

Halogene

Prof. Dr. Dr. h.c. Thomas M. Klapötke

3. & 5. Dezember 2025



Anorganische Experimentalchemie

Anorganische Experimentalchemie

(Tag 1/2)

Chemie des Fluors

Die gasförmigen Reaktionsprodukte der Umsetzung von CaF_2 mit einer starken Säure haben Glas geätzt (1670)

Erstmals identifiziert 1771 (Scheele)

Erstmals isoliert 1886 (Moissan)

In der Natur nicht im elementaren Zustand gefunden



Foto von Cryolit-Kristallen



Fotos von Fluorit-Kristallen



Foto von Fluorapatit-Kristallen

A. Banks, *J. Chem. Ed.*, 67, 1990, 373.

Elementares Fluor im Stinkspat

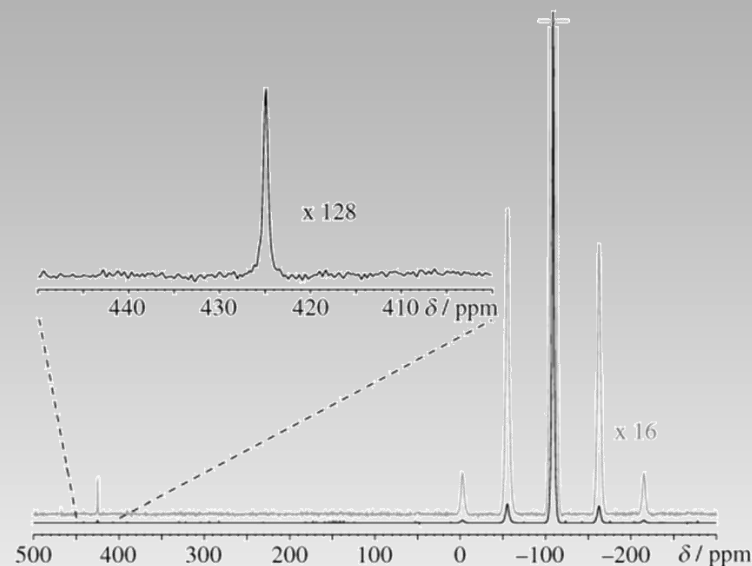
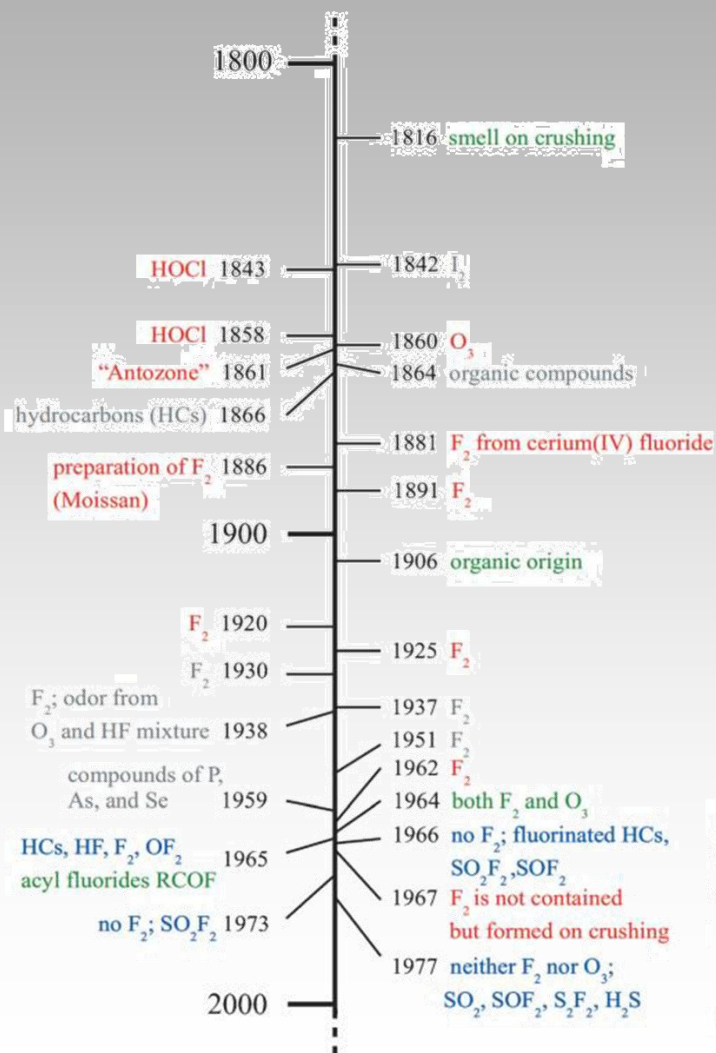


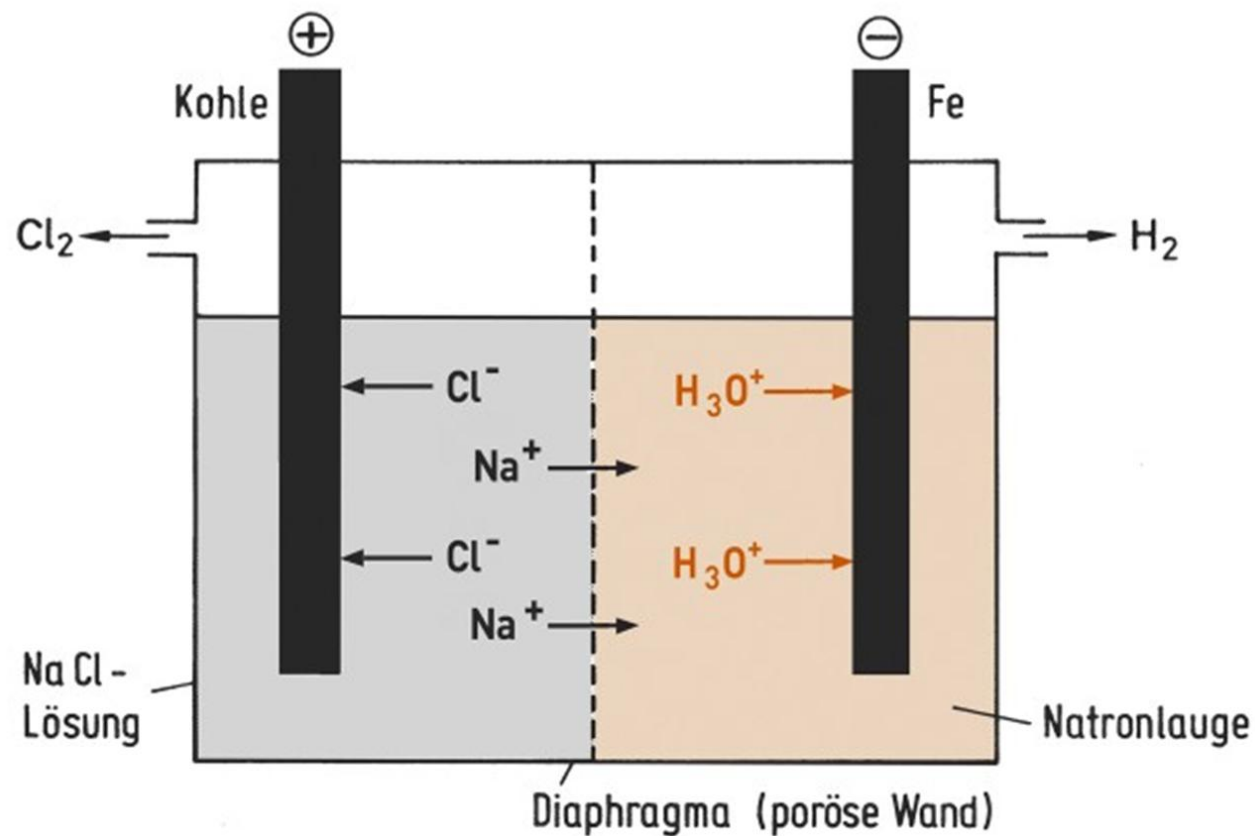
Figure 2. Quantitative ^{19}F MAS NMR spectrum of "antozonite", obtained by direct excitation. The peak at 425 ppm is assigned to F_2 , the peak (and its spinning sidebands) at -108.8 ppm to F^- in CaF_2 ; no other peaks were observed in an extended range from -1100 to $+20000$ ppm.

