

Kap.5 Halogene

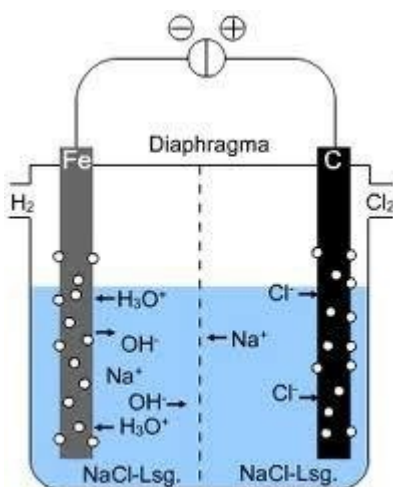
Nahe der Oberfläche der Erde trifft man auf die natürlichen Salzlagerstätten. Die Weltmeere sind recht konzentrierte Salzlösungen (ca. 3.5 g/l), in ariden Gebieten haben sich Salzseen und Salzpfannen gebildet (Salar Uyuni im Süden Boliviens). Die Salzablagerungen vergangener Erdepochen finden sich als Salzstöcke im Lockergestein in nicht allzu großer Tiefe. Diese Salze beinhalten die Metalle Na, K, Mg, Ca und die Säurereste Chlorid, Bromid, Carbonat und Sulfat, in geringerer Konzentration auch Iodid. Den Säuren Chlorwasserstoff bzw. Salzsäure, Brom- und Iodwasserstoffsäure liegen Elemente zugrunde, die als Elementstoffe nirgends in der Natur auftreten, da sie sich sofort Verbindungspartner suchen würden. Sie haben den Gruppennamen 'Halogene' bekommen, was nichts anderes als Salzbildner heißt ('αλος Salz γένναν bilden'). Um sie aus ihren Salzen oder den Wasserstoffverbindungen zu erhalten, eignet sich am besten der elektrische Strom. Es wird eine Salzlösung der Elektrolyse unterworfen. Da die Salze der Halogenwasserstoffsäuren recht gut wasserlöslich und in Ionen dissoziiert sind, kann die Elektrolyse im Unterschied zur Gewinnung der Alkalimetalle direkt in wässriger Lösung durchgeführt werden. Man gewinnt großtechnisch auf diese Weise durch die 'Chloralkalielektrolyse' das Chlor.

5.1 Chloralkalielektrolyse

Bei der Elektrolyse scheidet sich Chlor an der Anode (+Pol) ab. Ein Teil löst sich in Wasser, doch entsteht nach Sättigung der Wasserlösung auch Gas. An der Kathode (-Pol) wird Wasser 'entladen' (eigentlich geladen),



es entsteht Wasserstoff und Lauge. Die Elektrolyse muss nun so durchgeführt werden, dass das anodisch gebildete Chlor und die kathodisch gebildete Lauge sich nicht vermischen, da diese beiden Stoffe miteinander reagieren ($\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}$). Das kann auf verschiedene Weise realisiert werden. Zum Ausgleich des durch die Elektrolyse bedingten Ladungsüberschuss' müssen Kationen in den Kathodenraum oder Anionen in den Anodenraum diffundieren. Wird die konzentrierte Salzlösung im Anodenraum zugegeben, so ist dort die Konzentration an Cl^- -Ionen immer hoch, so dass keine OH^- -Ionen in den Anodenraum und nur Alkaliionen in den Kathodenraum diffundieren. Die Trennung ist allerdings nicht vollständig, es wird sich immer etwas Salz im Kathodenraum befinden, so dass die erhaltene Lauge stets etwas Salz enthält, was für viele Zwecke nicht erwünscht ist.



Möchte man neben Chlor eine chloridfreie Lauge erhalten, muss Anoden- und Kathodenraum voneinander getrennt werden. Dies geschieht heute durch 'Ionenaustauschmembranen', eine Plastikfolie, die chemisch so modifiziert ist, dass sie nur Kationen hindurch lässt (sie ist mit kleinsten Kanälen versehen, die im Inneren SO_3^- -Gruppen chemisch angebunden enthalten, die Gegenionen sind beliebige Kationen, die von einer Gruppe zur anderen und so durch die Kanäle wandern können, während Anionen elektrostatisch zurückgestoßen werden). Wird jetzt im Anodenraum z. B. NaCl nachgefüllt, so wandern die überzähligen Na^+ -Ionen durch die Membran in den Kathodenraum in dem Maße wie dort OH^- entsteht. Ein gewisser Nachteil des Membranverfahrens ist einmal der ohm'sche Widerstand der Membran, der eine zusätzliche Spannung erfordert, die als Stromwärme verloren geht, zum anderen muss die zu elektrolysierende Salzlösung sehr rein sein, da höher geladene Ionen (Ca^{2+}) die Membran bevorzugt belegen.

