

Chloroxide

Cl₂O: gelbrotes Gas, explodiert beim Erhitzen oder durch Funken

in H₂O gut löslich (140g/100ml):



Darstellung im Labor:



Technische Darstellung:

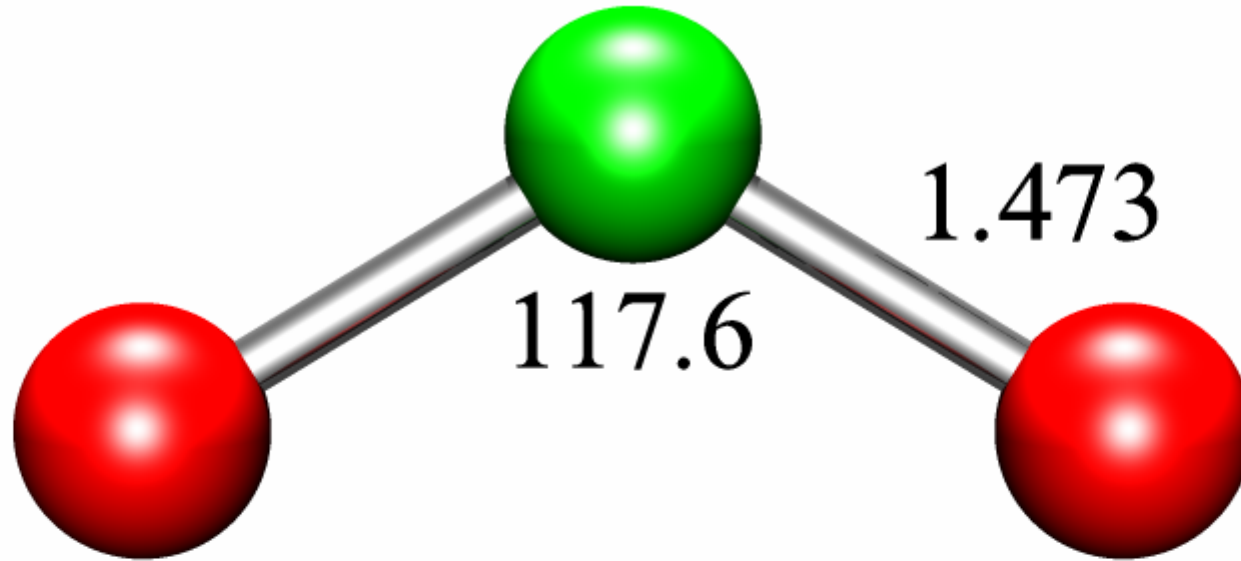


Verwendung:

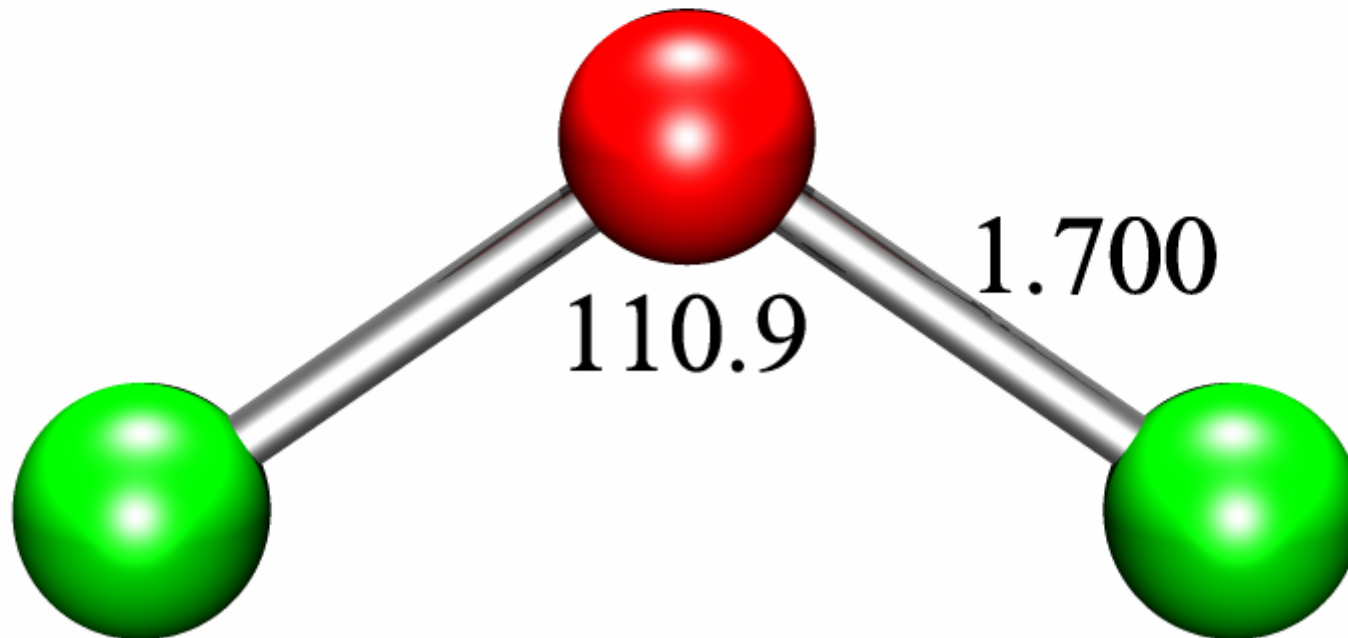
als Oxidationsmittel zum Bleichen von Holzmelasse
zur Wasseraufbereitung