Figure 1. Timeline of literature on the reasons for the peculiar smell of the freshly crushed CaF_2 mineral "antozonite"; the color coding refers to the method used for the investigation (red: chemical evidence, blue: mass spectrometry, green: olfactory identification, gray: unknown method). Up to now no in situ method has proven the inclusion of F_2 or any other of the listed compounds in "antozonite".

Eigenschaften	Fluor	Chlor	Brom	Iod
Kovalenzradius (Å)	0.71, 0.54*	0.99	1.14	1.33
Ionenradius (Å)	1.33	1.84	1.96	2.20
Bindungsenergie X ₂ (kJ mol ⁻¹)	159	243	193	151
Pauling- Elektronegativität	4.0	3.2	3.0	2.7
Schmelzpunkt (°C)	-219	-101	-7	114
Siedepunkt (°C)	-188	-34	60	185
1. Ionisationsenergie (kJ mol ⁻¹)	1681	1251	1140	1008
Erstmalige Isolierung	1886 (Moissan)	1774 (Scheele)	1826 (Balard)	1812 (Curtois)
Zustand bei RT	Gas	Gas	Flüssig	Fest
Natürliche Isotope	¹⁹ F	³⁵ Cl (75.77 %) ³⁷ Cl (24.23 %)	⁷⁹ Br (50.69 %) ⁸¹ Br (49.31 %)	¹²⁷ I

C, E. Housecroft, A. G. Sharpe, Inorganic Chemistry 2nd edition, Pearson Prentice Hall, Harlow, 2005.

Versuch: $X^- + Y_2 \rightarrow$



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

**Versuch: NaCl-Elektrolyse,
 $\text{MnO}_4^- + \text{Cl}^-$**

Die Synthese von F_2

Die industrielle Herstellung von F_2 ist nur wenig verändert von der Methode von Moissan:



Medium temperatur generators hauptsächlich benützt:

- (i) niedrigerer HF-Gasdruck über der Zelle
- (ii) weniger Korrosionsprobleme
- (iii) Anode hat längere Lebensdauer
- (iv) Die Elektrolytzusammensetzung muss nicht so exakt sein