Das auf diese Weise gewonnene Chlor, ein gelbgrünes, aggressives Gas, kann in Stahlflaschen gepresst oder in Kesselwagen unter Druck (Sp. -34°C) transportiert werden. Die Hauptmenge geht in die Produktion von Vinylchlorid zur Herstellung von Polyvinylchlorid, PVC. Traditionell wurde Chlor als universelles Bleichmittel eingesetzt, insbesondere in der Papierindustrie. Da die chlorhaltigen Abwässer große Probleme bei der Entsorgung bereiten, versucht man heute, ohne 'Chlorbleiche' auszukommen. Es zeigte sich, dass Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , in weitem Maße Chlor als Bleichmittel ersetzen kann. Eine weitere Anwendung von Chlor war die als Desinfektionsmittel. Sowohl Trinkwasser, als auch Schwimmbäder wurden mit Chlor desinfiziert, 'gechlort', was oft am Geruch zu erkennen war. Auch hier gibt es mittlerweile Alternativen. Für die Desinfektion von Schwimmbädern wird statt Chlor Chlordioxid, ClO_2 , eingesetzt, welches sehr viel wirksamer ist, so dass man für den selben Effekt viel kleinere Mengen benötigt. In der Trinkwasseraufbereitung und in der Lebensmittelindustrie setzt man zunehmend Ozon, O_3 , als Entkeimungsmittel ein.

5.2 Brom

Das Brom erhält man aus Bromiden mit Chlor. Nach den Erklärungen im Grundlagenteil stellt die Reaktion



Eine Redoxreaktion dar, Bromid wird durch Chlor zu Brom oxidiert, Chlor durch Bromid zu Chlorid reduziert. Die Reaktion läuft dann in der angegebenen Richtung ab, wenn Chlor gegenüber Brom das stärkere Oxidationsmittel ist. Man kann das am sog. Standardpotential ablesen.

$$\text{F}_2/\text{F}^- \quad 3.05 \text{ V}$$

$$\text{Cl}_2/\text{Cl}^- \quad 1.36 \text{ V}$$

$$\text{Br}_2/\text{Br}^- \quad 1.06 \text{ V}$$

$$\text{I}_2/\text{I}^- \quad 0.45 \text{ V}$$

Die Anordnung ist so wie die Elemente im PSE übereinander stehen und man sieht, dass die Oxidationskraft von oben nach unten abnimmt, d. h. das jeweils darüber stehende Halogen vermag das darunter stehende aus seinen Salzen in Freiheit zu setzen, zu oxidieren.

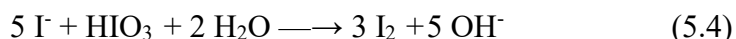
Die hauptsächliche Quelle für Brom ist ein Magnesiumbromid $\text{MgCl}_2\text{MgBr}_2$, Carnallit, ein Mineral, in welchem MgCl_2 und MgBr_2 zusammen auskristallisiert sind. Es findet sich zuoberst in Salzlagern in Mischung mit MgCl_2 als das am besten lösliche Salz und Brom wird daraus nach der obigen Reaktion gewonnen.

Brom ist einer der wenigen bei Raumtemperatur flüssigen Elementstoffe. Die Flüssigkeit hat eine hohe Dichte (3.14 g/cm^3) und einen hohen Dampfdruck. Die hohe Dichte ist auch bromierten Kohlenwasserstoffen eigen. Diese zeigen einen hohen Brechungsindex und werden wegen der großen Dichte in der Mineralogie zur schnellen Unterscheidung von Mineralien herangezogen, indem manche leichten Mineralkörner aufschwimmen. Wegen seines aggressiven chemischen Verhaltens ist Bromdampf giftig ($\text{MAK } 0.7 \text{ mg/m}^3$). Die Flüssigkeit führt auf der Haut zu schweren Verätzungen.

Zur Verwendung von AgBr in der Analog-Photographie s. Kap.8.

