



Die Element-Halogen-Verbindungen der 2. Periode

André Peschel, WS 99/00

Gliederung

1	Allgemeine Eigenschaften der Halogene.....	3
2	Vorstellung einiger Verbindungen und ihrer Eigenschaften.....	3
2.1	Lithium (Li).....	3
2.2	Beryllium (Be).....	3
2.3	Bor (B).....	4
2.4	Kohlenstoff (C).....	4
2.5	Stickstoff (N).....	5
2.6	Sauerstoff (O).....	5
2.7	Fluor (F).....	6
3	Anwendungsbeispiele.....	6
3.1	Lithiumfluorid (LiF).....	6
3.2	Berylliumchlorid (BeCl ₂) und Bortrichlorid (BCl ₃).....	7
3.3	Bor-Verbindungen.....	7
3.4	Tetrachlormethan (CCl ₄) und Difluoroacetylen (C ₂ F ₂).....	7
3.5	Tetrafluorohydrazin (N ₂ F ₄).....	7
3.6	Chlordioxid (ClO ₂).....	7
3.7	Interhalogene.....	7
3.7.1	Chlortrifluorid (ClF ₃).....	7
3.7.2	Bromtrifluorid (BrF ₃).....	7
4	Versuch: Darstellung von Chlordioxid.....	8

Einstieg: Halogene und deren Verbindungen haben allgemein einen sehr schlechten Ruf bei der Bevölkerung. Dies liegt vor allem daran, dass für die Öffentlichkeit vorrangig negative Ereignisse mit der Chemie der Halogene verbunden sind. Man denke hierbei an die Fluorchlorkohlenwasserstoffe FCKW oder an das Auftauchen von Dioxinen (Dioxine entstehen bei der Verbrennung von chlorhaltigen Stoffen) in Tierfutter und Nahrungsmitteln. Die Fülle in der uns Halogen-Verbindungen in der Chemie und im Alltag begegnen und die derzeitige Unersetzlichkeit dieser Stoffe bleibt meist verborgen.

An dieser Stelle soll nun ein kleiner Ausschnitt aus dieser reichhaltigen Palette vorgestellt und unter bestimmten Gesichtspunkten betrachtet werden.

Von welchen Elementen sprechen wir überhaupt?

Die Elemente der zweiten Periode (Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Neon) reagieren fast alle mit den Halogenen, eine Ausnahme findet man hier nur bei dem Edelgas Neon. Von einer Edelgas-Chemie kann man eigentlich erst bei Xenon und Radon sprechen. Entsprechend findet sich auch bei den Halogenen eine Ausnahme. Streng genommen zählen hierzu: Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat. Da jedoch sämtliche Isotope des Astats dem radioaktiven Zerfall unterliegen und das stabilste Isotop eine Halbwertszeit von nur 8,3 Stunden besitzt, spielt die Chemie des Astats keine Rolle.

Obwohl in an dieser Stelle nur ein Bruchteil der möglichen Halogen-Verbindungen betrachtet werden soll, lassen sich hier schon einige Verbindungen finden:

Element Halogenverbindungen der 2. Periode	
LiF, LiCl, LiBr, LiI, BeF ₂ , BeCl ₂ , BeBr ₂ , BeI ₂ ,	
BF ₃ , BCl ₃ , BBr ₃ , Bi ₃ , B ₂ F ₄ , B ₂ Cl ₄ , B ₂ Br ₄ , B ₂ I ₄ ,	
(BF) _n , (BCl) _n , (BBr) _n , (BI) _n , CF ₄ , CCl ₄ , CBr ₄ ,	
CI ₄ , C ₂ F ₆ , C ₂ Cl ₆ , C ₂ Br ₄ , C ₂ I ₄ , C ₂ F ₄ , C ₂ Cl ₄ ,	
C ₂ Br ₄ , C ₂ I ₄ , NF ₃ , NCl ₃ , NBr ₃ , NI ₃ , N ₂ F ₄ ,	
N ₂ Cl ₄ , N ₂ F ₂ , N ₂ Cl ₂ , N ₃ F, N ₃ Cl, N ₃ Br, N ₃ I,	
OF ₂ , O ₂ F ₂ , O ₄ F ₂ , OF ₂ , O ₂ F ₂ , O ₄ F ₂ , Br ₂ O,	
(BRO), Br ₂ O ₂ , Br ₂ O ₃ , (IO) I ₂ O ₄ , (IO ₂), IO ₃ ,	
I ₂ O ₅ , (IO ₃), I ₂ O ₆ , I ₂ O ₇ , FF, ClF, BrF, IF,	
CF ₃ , BrF ₃ , IF ₃ , ClF ₃ , BrF ₅ , IF ₅ , IF ₇	

