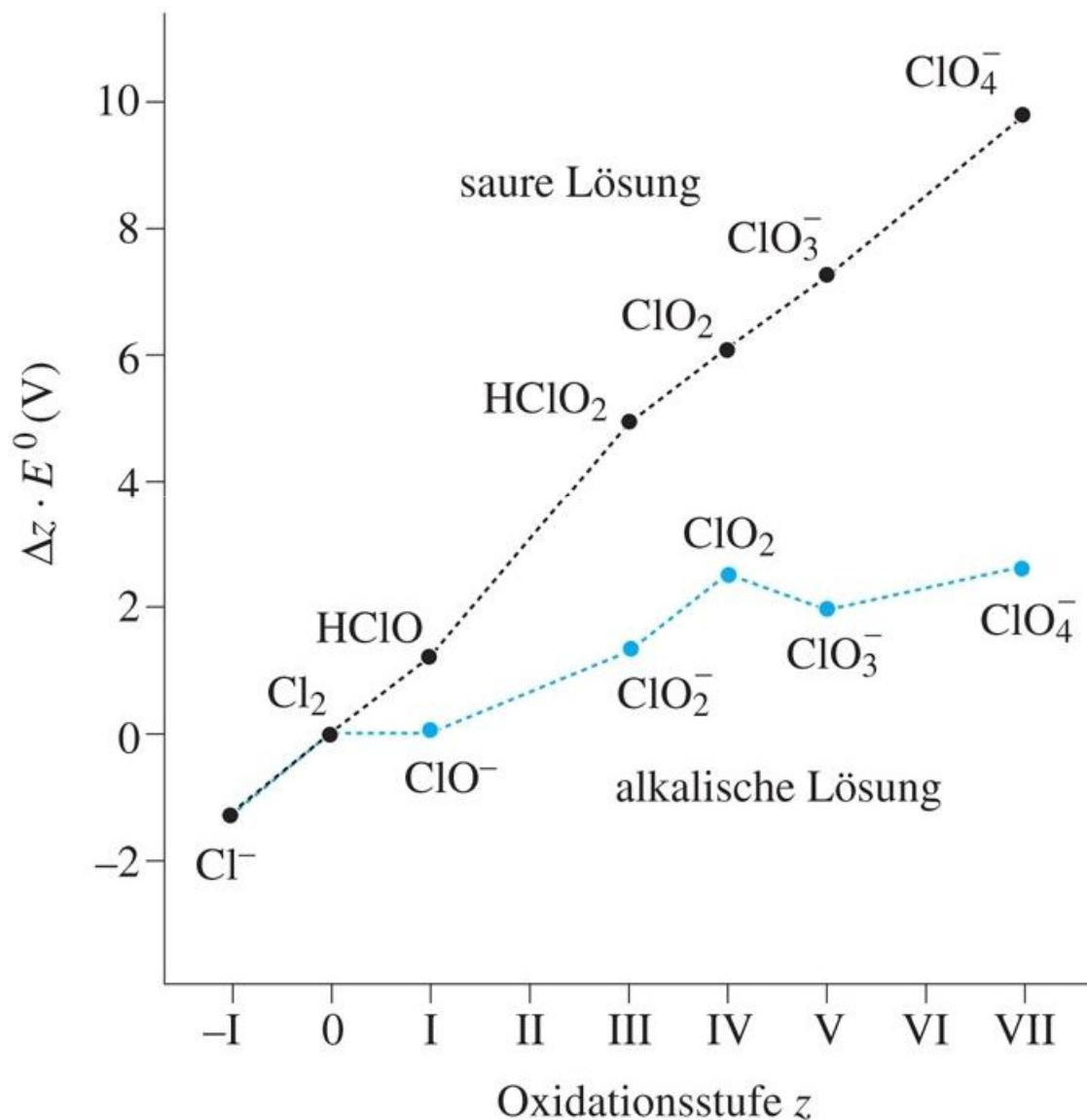
Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene

MO-Schema HCl



Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene

Frost-Diagramm für Chlor in saurer und alkalischer Lösung



Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene

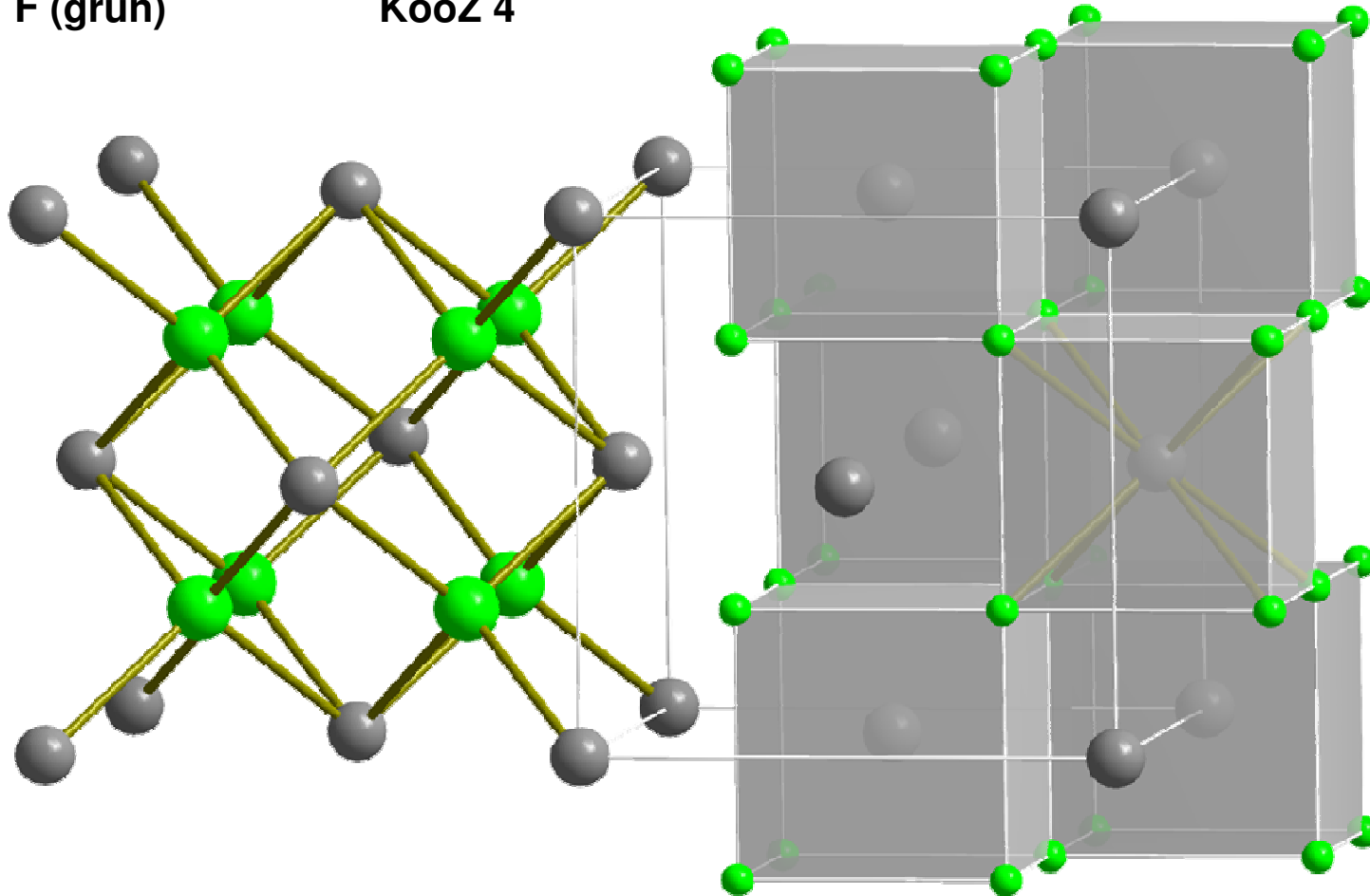
CaF₂-Struktur

Ca (grau)

F (grün)

KooZ 8

KooZ 4



Radien:

Ca²⁺: 0.99 Å

F⁻: 1.33 Å

Vorlesung Anorganische Chemie I: Halogene

CdI₂-Struktur

Cd (grau)

I (blau)

KooZ 6

KooZ 2

Radien:

Cd²⁺: 0.95 Å

I⁻: 2.20 Å

Spaltebene