5.3 Iod

Iod wird aus dem Meerwasser von Tangen angereichert und die traditionelle Quelle für Iod war die Asche von getrocknetem und verbranntem Tang. Eine ergiebigere Quelle findet sich im Chilesalpeter, der das Salz $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, Calciumiodat, enthält. Die Reinigung von Chilesalpeter geschieht durch Lösen und Auskristallisieren (Umkristallisieren), wobei das Iodat als noch besser löslich in der Mutterlauge verbleibt. Da hier Iod mit Sauerstoff verbunden, also in oxidierter Form vorliegt, gewinnt man das Element durch Reduktion. Es wird ein Teil (1/5) des Iodats mit SO_2 zu Iodid reduziert und der Rest nach



zu I_2 'komproportioniert'.

Iod ist bei Raumtemperatur ein fester Stoff. Es besitzt aber einen hohen Dampfdruck so dass in einem geschlossenen Gefäß über den Iodkristallen immer ein wenig violetter Ioddampf zu sehen ist. Beim Erwärmen sublimiert es leicht, Gefäße, in denen Iod aufbewahrt wird, zeigen bald Kristalle an der Gefäßwand. Es wird berichtet, dass sich über den 'tortas', den Salzhäufen aus Chilesalpeter in der chilenischen Atacama-Wüste, tagsüber bei Sonneneinstrahlung eine feine violette Wolke aus Ioddampf bildet, die nachts verschwindet. In diesem Sinne gibt es Iod als einziges Halogen in der freien Natur.

Iod ist mit braungelber Farbe in Wasser ein wenig löslich. Die in der Medizin und Biologie gebrauchte 'Iodlösung' (Lugol'sche Lösung) ist eine Salzlösung die als Anion das Triiodid, I_3^- ($\text{I}_2 + \text{I}^-$) enthält und die aus I_2 und KI bereitet wird. In dieser Form ist Iod gut wasserlöslich und reagiert wie die Neutralverbindung I_2 . In organischen Lösemitteln löst sich Iod gut und zwar mit dunkelvioletter Farbe. Besonders eindrucksvoll ist die Reaktion mit gequollener Stärke (s. Kap.17.2.1). Die Riesenmoleküle der Stärke sind helical zu Kanälen aufgerollt. In die Kanäle lagert

sich Iod ein, was zu einer enormen Farbvertiefung zu blauschwarz führt.

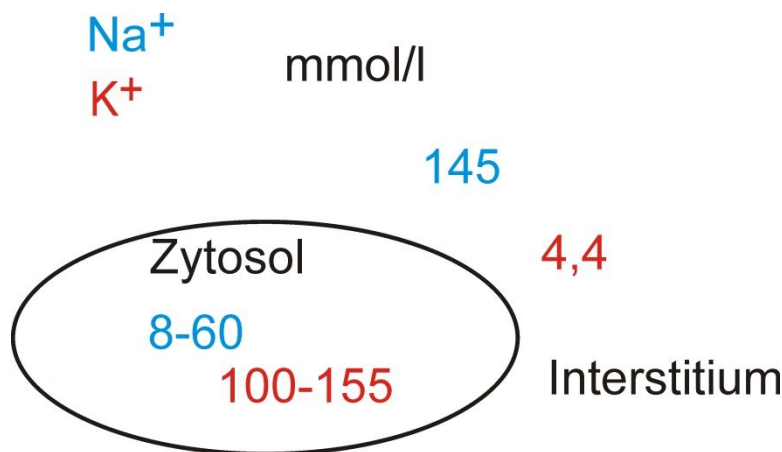
5.4 Fluor

Das leichteste Halogen, das Fluor, ist nicht nur das aggressivste der Halogene, sondern ist das reaktionsfähigste Element überhaupt. Außer mit Sauerstoff reagiert Fluor spontan mit allen anderen Elementen. Sogar die Edelgase, zumindest Kr und Xe, von denen man lange Zeit annahm, dass sie überhaupt keine chemischen Verbindungen eingehen können, bilden Verbindungen mit Fluor. Fluoride als Salze kannte man schon um 1800 und konnte auch aufgrund bekannter Gesetzmäßigkeiten extrapolieren, dass sich darin ein Halogen verbirgt, doch gelang es nicht, dieses in elementarer Form darzustellen. Fluor taucht auch in Mendelejews Periodensystem von 1869 an der richtigen Stelle und sogar mit der richtigen Molmasse auf, obgleich es bis dahin nie dargestellt worden war. Nach seinem Standardpotenzial ist Fluor ein so starkes Oxidationsmittel, dass nichts vor seiner Oxidationskraft sicher ist. Aus Fluoridmineralien, am verbreitetsten ist der Flussspat, CaF_2 , kann mit konz. Schwefelsäure leicht die Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure), HF, ausgetrieben werden. Diese ist ein Gas, welches allerdings bereits bei 19.5°C zu einer Flüssigkeit kondensiert. (vgl. Sp. von HCl -85°C). Wegen seines hohen Potenzials, das durch kein anderes Oxidationsmittel übertroffen wird, kann Fluor nur elektrolytisch gewonnen werden. Da Fluor mit Wasser reagiert ($\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HF} + \frac{1}{2} \text{O}_2$), kann man die Elektrolyse nicht in Wasser durchführen. Man verwendet reine, wasserfreie Flusssäure, HF, der etwa 10% KF zugesetzt werden. Als Gefäßmaterial wird die Nickellegierung Monel verwendet, als Elektroden ebenfalls Nickelbleche, die sich mit einer Schicht von Nickelfluorid, NiF_2 , überziehen und das Metall vor weiterem Angriff schützen. Auf diese Weise ist der Elementstoff Fluor von dem französischen Chemiker Henri Moisson 1884 erstmals dargestellt worden.