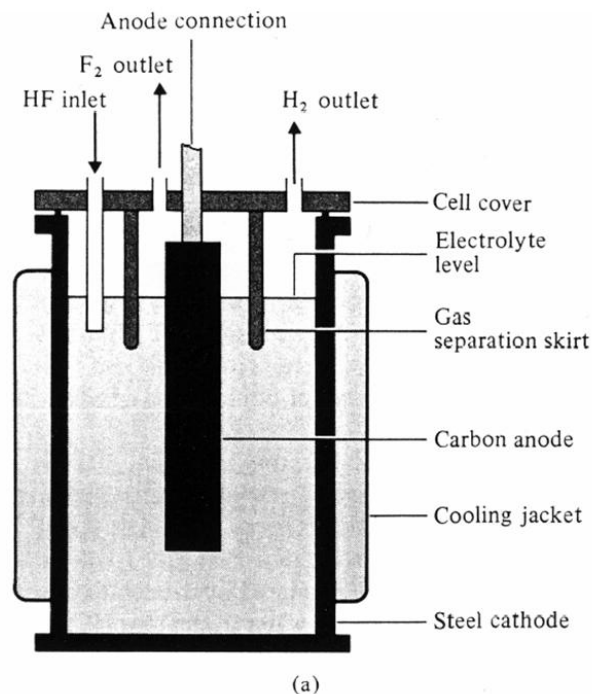
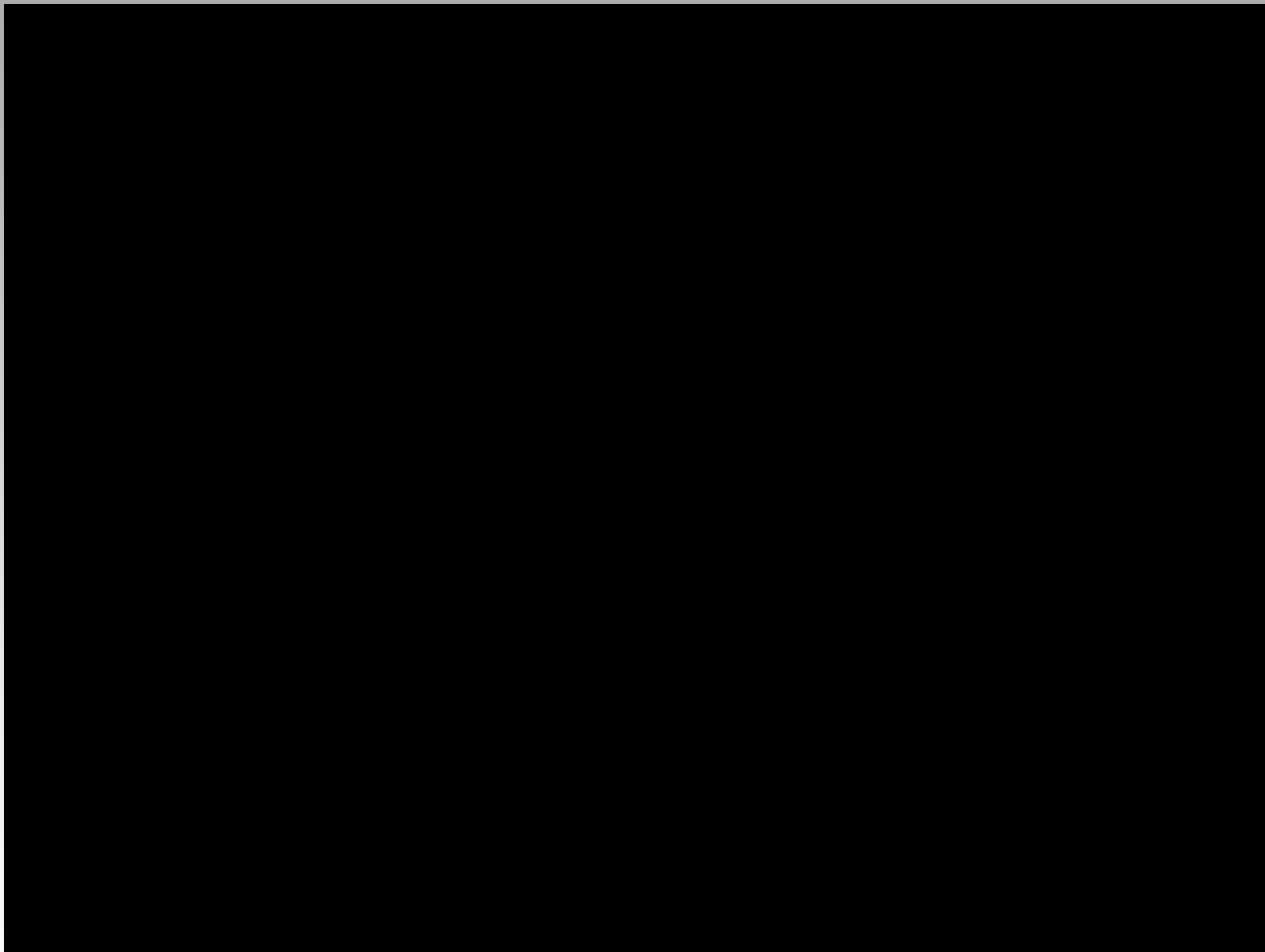
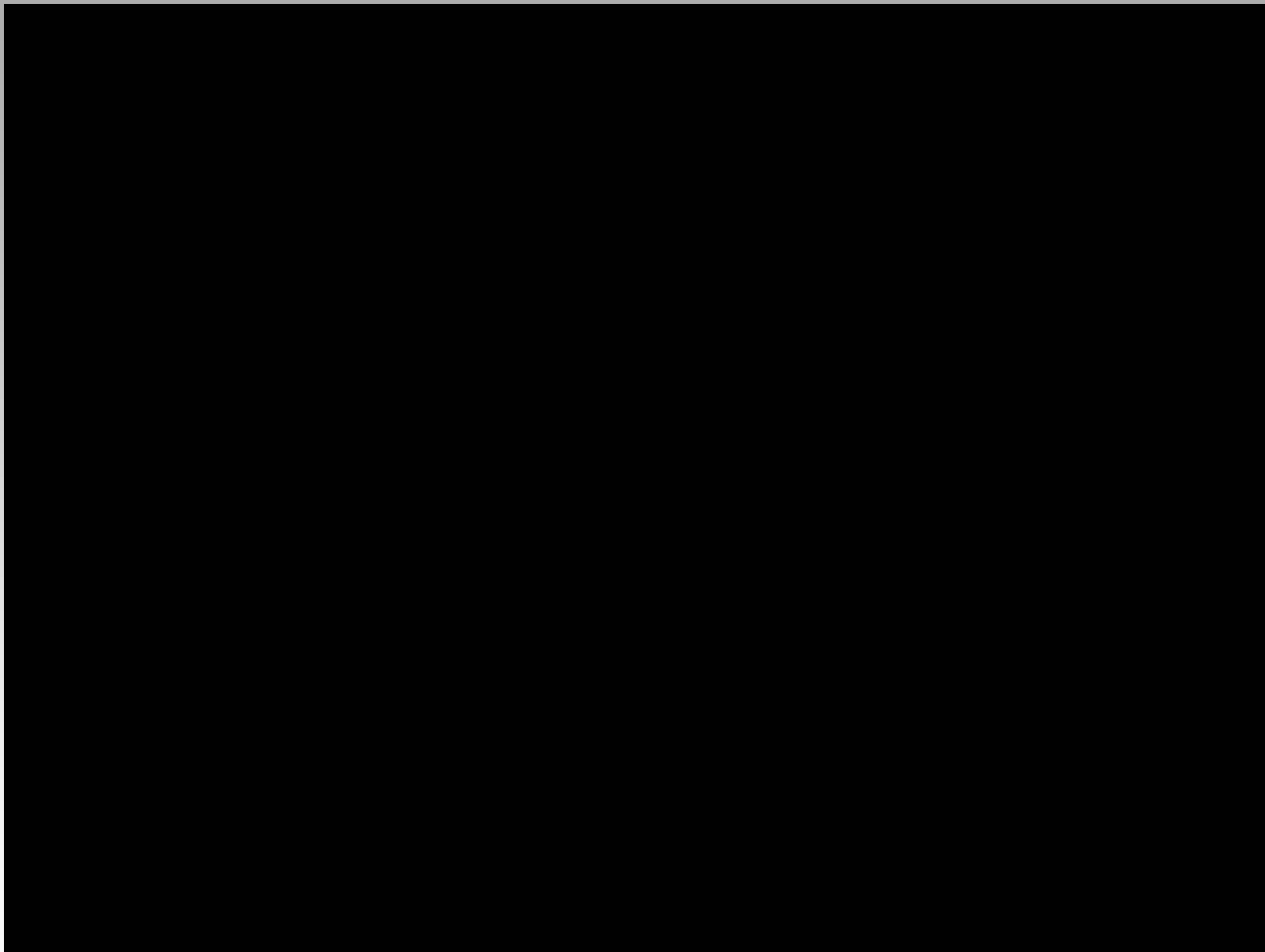
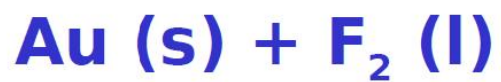
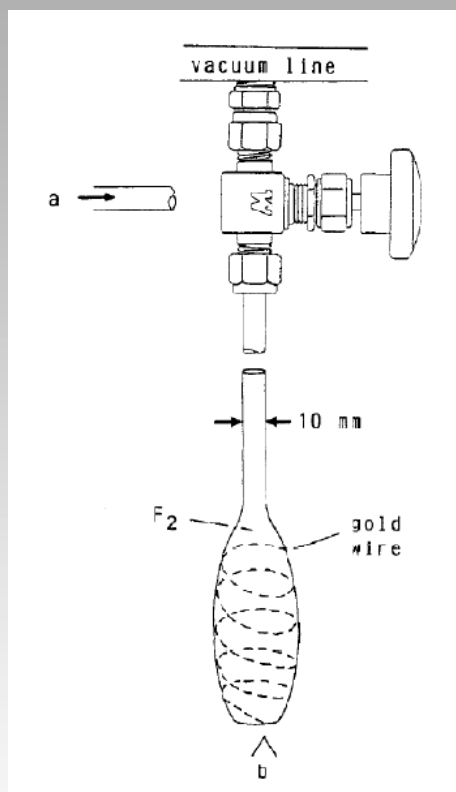
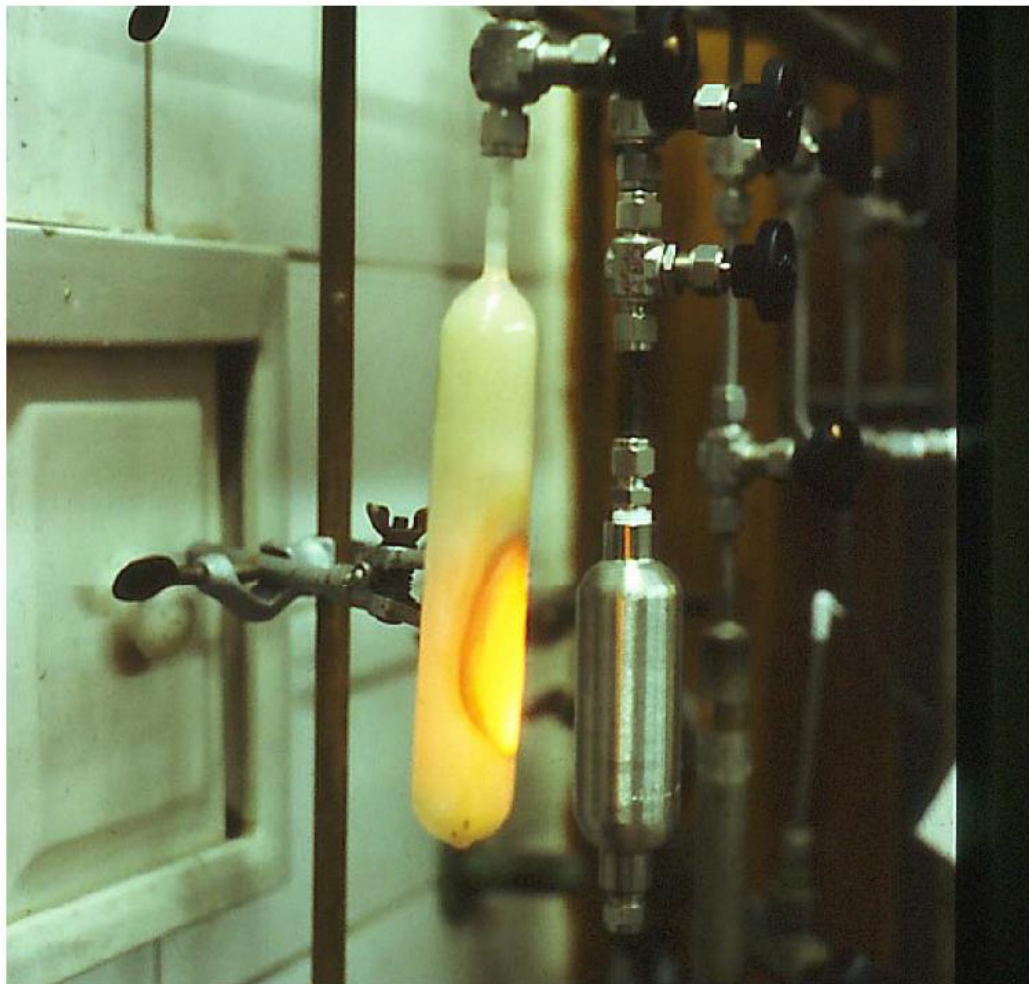


FIG. 17.1(a) Schematic diagram of an electrolytic fluorine-generating cell.









Warum ist die F-F-Bindung in F_2 schwach ?

Frage 1:

Sind die Unterschiede in den Bindungsenergien signifikant ?