Das sieht zwar auf den ersten Blick sehr unübersichtlich aus, lässt sich aber leicht in ein logisches System bringen.

Übersicht über die Element-Halogenverbindungen der 2. Periode

Zunehmende Elektronegativität der Elemente								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Ox.Zahl
			CX ₄					+4
		BX ₃	C ₂ X ₆	NX ₃				+3
	BeX ₂	B ₂ X ₄	C ₂ X ₄	N ₂ X ₄	OF ₂			+2
Li ⁺ X ⁻		(BX) _n	C ₂ X ₂	N ₂ X ₂	O ₂ F ₂			+1
				N ₃ X				+1/3
					O ₄ F ₂			+1/2
						FF		±0
						XF		-1
						XF ₃		
						XF ₅		
						IF ₇		
		n= 4,7,8,9, 10,11,12			X ₂ O			-2
					X ₂ O ₃			
					XO ₂			
					X ₂ O ₄			
					X ₂ O ₆			
					X ₂ O ₇			

X= F, Cl, Br, I

X= F, Cl

X= Cl, Br, I

Der Beitrag stellt heraus, welche Eigenschaften die Halogene selbst mit in die Verbindung einbringen.

1 Allgemeine Eigenschaften der Halogene

- Elektronen-Konfiguration $s^2 p^5$, ab Br d^{10}
- hohe Elektro-Negativität; diese nimmt von Iod zum Fluor zu; Fluor ist das Element mit der höchsten Elektro-Negativität überhaupt
- Anlagerung eines Elektrons ist ein stark exothermer Prozess
- Halogene sind starke Oxidationsmittel

2 Vorstellung einiger Verbindungen und ihrer Eigenschaften

An dieser Stelle sollen nun einige allgemeine Eigenschaften der Element-Halogen-Verbindungen der zweiten Periode dargestellt werden. Es werden Strukturen typischer Vertreter gezeigt, bzw. Auffälligkeiten hervorgehoben.

2.1 Lithium (Li)

Alle Halogene bilden mit Lithium leicht lösliche Salze. Diese sind farblos und hochschmelzend. Die Festigkeit der Bindung, die Schmelz- und Siedepunkte und die Gitter-Energien nehmen mit steigender Elektro-Negativität von Iod zu Fluor zu. Lithium-Halogen-Verbindungen sind als Verbindungen zwischen einem Metall und Nichtmetall typische Beispiele für Salze. Sie bilden Kristalle in der NaCl-Struktur (AB-Struktur, KZ 6/6, oktaedrisch).

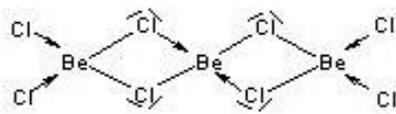
2.2 Beryllium (Be)

Eigentlich sollte man bei Beryllium-Verbindungen (Verbindung zwischen einem Erdalkalimetall und einem Halogen) eine große Übereinstimmung mit den Lithium-Verbindungen (Verbindung zwischen einem Alkalimetall und einem Halogen) erwarten. Die hohe Ionisierungsenergie des Berylliums verhindert jedoch die Bildung von Ionen und somit auch die Bildung einer Ionen-Bindung. Lediglich bei Fluor-Verbindungen (höherer Unterschied der Elektro-Negativitäten) findet man Kristall-Bildung (strukturell verwandt mit SiO_2 , erstarrt glasartig, bildet kristalline Strukturen).