Großteil zur Darstellung von Hypochloriten, besonders
von Ca(OCl)₂

C102



C120



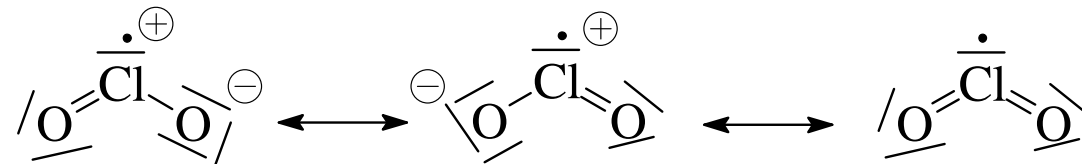
ClO₂: wichtigstes Chloroxid

gelbes Gas; Flüssigkeit und Festkörper dunkelrot

Fl. explodiert oberhalb von -40°C, trotzdem >100.000t/Jahr in USA

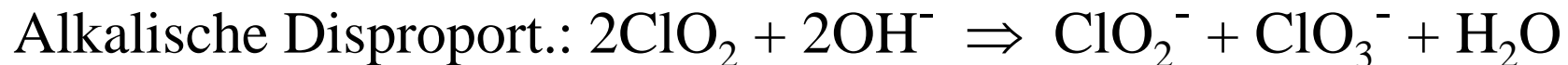
paramagnetisch: ungerade e⁻-Anzahl (19; isoelektronisch mit O₃⁻)

zeigt trotzdem bei RT - wie NO - keine Dimerisierungsneigung:



Cl—O 1.473Å (vgl. 1.700Å in Cl₂O oder 1.405Å in Cl₂O₇)

bei T < -150°C: fest, dimer, diamagnetisch



Verwendung: Oxidative Desinfektion und Reinigung von
Trinkwasser, Bleichung von Papier

Cl_2O_3 : explodiert auch unterhalb 0°C

Cl_2O_4 : gemischtvalente Verbindung (s. I_2O_4)

Cl_2O_6 : nicht sehr stabil: $\text{Cl}_2\text{O}_6 \Rightarrow \text{ClO}_2 + \text{O}_2$

paramagnetisches $\cdot\text{ClO}_3$ (g) \Leftrightarrow diamagnetisches Cl_2O_6 (s)

festes Cl_2O_6 : nicht $\text{O}_3\text{Cl}-\text{ClO}_3$, sondern $[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$

Darstellung: $2\text{ClO}_2 + 2\text{O}_3 \Rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$

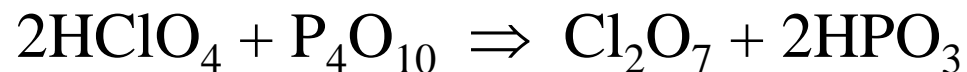
Hydrolyse: $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HClO}_4$

Cl_2O_7 : beständigstes Chloroxid; farblose ölige Flüssigkeit (K_p 81°C)

destillierbar (bei -35°C , 1mbar), aber stoßempfindlich (!)

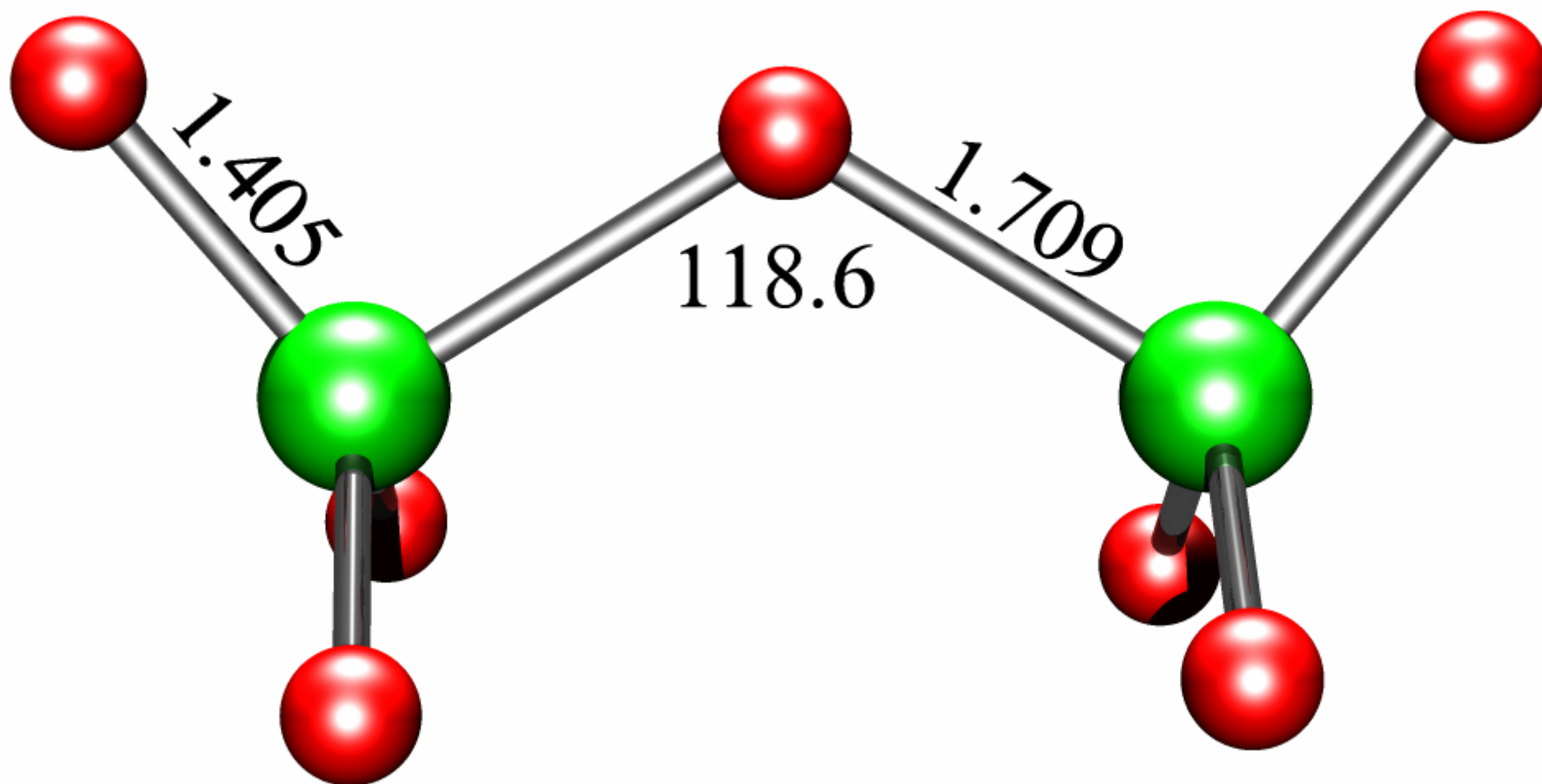
thermischer Zerfall (explosionsartig): $\text{Cl}_2\text{O}_7 \Rightarrow \text{ClO}_3 + \text{ClO}_4$