Bindung	Bindungsenergie / kJ mol^{-1}
F-F	158
Cl-Cl	243
Br-Br	193
I-I	151

⇒ Fluor ist sehr klein

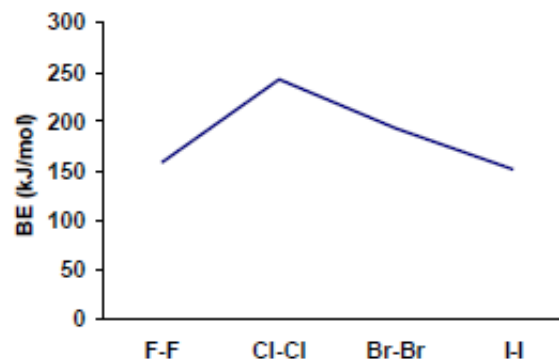
deswegen: Abstoßung der freien e-Paare

führt zu: (1) längerer F-F-Bindung
(2) schwächerer F-F-Bindung

Element	Kovalenzradius	Unterschied
F	0.54 Å	
Cl	0.99 Å	+ 0.45 Å
Br	1.14 Å	+ 0.15 Å
I	1.33 Å	+ 0.19 Å
At	1.45 Å	+ 0.12 Å

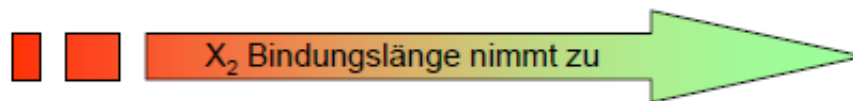
Frage 2:

Warum ist das unerwartet ? (Periodische Trends)

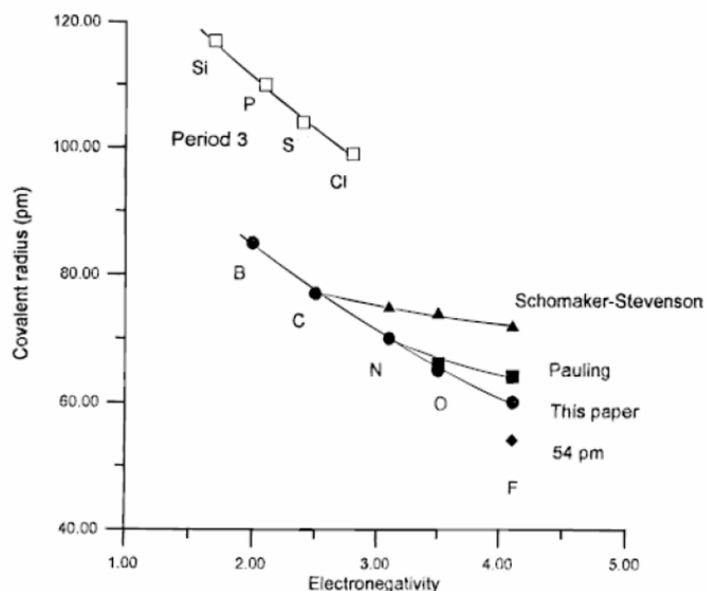


X_2 Bindungslänge:

F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1.42 Å	1.99 Å	2.28 Å	2.66 Å



Was ist der Kovalenzradius von Fluor ?



Was ist der Wert für den Kovalenzradius von F ?

⇒ 72 pm

⇒ 60 pm

⇒ 54 pm

⇒ keiner der angegebenen Werte

Figure 4. Plots of the covalent radii of the nonmetallic elements of periods 2 and 3 against the Allred-Rochow electronegativity.

R. J. Gillespie et al., *Inorg. Chem.*, 36, **1997**, 3022.

species	d_{X-F} , pm	$r_{X \text{ cov.}}^a$, pm	$d_{X-F}(\text{pred})$, pm		
			c	d	e
BF_4^-	141	86	158	150	140
CF_4	132	77	149	141	131
NF_4^{+p}	130	70	142	134	124
AlF_6^{3-}	181	126	198	190	180
SiF_6^{2-}	171	117	189	181	171
PF_6^-	164	110	182	174	164
SF_6	156	104	176	168	158
GeF_6^{2-}	176	122	194	186	176
AsF_6^-	175	122	194	186	176
SeF_6	168	116	188	180	170

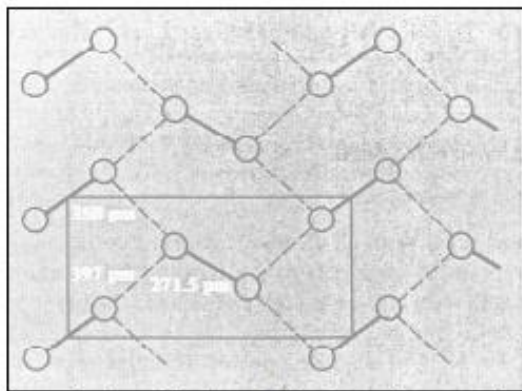
R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Inorg. Chem.*, 31, **1992**, 1960.

Tabelle 1.9 Beitrag der Elektronenkorrelation bei der X_2 -Bindungsbildung.

X_2	$\Delta E (\text{MO}) / \text{eV}$	$\Delta E (\text{Korr.}) / \text{eV}$
H_2	-3.64	-1.11
Li_2	-0.17	-0.88
N_2	-5.27	-4.63
F_2	+1.37	-3.05

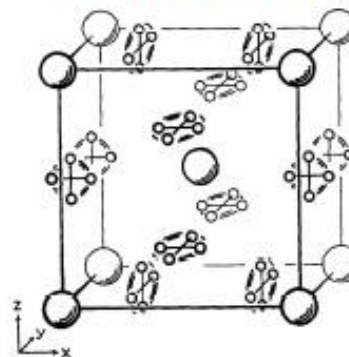
Was sind die Strukturen von $F_2 \rightarrow I_2$?

F_2 : $T > -188.1^\circ C$ Gas
 $-188.1 > T > -219.6^\circ C$ Flüssigkeit
 $-219.6 > T > -227.6^\circ C$ Feststoff, Hochtemperatur- β -Phase
 $T < -227.6$ Feststoff, Tieftemperatur- α -Phase

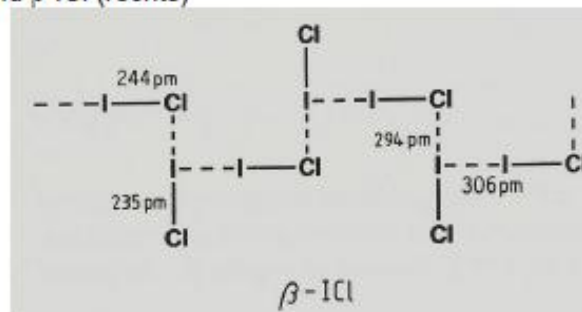
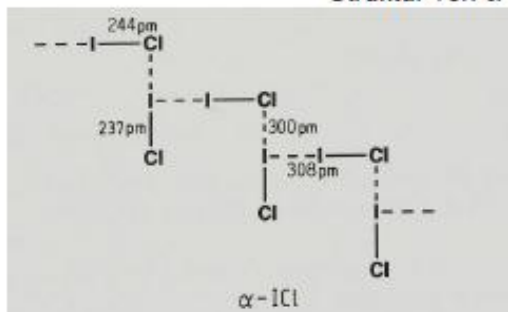


orthorhombische Schichtstruktur von I_2
(Cl_2 , Br_2 , I_2 sind isostrukturell)

Struktur von festem F_2



Struktur von α - ICl (links) und β - ICl (rechts)

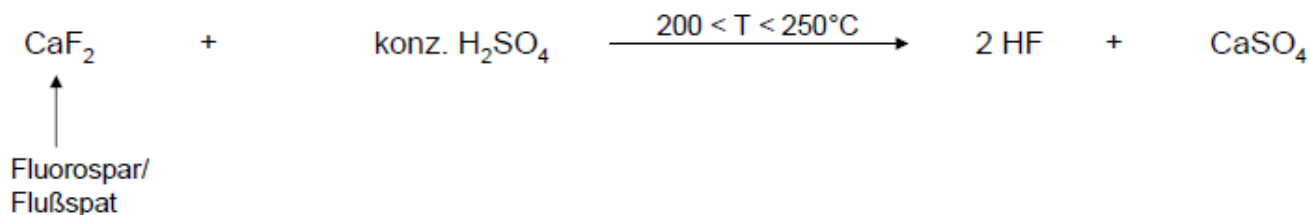


Greenwood, N. N. & Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, s. 929.

Versuch:
 Br_2 density;
 I_2 solutions;
 I_2 subl.