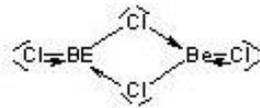
Die Edelgas-Konfiguration wird in Beryllium-Verbindungen durch die Bildung von Polymeren erreicht (Beryllium fungiert hierbei als Lewis-Säure, das Halogen als Lewis-Base). In diesen Ketten ist das Beryllium 4-fach koordiniert. Bei höheren Temperaturen löst sich die polymere Ketten-Struktur im gasförmigen Zustand auf. Es entstehen Dimere (20% bei 560°C) und schließlich Monomere (750°C).

Wie man der tabellarischen Übersicht entnehmen kann, existieren keine Verbindungen in denen Beryllium mit der Oxidationszahl +1 vorkommt; sie sind instabil und disproportionieren daher in Beryllium und BeX_2 .

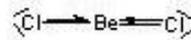
Berylliumverbindungen



BeCl₂, vierfach koordinierte Schichtstruktur



BeCl₂, Dimer (20%, bei 560°C)



BeCl₂, Monomer (750°C)

Abb. 1: Struktur-Beispiele Beryllium-Verbindungen

2.3 Bor (B)

Auch Bor bevorzugt eine 4-fache Koordination, wie wir sie bei den Beryllium-Verbindungen kennen gelernt haben, sie wird hier allerdings durch die Ausbildung von p-Bindungen und Bor-Bor-Bindungen erreicht (Lewis Säure-Base Prinzip, vergleiche Beryllium-Verbindungen).

Es existiert außerdem eine große Vielfalt von (BX)_n-Verbindungen, die in ihrer Struktur den Käfig-Strukturen der Bor-Wasserstoffverbindungen ähneln.

Borverbindungen



B ₄ X ₄	Tetraeder
B ₇ X ₇	Pentagonale Bipyramide
B ₈ X ₈	Dodekaeder
B ₉ X ₉	Dreifachüberkapptes Prisma
B ₁₀ X ₁₀	Zweifachüberkapptes Antiprisma
B ₁₁ X ₁₁	Oktadekaeder
B ₁₂ X ₁₂	Ikosaeeder

Abb. 2: Struktur-Beispiele Bor-Verbindungen

2.4 Kohlenstoff (C)

Die Chemie des Kohlenstoffs ist zum Großteil dem Teil-Gebiet der organischen Chemie zuzuordnen. Dem entsprechend sind auch die meisten Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen in der organischen Chemie zu finden. Hier kommen sie nun u. a. wegen der sehr stabilen C-Halogen-Bindung als Lösemittel (Bsp. CCl₄, CF₄) zum Einsatz kommen oder als halogenierte Kohlenwasserstoffe, wo sie die Grundlage für in der Industrie verwendete Materialien (Bsp. Teflon, FCKWs) darstellen. Für die Strukturen der Kohlenstoff-Halogen Verbindungen lassen sich Entsprechungen bei den Kohlenwasserstoffen finden. Ein Beispiel hierfür wäre das Methan.