als Anhydrid von HClO_4 darstellbar:



(abdestillieren von der polymeren Metaphosphorsäure)

C1207



Bromoxide

weniger zahlreich, weniger gut untersucht, keine Bedeutung
bekannt: Br_2O , Br_2O_3 , BrO_2 , Br_2O_5

Iodoxide

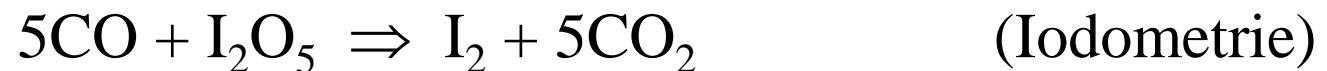
I_2O_5 : Anhydrid von HIO_3 : wichtigstes Iodoxid

Darstellung durch thermisches Entwässern:



oxidiert CO bei 20°C rasch und vollständig:

[CO]-Bestimmung in Luft oder Gasmischungen:

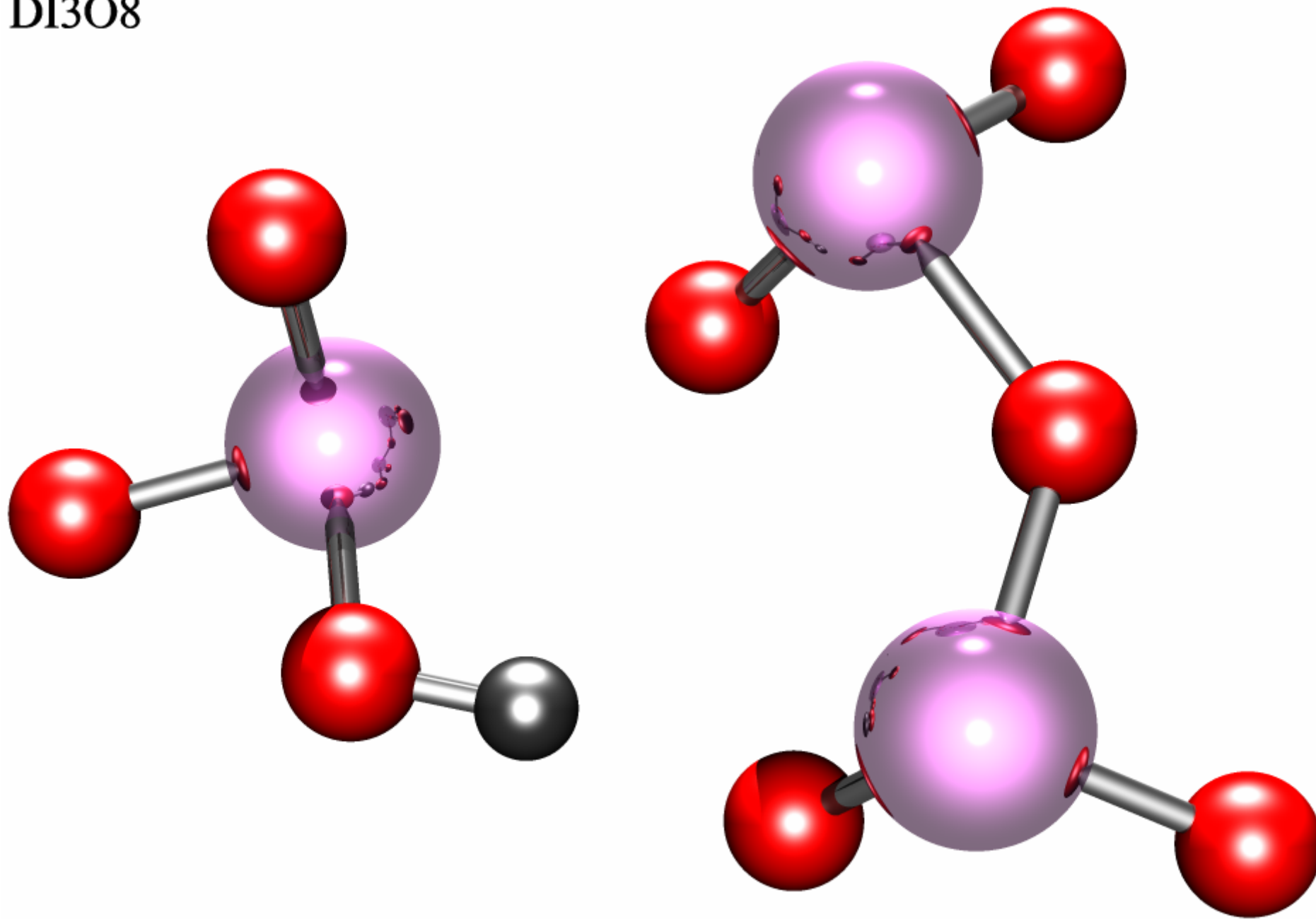


farblos, hygroskopisch ($+ \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HI}_3\text{O}_8 = \text{I}_2\text{O}_5 \cdot \text{HIO}_3$)

stabil bis 300°C

handelsübliches I_2O_5 besteht fast ausschließlich aus HI_3O_8

DI3O8



Hypochlorige Säure HOCl

“Chlorwasser”: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl}$

Darstellung: $2\text{Cl}_2 + 3\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgO} + 2\text{HOCl}$

$\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \Rightarrow \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Cl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \Rightarrow \text{CaCl(OCl)} + \text{H}_2\text{O}$ (Chlorkalk)

nur wässrige Lösungen existent: $2\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Zersetzung durch Licht: $2\text{HOCl} \Rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$