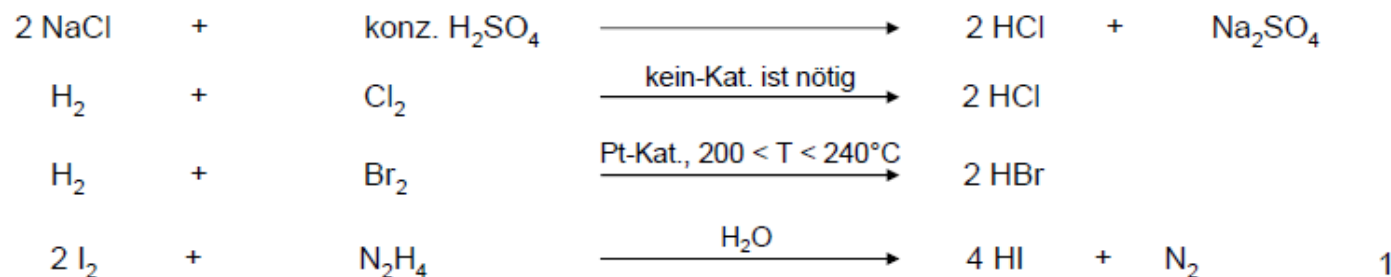
HF: eine der 'einfachsten' und wichtigsten fluorhaltigen Verbindungen

die Synthese von HF:



Kann man die gleichen Synthesen, wie zur Darstellung der anderen HX-Verbindungen benutzen, um HF zu synthetisieren?

Die Synthese von HCl, HBr und HI:



Ein Vergleich zwischen den HX-Verbindungen

Ist HF den anderen HX-Verbindungen (HCl, HBr, HI) ähnlich ?

Eigenschaft	HF	HCl	HBr	HI
Farbe (RT)	Farblos	Farblos	Farblos	Farblos
Zustand (RT)	Flüssig	Gas	Gas	Gas
Siedepunkt (°C)	19.5	-84.2	-67.1	-35.1
Schmelzpunkt (°C)	-83.4	-114.7	-88.6	-51.0
BDE (kJ mol ⁻¹)	574	428	363	295
HX · xH ₂ O / H _y O _x ⁺ X ⁻ bekannt ?	(H ₂ O) _x · HF x = 1, 2, 4	(H ₂ O) _x · HCl x = 1, 2, 4, 6	(H ₂ O) _x · HBr x = 1, 2, 3, 4, 6	(H ₂ O) _x · HI x = 1, 2, 3, 4
Dissoziation von HX in H ₂ O	~ 8 %	100 %	100 %	100 %
d(H-X) / Å	0.917	1.274	1.414	1.609
ΔH _f [°] (kJ mol ⁻¹)	-271.12	-92.31	-36.40	26.48

Greenwood, N. N. & Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, s. 929.

Wie reaktiv ist HF mit Glas ?

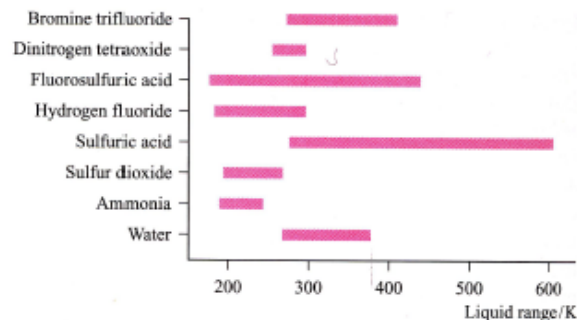
Die technischen Schwierigkeiten beim Arbeiten mit HF und Supersäuren:

- (i) HF reagiert mit Glas
- (ii) HF ist sehr giftig und ätzend
- (iii) Wasserfreies HF ist bei RT gasförmig
- (iv) Niedrige Viskosität
- (v) Kann getrocknet werden
- (vi) verursacht schwere Verätzungen

Versuch: HF + Glas

Industrielle Anwendungen von HF

- * Herstellung von CFC's (~ 37 %)
- * Al-Produktion (~ 40 %)
- * Uran-Verarbeitung (~ 7 %)
- * 'Petroleum'-Alkylierungs-Katalysatoren (~ 5 %)
- * Glas-Ätzung (~ 10 %)



Es ist nicht einfach, mit wasserfreiem HF zu arbeiten !

T. A. O'Donnell, *Superacids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, 1993, VCH, New York.

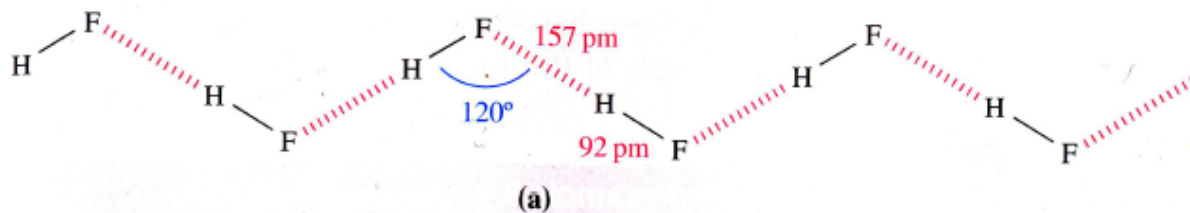
Tabelle 4-1. Physikalische Daten einiger wichtiger Lösungsmittel; p_D : Dampfdruck.

Solvens	Fp. / °C	Kp. / °C (10^5 Pa)	$\varepsilon/\varepsilon_0$ (bei °C)	$p_D/10^5$ Pa (20 °C)
H ₂ O	0.0	100.0	81.7 (18)	0.03
HF	−83.55	19.51	83.6 (0); 175(−73)	1.03
NH ₃	−77.76	−33.3	26.7 (−60)	8.57
HCN	−14.0	25.7	158.1 (0)	0.82
H ₂ SO ₄	10.37	300 (Zers.)	100 (20)	—
SO ₂	−72.7	−10.0	17.6 (−20)	3.30
BrF ₅	−60.51	40.8	7.8 (20)	0.43
AsF ₃	−8.5	63.0	5.7 (s)	0.10
ClCN	−6.0	13.0		1.34
NC−CN	−27.9	−21.2	1.00 (g)	4.88
SO ₂ ClF	−125	7		1.64
CFCl ₃ *	−111	23.6	2.28 (29)	0.89
CF ₂ Cl ₂ *	−158	−29.8	2.13 (29)	5.68
(F ₂ ClC) ₂ *	−94	3.65	2.26 (25)	1.82

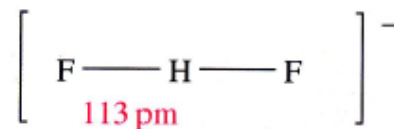
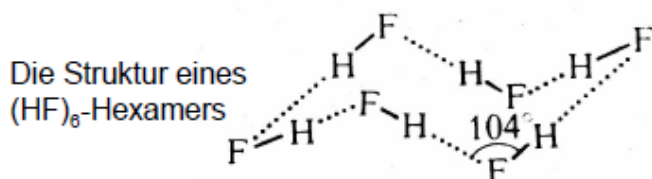
* Handelsnamen: CFCl₃, R-11; CF₂Cl₂, R-12; (F₂ClC)₂, R-114; Nomenklatur: R-*abcd*, *a*: Zahl der Doppelbindungen, *b*: Zahl der Kohlenstoffatome − 1, *c*: Zahl der Wasserstoffatome + 1, *d*: Zahl der Fluoratome, Rest = Chloratome, (engl.: Freon-*abcd*).

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 \frac{F_0}{F_i}$$

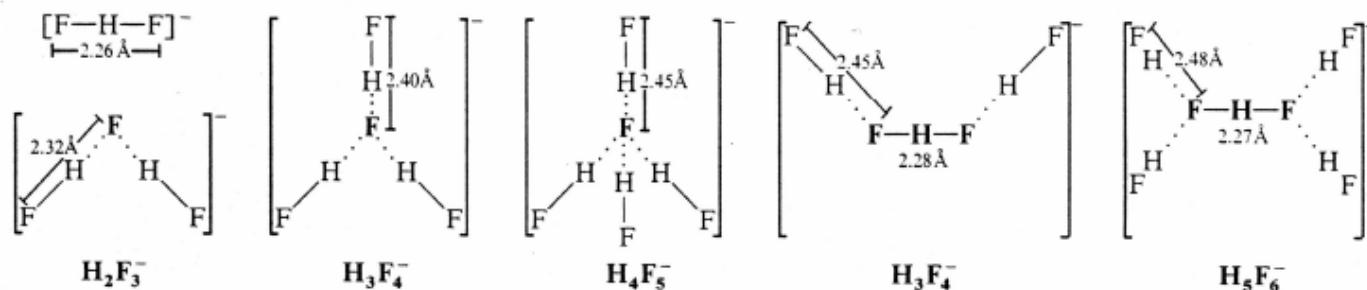
Der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Struktur von HF-Verbindungen



Die Struktur von HF im festen Zustand



Das Hydrogendifluorid-Ion



Hollemann und Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, S. 457.