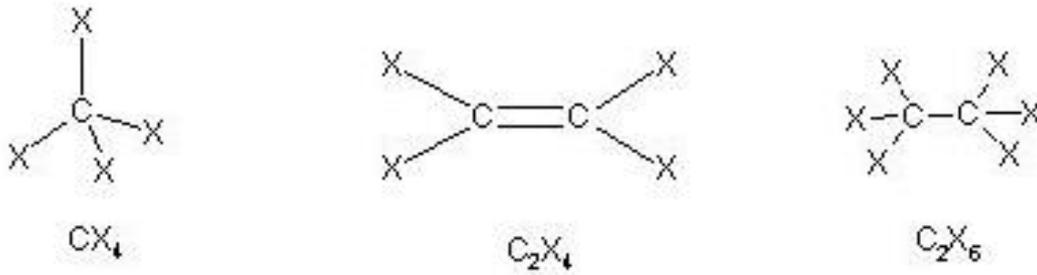


Abb. 3: Struktur-Beispiele für Kohlenstoff-Verbindungen

2.5 Stickstoff (N)

Die beim Kohlenstoff gefundene Entsprechung der Strukturen von Wasserstoff- und Halogen-Verbindungen findet man auch bei den Stickstoff-Verbindungen. In der Chemie finden sie nur gelegentlich als Fluorierungsmittel Verwendung.

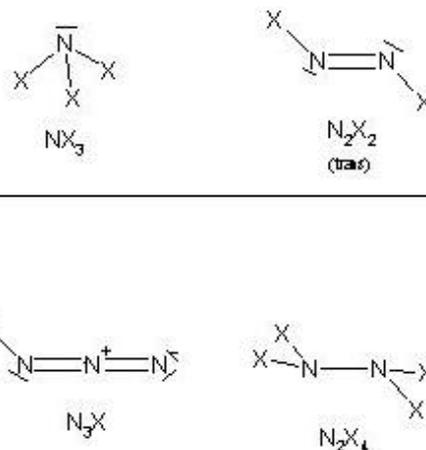


Abb. 4: Struktur-Beispiele für Stickstoff-Verbindungen

2.6 Sauerstoff (O)

Man teilt die Halogen-Sauerstoffverbindungen in Sauerstoff-Fluoride und Halogenoxide ein, da Sauerstoff elektronegativer als Cl, Br und I ist. Die Verbindungen sind alle endotherm und zerfallen beim Erwärmen teilweise explosionsartig. Sie sind sehr reaktiv und werden wegen ihrer hohen Oxidationsfähigkeit oft in der Chemie und im Alltag eingesetzt (siehe später bei Anwendungen). Die Strukturen der Sauerstoff-Halogen Verbindungen sind teilweise (Cl_2O_3 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , ClO_4) noch nicht restlos geklärt. Bei den einfacher gebauten Sauerstoff-Fluoriden findet man die Formen der entsprechenden Wasserstoff-Verbindungen wieder (Wasser, Wasserstoffperoxid).

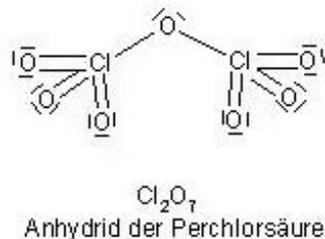


Abb. 5: Struktur-Beispiele für Sauerstoff-Verbindungen

2.7 Fluor (F)

Fluor bildet mit den übrigen Halogenen sogenannte Interhalogen-Verbindungen. Die Oxidationszahlen der übrigen Halogene (Cl, Br, I) in diesen Verbindungen reichen von +1 bis +7. Interhalogen-Verbindungen finden als Fluorierungsmittel in der Chemie Verwendung. Die Struktur der Interhalogen-Verbindungen findet man oft in den Lehrbüchern als Parade-Beispiel für das Valence-Shell-Electron-Pair-Repulsion-Modell (VSEPR). Die Grundlage dieses Modells ist die Annahme, dass sich die Elektronen-Paare der Valenzschale an der Verbindung beteiligter Atome abstoßen und so anordnen, dass der Abstand maximal wird. Auf diese Weise ergeben sich streng geometrische Formen der Moleküle.