oder Alkalien: $3\text{HOCl} + 2\text{NaOH} \Rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_3$

starkes Oxidationsmittel: a) $[\text{HOCl} \Rightarrow \text{HCl} + \text{O}]$

$\text{SO}_3^{-2} \Rightarrow \text{SO}_4^{-2}$; $\text{NO}_2^- \Rightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{PbS} \Rightarrow \text{PbSO}_4$; $\text{Br}^- \Rightarrow \text{BrO}_3^-$

b) $[\text{HOCl} \Rightarrow \text{Cl}^+ + \text{OH}^-]$

$\text{NH}_3 \Rightarrow \text{NH}_2\text{Cl}$; $\text{CN}^- \Rightarrow \text{ClCN}$

sehr schwache Säure ($K_s = 3 \cdot 10^{-8}$)

Verwendung: NaOCl, CaCl(OCl), Ca(OCl)₂·2H₂O:

Bleichen (Zellstoff, Textilien), Desinfektion (Schwimmbad)

Chlorige Säure HClO_2



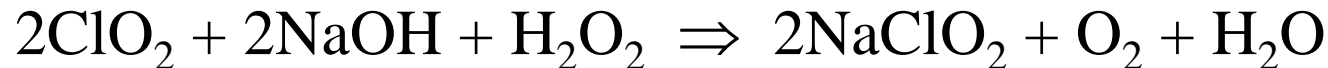
in saurer Lösung rasche Zersetzung:



beständiger sind die Chlorite:



frei von Chloraten durch H_2O_2 als Reduktionsmittel:



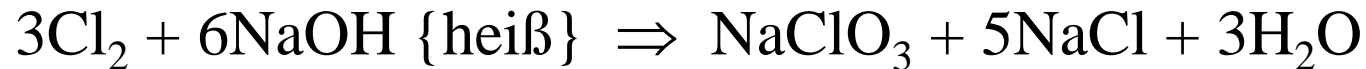
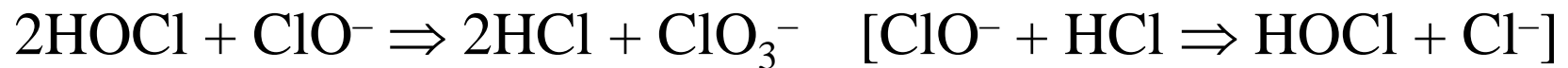
starkes Oxidationsmittel:

mit org. Substanzen, C-, S₈-Pulver explosive Gemische

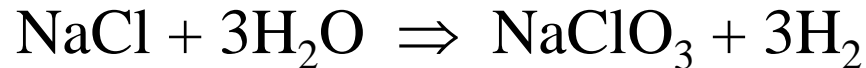
gelbes AgClO_2 , gelbes $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$: Explosion durch Schlag, ΔH

Verwendung: NaClO_2 als Bleichmittel (durch ClO_2 -Bildung)

Chlorsäure HClO_3



technisch (Elektrolyse einer heißen NaCl -Lösung):