Superacids / Supersäuren ?

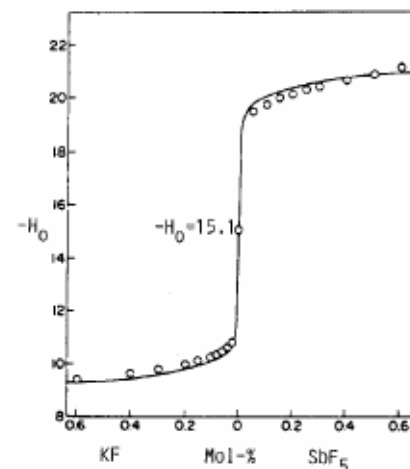
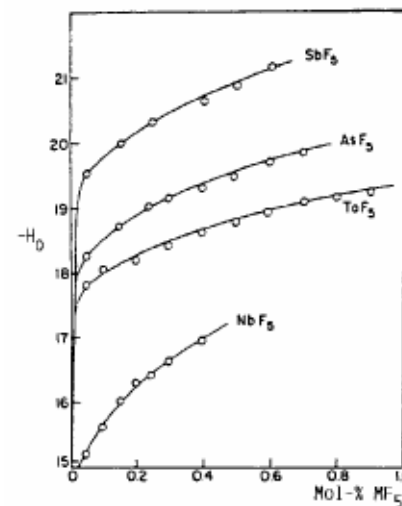
IUPAC-Definition der Supersäuren

Eine Supersäure ist eine Substanz mit hoher Acidität, die normalerweise größer ist als jene von 100%iger Schwefelsäure.

Beispiele der Supersäuren

Formel	Trivialname
HF	Fluorwasserstoffsäure
HSO ₃ F	Fluorschwefelsäure
HN(SO ₂ CF ₃) ₂	kein Trivialname
CF ₃ SO ₃ H	Triflic / Trifluormethansulfonsäure
H(CB ₁₁ H ₆ X ₆)	kein Trivialname

* Die Stärke einer Supersäure kann durch Zugabe einer Lewis-Säure verstärkt werden (Hammett'sche Aciditäts-Funktion).



G. A. Olah, G. S. K. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, 1985, John Wiley & Sons, New York.

Versuche zu Halogenwasserstoffen:

H₂-Flamme in Cl₂

NaCl + H₂SO₄ →

KBr + H₂SO₄ →

KI + H₂SO₄ →

HCl in H₂O (Löslichkeit)

HCl in H₂O (Wärmetönung)

HCl (Leitfähigkeit)

Gibt es Halogen-Kationen und -Anionen ?

Die homopolyatomaren-Halogen-Kationen und -Anionen sind Spezies, die ausschließlich aus einem Halogen-Atom-Typ aufgebaut sind.

Gillespie, 60er Jahre: 'Iod bildet eine blaue Lösung in Oleum' (vgl. Schwefel in Oleum bildet S-Kationen)

Strukturell bekannte homopolyatomare Halogen-Kationen:

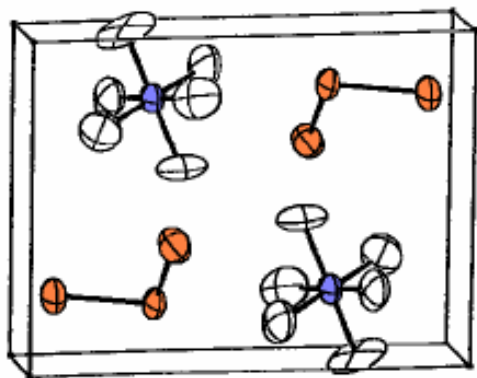
Halogen				
Fluor	Chlor	Brom	Iod	Astat
?	Cl_3^+ (gelb) Cl_4^+ (blau)	Br_2^+ (rot) Br_3^+ (braun) Br_5^+ (braun)	I_2^+ (blau) I_4^{2+} (braun) I_3^+ (schwarz) I_5^+ (schwarz) I_{15}^{3+} (schwarz)	?

Keine strukturell bekannten homopolyatomaren Fluor-Kationen

Keine strukturell bekannten homopolyatomaren Fluor-Anionen

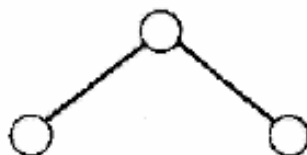
Homopolyatomare Halogen-Kationen und -Anionen

Die Struktur von I_3AsF_6



Gleiche Struktur für Cl_3^+ -, Br_3^+ - und I_3^+ -Kationen

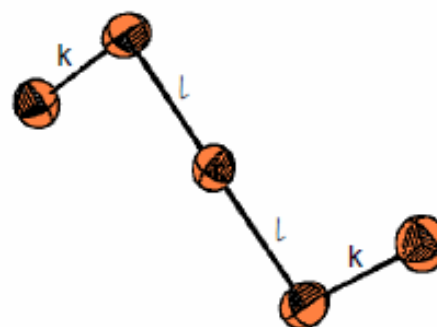
AX_2E_2 nach VSEPR



$$d(\text{I-I}) \text{ in } \text{I}_3^+ = 2.65 \text{ \AA}$$

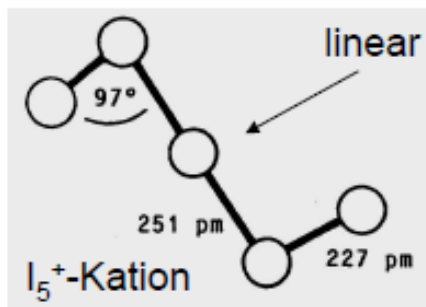
$$d(\text{I-I}) \text{ in } \text{I}_2 = 2.67 \text{ \AA}$$

Die Struktur von $\text{I}_5(\text{AsF}_6)$



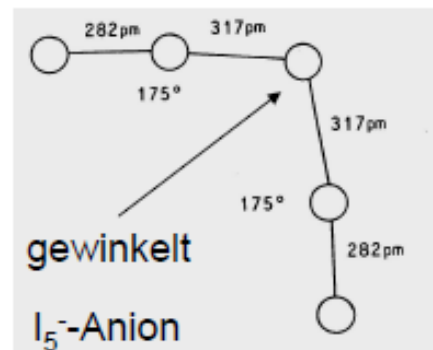
Gleiche Struktur für Br_5^+

Ein Vergleich der Strukturen des I_5^+ -Kations und I_5^- -Anions:



I_5^+ -Kation
 AX_2E_3 nach VSEPR (Zentralatom)

linear oder gewinkelt
am Zentralatom ?