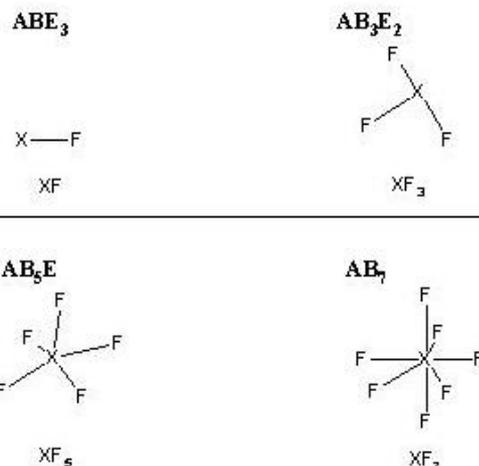


Abb. 6: Struktur-Beispiele für Interhalogen-Verbindungen

3 Anwendungsbeispiele

Neben der grauen Theorie möchte ich zum Schluss noch ein paar Beispiele für Anwendungen der Element-Halogen-Verbindungen der Elemente der ersten Periode in Chemie und Alltag vorstellen.

3.1 Lithiumfluorid (LiF)

Da Lithiumfluorid große Einkristalle (bis 7 cm) ausbildet und diese für IR-Strahlung besonders durchlässig sind, werden solche Kristalle als Prismen in IR-Messgeräten eingesetzt.

3.2 Berylliumchlorid (BeCl₂) und Bortrichlorid (BCl₃)

Die hohe Bereitschaft von Beryllium- und Bor-Verbindungen als Elektronenpaar-Akzeptoren (und damit als Lewis-Säure) zu fungieren, macht diese Verbindungen besonders für die organische Chemie nützlich. Hier werden sie als Katalysatoren eingesetzt. Ein Beispiel hierfür wäre der Einsatz von Bortrifluorid (BF₃) in Friedel-Crafts-Alkylierungen und Acetylierungen.

3.3 Bor-Verbindungen

Auch Bor-Halogen-Verbindungen sind gute Lewis-Säuren und finden daher in dem gleichen Anwendungsgebiet wie die obengenannten Beryllium-Halogen-Verbindungen in Friedel-Crafts-Reaktionen.

3.4 Tetrachlormethan (CCl₄) und Difluoroacetylen (C₂F₂)

Tetrachlormethan ist die Ausgangsverbindung für die Herstellung von Fluor-Chlor-Kohlen-Wasserstoffe (z. B. CCl₃F oder CCl₂F₂), diese werden aber auf Grund ihrer schädlichen Wirkung auf die Ozon-Schicht in ihrer Funktion als Treib- oder Kühl-Mittel durch andere Substanzen ersetzt. Tetrachlormethan findet aber weiterhin als Lösemittel Verwendung. Difluoroacetylen dient als Grund-Substanz für die Herstellung von wasser- und schmutzabweisende Substanzen. Besonders bekannt ist das C₂F₄-Polymer Teflon (C₂F₄)_n.

3.5 Tetrafluorohydrazin (N₂F₄)

Tetrafluorohydrazin hat sich als sehr reaktives Fluorierungsmittel erwiesen. Die gute Umsetzung beruht auf dem Zerfall von N₂F₄ in zwei reaktive NF₂-Radikale.

3.6 Chlordioxid (ClO₂)

Chlordioxid findet als ein gutes Oxidationsmittel in der Chemie und Industrie Anwendung. So kommt es zum Beispiel beim Bleichen (Mehl, Zellulose) oder der Desinfektion (Trinkwasser) zum Einsatz.

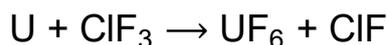
Seine Herstellung und die allgemeine thermodynamische Instabilität der Halogenoxide kann man in einem einfachen Versuch vorführen.

3.7 Interhalogene

Neben ihrem Einsatz als Fluorierungs- und Oxidationsmittel kommen bestimmte Interhalogene auch in ganz anderen Bereichen zum Einsatz.