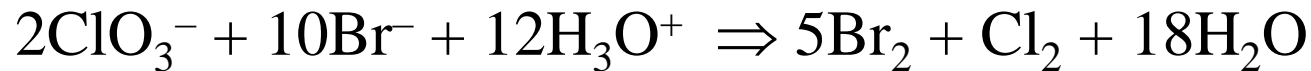
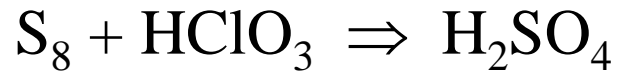
Starke Säure ($\text{pK}_s = -2.7$):

kann nur bis 40% konzentriert werden, sonst Zersetzung
(in HClO_4 , ClO_2 , Cl_2 , H_2O , O_2)

Alkalichlorate: farblos, wasserlöslich, stabil bei RT

Feste Gemenge mit oxidierbaren Substanzen (P, S, organ. Verb.)
explodieren beim Verreiben; Blitzlicht (Mg + Chlorat)

HClO₃: sehr starkes Oxidationsmittel (im sauren Bereich):
Papier oder Holzspan entflammen von selbst



Analytik:

“Euchlorin” (40% HClO₃+38% HCl) zerstört organische Verb.

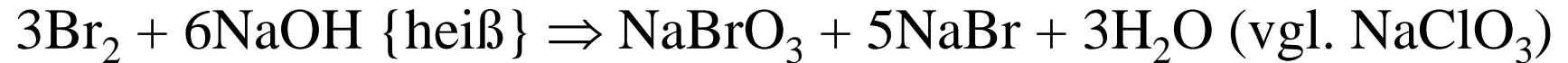
Verwendung:

KClO₃: Zündhölzer, Pyrotechnik, Sprengstoffindustrie

NaClO₃: Unkrautbekämpfung, Oxidationsmittel, Perchlorate, ClO₂

Bromsäure HBrO_3

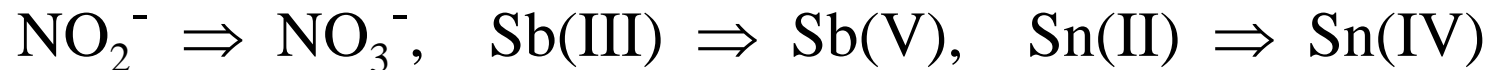
Darstellung:



max. 50% HBrO_3 , sonst Zersetzung:

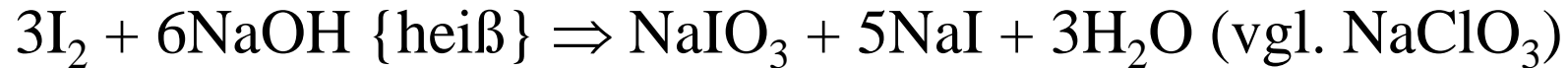


Verwendung für Redox titrationen (Bromatometrie):

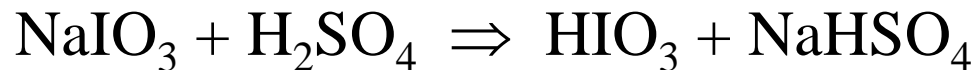


Iodsäure HIO₃

Darstellung:



Oxidation von I₂ mit HNO₃ conc., H₂O₂, O₃, Cl₂



100% HIO₃:

bei RT beständige Kristalle, mittelstarke Säure (pK_s = 0.80)

Iodate auch beständiger als Chlorate, Bromate (KIO₃ bis 500°C)

mit brennbaren Substanzen aber auch Explosion durch Schlag

kräftige Oxidationsmittel: $2\text{X}^- \Rightarrow \text{X}_2$ (X = Cl, Br, I)

Landolt-Reaktion (Zeitreaktion):



Perchlorsäure HClO_4

Darstellung: $4\text{KClO}_3 \{\Delta\} \Rightarrow \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$ [$\{\Delta\} \Rightarrow \text{KCl} + 2\text{O}_2$]

technisch (anodische Oxidation): $\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



100% Säure durch Destillation (über rauchender H_2SO_4):



bewegliche Flüssigkeit ($F_p = -112^\circ\text{C}$, $K_p = 130^\circ\text{C}$)

72% : ölige Flüssigkeit ($K_p = 203^\circ\text{C}$)

Monohydrat = Oxoniumperchlorat $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_4^-]$: $F_p = 50^\circ\text{C}$

Eigenschaften: explosive Selbstzersetzung möglich

detoniert mit organischen Substanzen, Holz, Papier, ...

in verdünnter Lösung beständiger als HClO_3

eine der stärksten Säuren: $\text{pK}_s = -10$

Verwendung:

KClO_4 : Feuerwerkskörper, Signalaraketen (mit Mg)

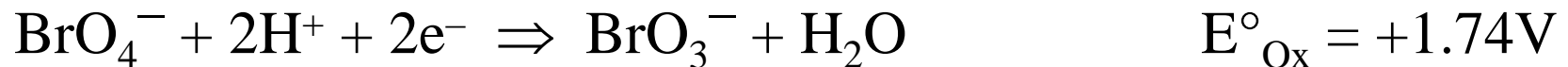
NH_4ClO_4 : 700t/Space Shuttle-Start (75% der Feststoffraketen)

Perbromsäure HBrO_4

erstmal 1968 durch radiochemische Synthese:

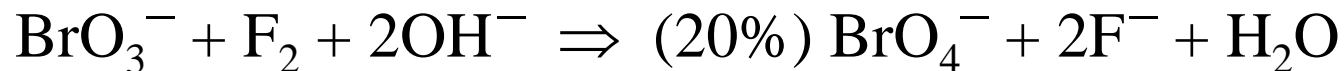
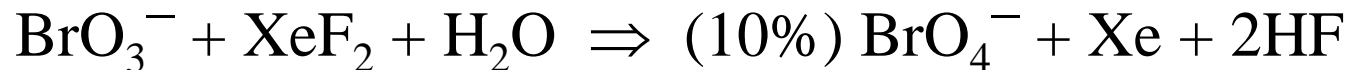


sehr hohes E°_{Ox} :