I_5^- -Anion
 AX_2E_2 nach VSEPR (Zentralatom)

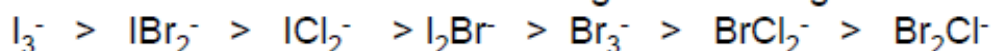
Polyhalogenid-Anionen

Die Zahl der Polyhalogenid-Anionen des Typs $[X_y]^{z-}$: $I > Br > Cl$ (kein F)

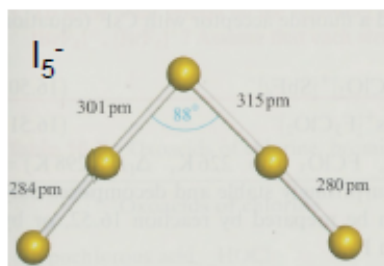
I_2 gelöst in Kat^+I^- -Lösung $\rightarrow Kat^+I_3^-$



Thermische Stabilität der dreiatomigen Interhalogenid-Anionen:

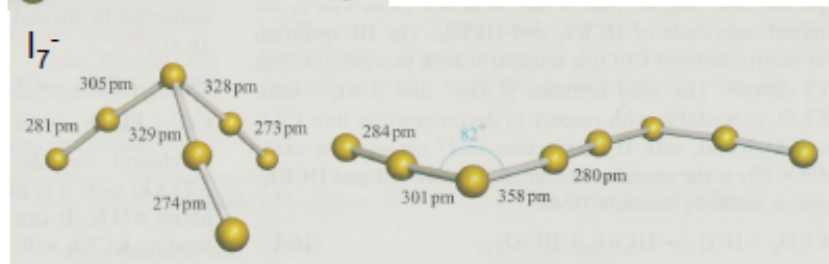


Struktur des IF_2^- -Anions



Die thermische Stabilität eines solchen Salzes:

- (i) größere Kationen = thermisch stabiler
- (ii) größere Zentral-Atome = thermisch stabiler
- (iii) höhere Symmetrie des Anions = thermisch stabiler

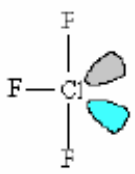


Synthese-Beispiel:



6

Neutrale Interhalogen-Verbindungen

Neutral-Spezies	Zentral-Halogen-Atom		
	Cl	Br	I
XY	ClF Farbloses Gas; Smp. = -156°C ; bpt. = -101°C	BrF Hellrotes Gas; Smp. = -33°C ; Sdp. = 20°C (Dispr.) BrCl Rotbraunes Gas; Smp. = 66°C ; Sdp. = 5°C (Zerfall)	IF weißes Pulver; Smp. = -78°C ; Dispr. T $> -14^\circ\text{C}$ ICl Rubinrote Nadeln; Smp. = 27°C ; Sdp. = 94°C (Zerf.) IBr Schwarze Kristalle; Smp. = 41°C ; bpt. = 116°C (Zerf.)
XY_3 	ClF_3 Farbloses Gas; Smp. = -76°C ; Sdp. = 12°C	BrF_3 Farblose Flüssigkeit; Smp. = 9°C ; Sdp. = 41°C	IF_3 Gelbes Pulver; Smp. = -78°C ; Dispr. T $> -28^\circ\text{C}$ $(\text{ICl}_3)_2 \equiv \text{I}_2\text{Cl}_6$ Gelbe Nadeln; Smp. = 101°C (16 bar); Zerfall T $> 77^\circ\text{C}$
XY_5 	ClF_5 Farbloses Gas; Smp. = -103°C ; Sdp. = 13°C	BrF_5 Farblose Flüssigkeit; Smp. = -61°C ; Sdp. = 41°C	IF_5 Gelbe Flüssigkeit; Smp. = 9°C ; Sdp. = 104°C
XY_7 			IF_7 Farbloses Gas; Smp. = 6°C ; Sblp. = 5°C

- * alle sind diamagnetisch
- * alle Reaktionen der $\text{X}_2 + \text{Y}_2 \rightarrow \text{XY}_n$ sind exotherm
- * alle besitzen ein gerade Zahl von Halogen-Atomen



Versuch:



Halogen-Sauerstoff-Verbindungen

Prof. Dr. Dr. h.c. Thomas M. Klapötke

5. Dezember 2025



Anorganische Experimentalchemie

Anorganische Experimentalchemie (Tag 17)

Tabelle 10-10. Physikalische Daten ausgewählter O-F-Verbindungen.

	Symmetrie	$d(\text{O}-\text{F})/\text{pm}$	$BE(\text{O}-\text{F})^*$	$\Delta H_{\text{B}}^{\circ}^*$	Fp./°C	Kp./°C
OF_2	C_{2v}	141	187	-22	-224	-145
HOF	C_s	144		-98	-117	
O_2F_2	C_2	158	75	20	-154	-57
O_2F	C_s	158	77			Zers.
O_4F_2					-191	Zers.

* alle Werte in kJ mol^{-1} , Gasphase

OF_2 kann durch Umsetzung von F_2 -Gas mit verdünnter wässriger Natronlauge (2%ig) erhalten werden, wobei ein Teil des gebildeten OF_2 stets durch Nebenreaktion mit OH^- -Ionen zu O_2 reagiert.

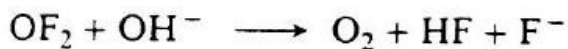
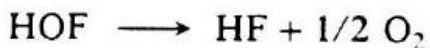


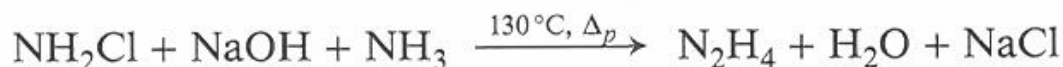
Tabelle 10-13. Sauerstoff-Säuren der Halogene Cl, Br und I.

	O-Säure	Salz, Anion	Anionensymmetrie	$d(O-X)$, Anion/pm
Cl	HOCl, Hypochlorige Säure Chlor(I)säure	ClO^- , Hypochlorit	$C_{\infty v}$	
	HOCIO, Chlorige Säure, Chlor(III)säure	ClO_2^- , Chlorit	C_{2v}	156
	HOCIO ₂ , Chlorsäure, Chlor(V)säure	ClO_3^- , Chlorat	C_{3v}	148
	HOCIO ₃ , Perchlorsäure, Chlor(VII)säure	ClO_4^- , Perchlorat	T_d	144
Br	HOBr, Hypobromige Säure Brom(I)Säure	BrO^- , Hypobromit	$C_{\infty v}$	
	(HOBrO), Bromige Säure, Brom(III)säure	BrO_2^- , Bromit	C_{2v}	
	HOBrO ₂ , Bromsäure, Brom(V)säure	BrO_3^- , Bromat	C_{3v}	
	HOBrO ₃ , Perbromsäure, Brom(VII)säure	BrO_4^- , Perbromat	T_d	161
I	HOI, Hypoiodige Säure, Iod(I)säure	IO^- , Hypoiodit	$C_{\infty v}$	
	(HOIO), Iodige Säure, Iod(III)säure	(IO_2^-) , Iodit	C_{2v}	
	HOIO ₂ , Iodsäure, Iod(V)säure	IO_3^- , Iodat	C_{3v}	
	HOIO ₃ , Metaperiodsäure, Iod(VII)säure	IO_4^- , * Metaperiodat	T_d	178
	(HO) ₅ IO, Orthoperiodsäure H ₇ I ₃ O ₁₄ , Triperiodsäure	IO_6^- , * Orthoperiodat $I_3O_7^-$, * Triperiodat	O_h	185

* ebenfalls bekannt sind die Meso-Periodat-Anionen IO_3^{3-} , $I_2O_8(OH)_2^{4-}$ und $I_2O_9^{4-}$ [40, 41]

Hydrazin ist im Handel als Hydrazinium-Hydrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 64 Massenprozent N_2H_4) oder in geringerem Umfang in Form von Hydraziniumsalzen erhältlich. Wasserfreies Hydrazin ist nicht im Handel.

Großtechnisch wird Hydrazinium-Hydrat durch Oxidation von NH_3 dargestellt [29]. Beim *Raschig-Verfahren* wird NH_3 mit Natriumhypochlorit oxidiert, wobei Chloramin als Zwischenprodukt in dem zweistufigen Prozeß gebildet wird.



Bei diesem Prozeß fällt $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ca. 70% Ausbeute an, da die Reaktion von NH_2Cl mit N_2H_4 eine störende Nebenreaktion ist und außerdem ein Teil des $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Abdampfen von festem NaCl zersetzt wird.



Versuche:





A **pyrotechnic composition** is a substance or mixture of substances designed to produce an effect by heat, light, sound, gas or smoke or a combination of these, as a result of non-detonative self-sustaining exothermic chemical reactions. Pyrotechnic substances do not rely on oxygen from external sources to sustain the reaction.

Reaction speed:

propellant < pyrotechnic << explosive



KClO_3 much less stable than perchlorate:
more hazardous, high burning rate, easy ignition. Slightly
more hygroscopic than potassium nitrate. Produces smoke
of KCl .

Can act as a chlorine donor.

High impact and friction sensitivity with sulfur and
phosphorus.

With ammonium salts produces unstable ammonium
chlorate.

Tab. 2.9 Applications of pyrotechnics.