Fluor selbst hat naturgemäß kaum Anwendung gefunden. Die Flusssäure, eine im Sinne der Säure-Base-Theorie nur mittelstarke Säure ähnlich der Phosphorsäure, spielt als Ätzmittel eine Rolle. So wird Glas von wässriger Flusssäure unter Bildung des flüchtigen SiF_4 geätzt ($4 \text{HF} + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), was in der Kunstglaserei Anwendung findet. Auch bei der Chip-Herstellung aus Si-Wafern findet wiederholtes Ätzen mit HF statt. Da Flusssäure auch auf der Haut unangenehme und nur schwer heilende Verätzungen hervorruft, ist größte Vorsicht mit ihrem Umgang geboten.

Bekannt ist der Kunststoff 'Teflon' (Beschichtungsmaterial für Bratpfannen), Polytetrafluorethylen, der durch (in diesem Falle spontan erfolgende) Polymerisation aus fluoriertem Ethylen, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, entsteht. Da er nur Fluor und Kohlenstoff enthält ist er nicht nur ein gegen alle Chemikalien resistentes, sondern auch eines der wenigen Materialien, die von Fluor nicht angegriffen werden. Fluorierte Verbindungen sind oft besonders flüchtig und auch wasserabweisend. Bayer-Leverkusen hat einige Zeit fluorierte Carbonsäuren hergestellt, die die Eigenschaft haben, in kleiner Menge die Oberflächenspannung und Viskosität von Flüssigkeiten enorm herabzusetzen und als Netzmittel eingesetzt wurden. Auch sind Metallfluoride von Metallen in höchster Oxidationsstufe i. A. Gase. Dies trifft auch für Uranhexafluorid, UF_6 , zu, das als Gas zur Trennung der Uranisotope (^{235}U und ^{238}U) in Gaszentrifugen zur Anreicherung spaltbaren Materials für die Herstellung von Atombomben dient.

5.5 Physiologische Rolle der Halogenide



Halogenidsalze sind für Organismen unentbehrlich. In erster Linie sind es NaCl und KCl , die in unserem Körper für das 'Elektrolytgleichgewicht' sorgen. Man kann das schon daran sehen, dass Eiklar des Hühnereiweiß' sich besser in einer verdünnten Kochsalzlösung als in reinem Wasser löst und hier weniger zum Ausflocken neigt.

Über die Zellmembran wird ein konstanter Konzentrationsunter-

schied von K^+ - und Na^+ -Ionen aufrecht erhalten und zwar mit den in der Zeichnung angegebenen Konzentrationen. Durch einen speziellen biochemischen Pumpmechanismus werden, ATP getrieben, Na^+ -Ionen nach außen und K^+ -Ionen nach innen, entgegen dem Konzentrationsgefälle, befördert. Sind die Gesamtkonzentrationen zunächst innen und außen gleich, werden durch den 'aktiven Transport', pro ATP drei Na^+ nach außen und zwei K^+ nach innen befördert. Die Kationenkonzentration im Zytosol wird damit gegenüber dem Interstitium erhöht, d. h. es entsteht über die Zellmembran ein elektrisches Potenzial, das sog. Ruhepotenzial. Die Aufrechterhaltung eines solchen Potenzials ist für die Funktion des Organismus unabdingbar und ein nicht unerheblicher Teil des durch den Energiestoffwechsel (Verbrennen von Nahrung) gewonnenen ATP verwendet der Organismus für diesen Ionentransport.