(vgl.: ClO_4^- : 1.23V, IO_4^- : 1.64V \Rightarrow stärkste Ox-mittel nötig)

Darstellung:



\Rightarrow verd. HBrO_4 durch Kationenaustauscher

Eigenschaften:

HBrO_4 kann ohne Zersetzung bis 55% eingengt werden
bis 100°C über längere Zeit stabil

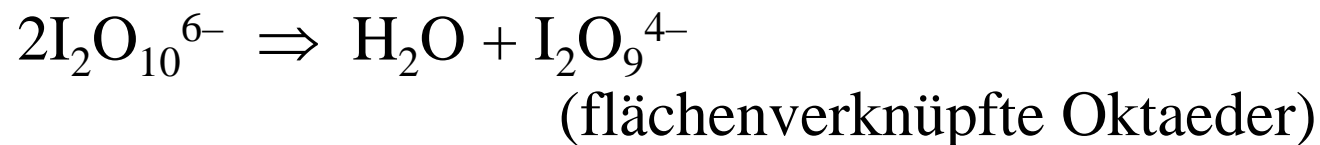
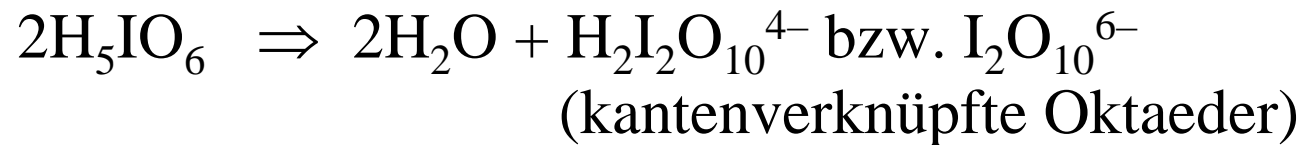
Periodsäuren und periodate

Periodsäure HIO_4 tetraedrisch

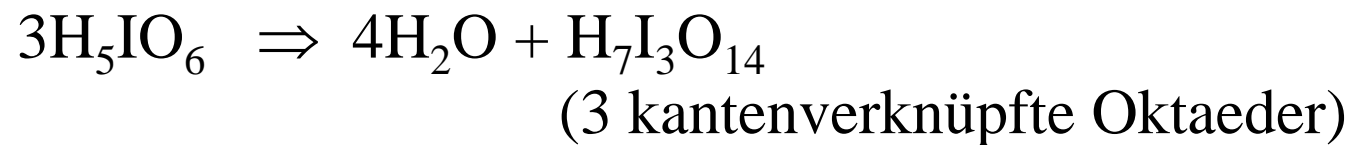
[meso-Periodsäure] $[\text{H}_3\text{IO}_5]$ K_3IO_5 quadrat.-pyramidal!
(kein freies e^- Paar)

Orthoperiodsäure H_5IO_6 oktaedrisch

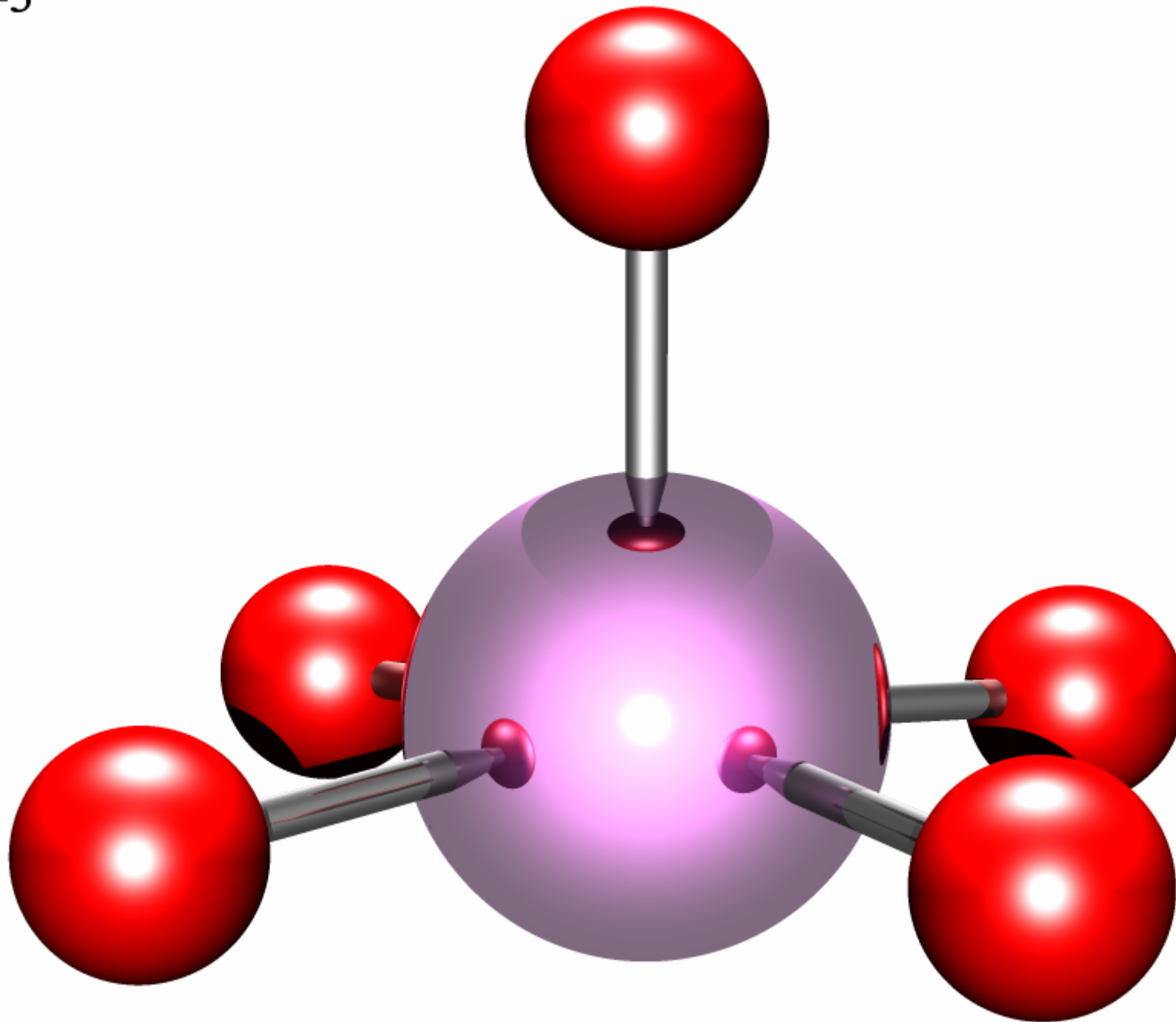
Diperiodate (z.B. $\text{Ag}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}$, $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$; auch als *meso*-Periodate bez.):
formal (Salze):