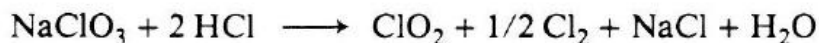
pyrotechnic	area of application	example
heat generating pyrotechnics	first fires, primers	
	pyrotechnic mixtures in detonators (blasting caps, detonators or primers)	see Fig. 2.14
	electric “matches” in initiators (“first fires”)	Ox: KNO_3 , BaO_2 Fuel: Mg, Ti, Si see Fig. 2.14
	incendiary devices percussion primers delay compositions (bombs, projectiles, grenades)	$\text{KClO}_3 + \text{TNT} + \text{PbO}_2$, Sb_2S_3 gassy: blackpowder gasless: metal oxide and –chromate + metal powder
	matches	head: Sb_2S_3 or $\text{S}_8 + \text{KClO}_3$ striking surface: $\text{P}_{\text{red}} + \text{glass}$
smoke-generating pyrotechnics	smoke munition	
light-generating pyrotechnics	signal flares	
	decoy munition (IR region) fireworks	MTV

Tabelle 10-11. Strukturelle und physikalische Daten ausgewählter Halogenoxide.

	Struktur, Symmetrie	$d(\text{O}-\text{X})/\text{pm}$	$\Delta H_B^\circ{}^a$	Fp./°C	Kp./°C
Cl_2O	C_{2v}	170	80 (g)	-121	2
Cl_2O_3	$\text{OCl}-\text{ClO}_2$		ca. 190	-45	Zers. ab 45
ClO_2	C_{2v}^b	147	103 (g)	-59	11
ClO_3	C_{3v}	150 (Ar-Matrix)	—	—	—
Cl_2O_4	$\text{ClOClO}_3, \text{C}_s^c$		ca. 180	-117	45, Zers.
Cl_2O_6	$\text{ClO}_2^+ \text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_2^+, 142$ $\text{ClO}_4^-, 146$		4	203, extrapoliert
Cl_2O_7	C_2	142, terminal 172, verbrückend	272 (g)	-92	81
ClClO_2	C_s	144			
Br_2O	C_{2v}	185	ca. 110	-18, Zers.	
Br_2O_3		161; 185; 186		Zers. ab -40	
BrO	$\text{C}_{\infty v}$	172	ca. 126		
Br_2O_4^d			ca. 52	Zers. ab -40	
Br_2O_5	C_s	161, terminal 189, verbrückend			
IO	$\text{C}_{\infty v}$	187	ca. 175		
I_2O_4	$(\text{IO}^-)_n \cdot n \text{IO}_3^-$			130	Zers. ab 135
I_4O_9	$\text{I}(\text{IO}_3)_3$			75	Zers. ab 75
I_2O_5	C_1 (nicht C_{2v})	194, verbrückend 180, terminal	-158 (s)	ca. 300, Zers.	
I_2O_6	$(\text{IO}_2^+)_n n \text{IO}_4^-$				

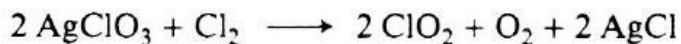
^a alle Werte in kJ mol^{-1} ^b ClO_2 liegt im festen Zustand dimer als $(\text{ClO}_2)_2$ vor, s. Text^c „Chlorperchlorat“^d im temperaturabhängigen Gleichgewicht mit BrO_2

Technisch wird ClO_2 meist aus NaClO_3 durch Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure bzw. SO_2 als Reduktionsmittel hergestellt:

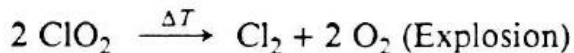


Das gasförmige, stark oxidierend wirkende und explosive ClO_2 wird unmittelbar nach der technischen Synthese mit inerten Gasen verdünnt.

Im Labormaßstab kann man reines ClO_2 durch Reaktion von Cl_2 mit AgClO_3 gewinnen:



Auch die Umsetzung von Chloraten mit konzentrierter Schwefelsäure liefert ClO_2 („Knallprobe“ im Trennungsgang):



Erst kürzlich konnte gezeigt werden, daß das oberhalb von -108°C paramagnetische ClO_2 (isoelektronisch zu SO_2^- ; vgl. auch $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) im Kristall als diamagnetisches Dimer vorliegt, wobei sich die ClO_2 -Moleküle paarweise mit jeweils entgegengesetzten Dipolmomenten anordnen (Abb. 10-15) [24 a, b].

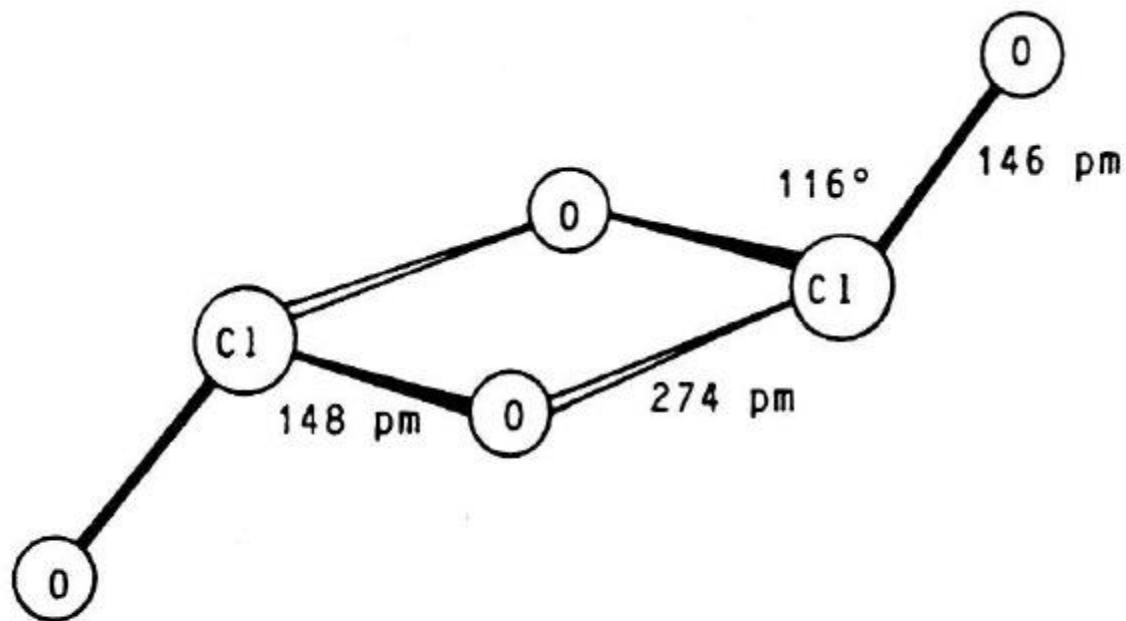


Abbildung 10-14. Struktur des festen, dimeren $(\text{ClO}_2)_2$.



MO vs. VB ClO_2



Smoke Munitions

Potassium chlorate oxidizer, KClO_3 (ca. 35%) sugar as a fuel (ca. 20%), and one or more dyes, with about 40-50% content of the dye. About 2% sodium bicarbonate may be added as a coolant, to lower the burning temperature. Its coolant properties arise because 2 moles of sodium bicarbonate will endothermically decompose into one mole each of sodium bicarbonate, carbon dioxide and water. In addition to reducing flame temperatures of smokes, coolants are also used to reduce the sensitivity of smoke mixes, given the large amount of potassium chlorate used in these mixes.

Red: Disperse Red 9 (1-methylamino anthraquinone, **A**)
Orange: Sudan I, 1-phenylazonaphth-2-ol (**B**)
Yellow: Vat Yellow 4 (**C**)

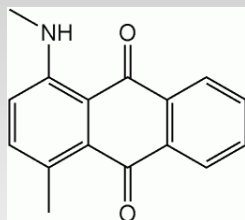
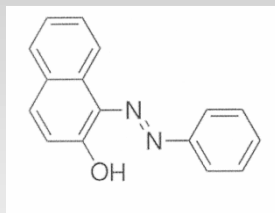
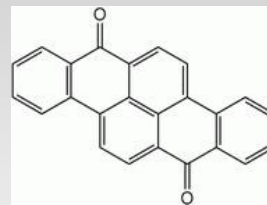
**A****B****C**

Fig. 2.28 Ingredients for colored smoke



Red Smoke Iraq



Iraq Move Out Purple



Medic Iraq



Versuche: KClO_3 + Zucker