3.7.1 Chlortrifluorid (ClF₃)

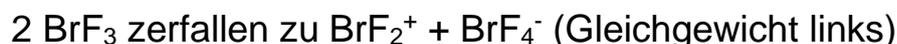
Chlortrifluorid zum Beispiel wird bei der Wiederaufarbeitung von Kern-Brennstoffen, genauer gesagt, zur Abtrennung von Uran verwendet. Die Reaktion folgt dieser Gleichung:



Das flüchtige UF₆ wird absublimiert.

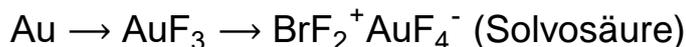
3.7.2 Bromtrifluorid (BrF₃)

Bromtrifluorid wird als Lösemittel in einem Temperatur-Bereich von 8,8 bis 125,8°C genutzt. Es gibt hier, ähnlich wie beim Wasser ein Dissoziationsgleichgewicht:



In diesem Lösemittel sind Säure-Base- und Redox-Reaktionen möglich.

Stoffe, die zur Erhöhung von $[\text{BrF}_2^+]$ führen sind Solvosäuren, Stoffe, die $[\text{BrF}_4^-]$ erhöhen Solvobasen, analog dem System Wasser (H_3O^+ und OH^-). Interessant wird dieses Lösemittel, da es sogar Edelmetalle auflösen kann:



4 Versuch: Darstellung von Chlordioxid

Material:

- Stativ, Muffe, Klammer
- Waage
- Reagenzgläser
- Porzellanschale

Chemikalien:

- **Kaliumchlorat**

CAS-Nr.: 3811-04-9



Gefahr

H271, H302, H332, H411

P210, P221, P273

- **Oxalsäure**

CAS-Nr.: 144-62-7



Gefahr

H302, H312, H318

P280, P305+P351+P338

- **Methanol**

CAS-Nr.: 67-56-1



Gefahr

H225, H301, H311, H331, H370

P210, P233, P280, P302+P352,

P304+P340, P308+P310, P403+P235

- **Schwefelsäure (konz.)**

w= 96%

CAS-Nr.: 7664-93-9



Gefahr

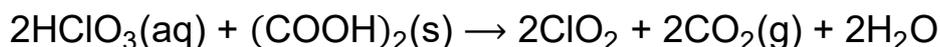
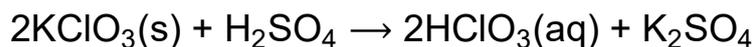
H290, H314

P280, P301+P330+P331,

P305+P351+P338, P308+P310

Vorsichtsmaßnahmen: Schutz-Mantel und –Brille. Der Versuch selbst sollte in einem Abzug mit entsprechender Schutz-Verglasung durchgeführt werden.

Durchführung: 1 g fein pulverisierte Oxalsäure und 0,25 g Kaliumchlorat werden vorsichtig vermischt und in ein schräg eingespanntes Reagenzglas gegeben. Dazu lässt man 1 - 2 mL konz. Schwefelsäure aus einem Reagenzglas oder einer Pipette zufließen. Hier kann es zu einer heftigen Reaktion kommen (zurück treten). Man kann beobachten, wie im Reagenzglas ein orange-gelbes Gas (ClO_2) aufsteigt. Da bei der Umsetzung Wasser entsteht, erwärmt sich das Reaktionsgemisch bei der Verdünnung der konz. Schwefelsäure durch das Reaktionswasser. Diese Wärme kann ausreichen, um die Disproportionierung von ClO_2 auszulösen. **VORSICHT:** dies kann explosionsartig erfolgen(!), was den Beweis für die Instabilität der Halogen-Oxide liefert. Sollte das Gemisch nicht von allein reagieren, so kann das ClO_2 durch erwärmen des Reagenzglases mit dem Brenner zur Reaktion gebracht werden (Explosion).



Zusammenfassung: fehlt.

Abschluss: *fehlt.*

Quellen:

1. E. Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter Verlag Berlin New York, 1990
2. A.F.Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag Berlin New York, 1995
3. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1990