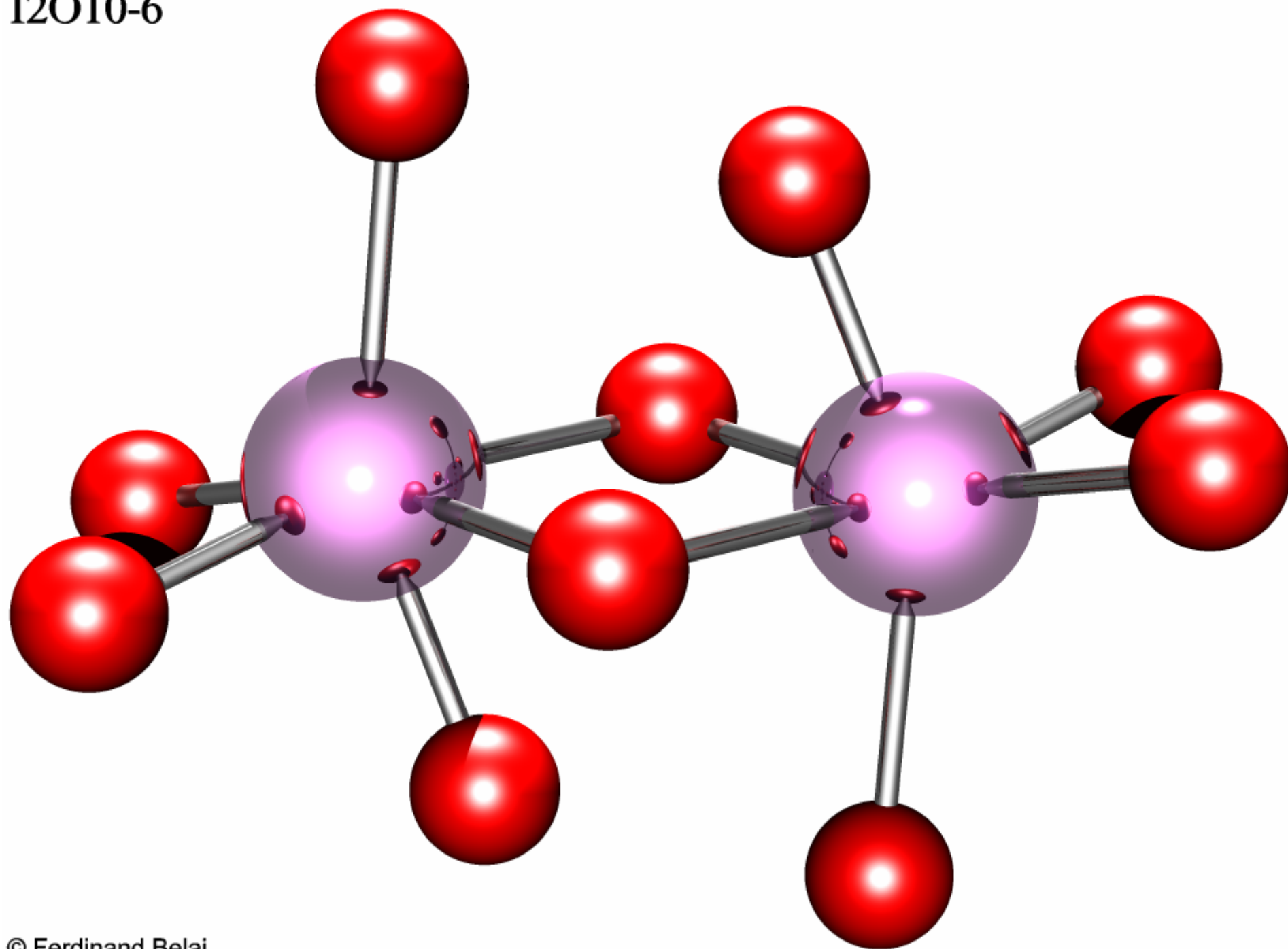
Triperiodsäure $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$; triperiodate $\text{H}_4\text{I}_3\text{O}_{14}^{3-}$ $\text{H}_2\text{I}_3\text{O}_{14}^{5-}$:



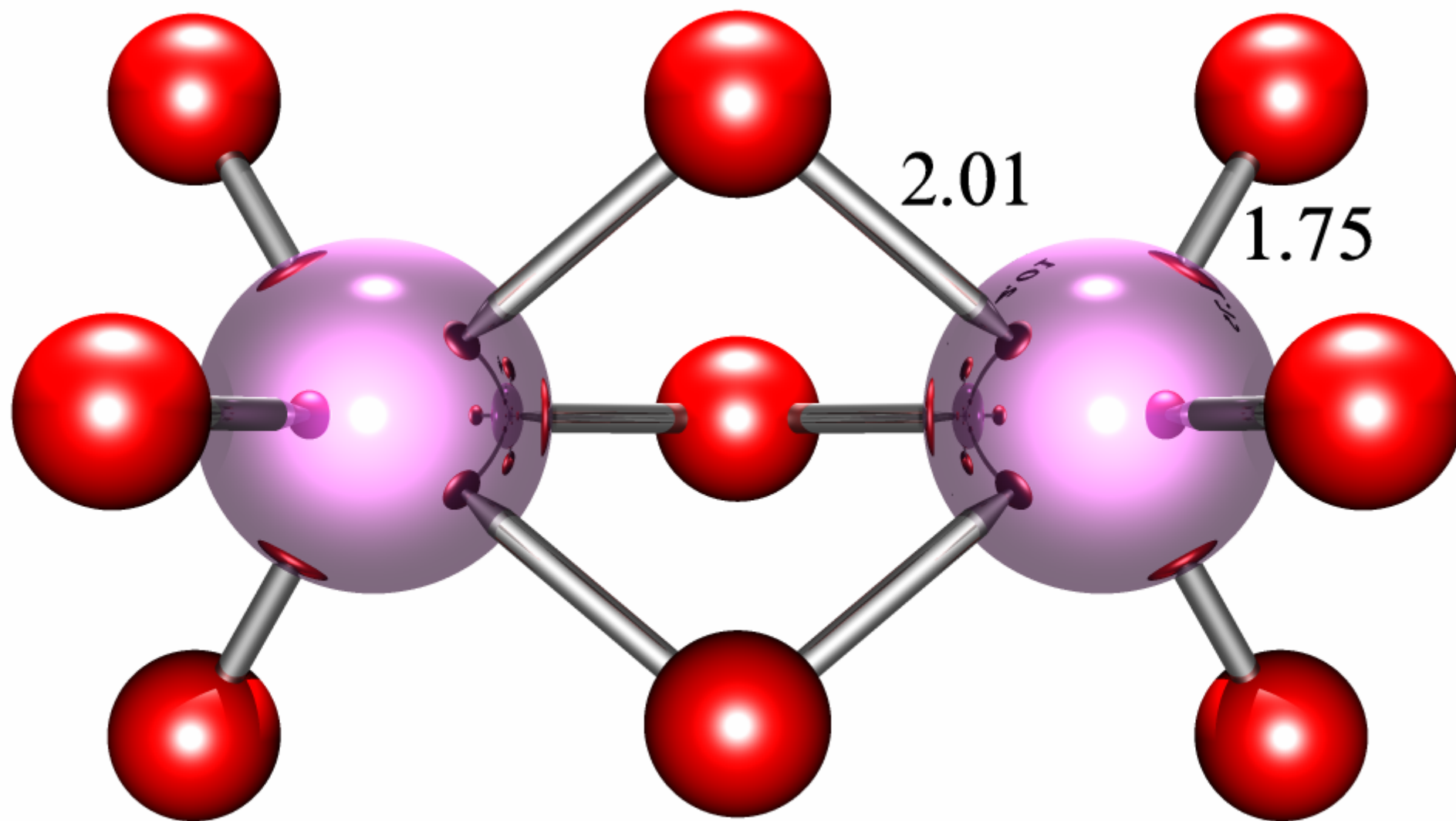
IO5-3



I2O10-6



I2O9-4



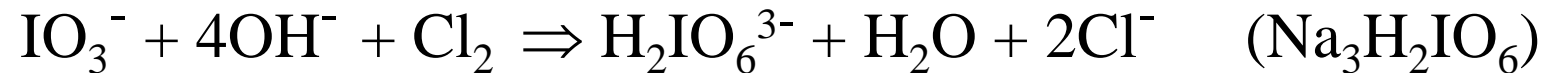
Periodsäuren und periodate

Darstellung: durch Oxidation von I^- , I_2 , IO_3^- :

a) elektrochemisch (PbO_2 -Anode):



b) durch Oxidation mit Cl_2 :



c) thermische Disproportionierung:



Reaktionen:

große Zahl von Umwandlungen bekannt (Greenwood 1131)