

Галогены: F, Cl, Br, I, At

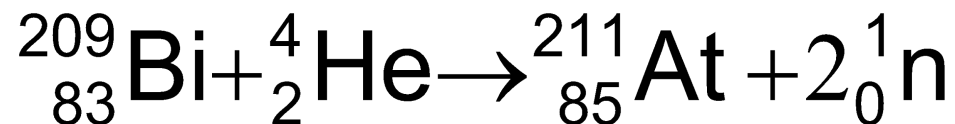
	Сродство к e^- ,	χ_p	Атомный радиус, Å	Основные степени окисления
F	334	3,98	0,64	-1, 0
Cl	355	3,16	0,99	-1, 0, +1, +3, +5, +7
Br	325	2,96	1,14	-1, 0, +1, +5, +7
I	300	2,66	1,33	-1, 0, +1, +5, +7
At				-1, 0, +1, +5

Распространенность в природе

- $F > Cl > Br > I \gg At$ ($\tau_{1/2} (^{210}At) = 8,1$ часа)
- CaF_2 – плавиковый шпат (флюорит)
- $NaCl$ – галит, $KCl \cdot NaCl$ – сильвинит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - карналлит, $NaBr$, NaI – месторождения и природные воды
- $NaIO_3$ – в месторождениях нитратов щелочных металлов

Открытие элементов

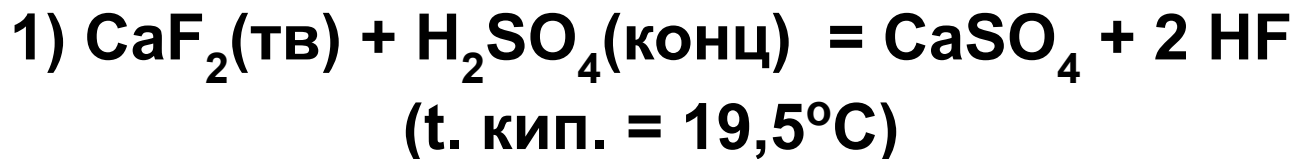
- F_2 - открыт в 1886 г., Муассан (Франция)
- Cl_2 - открыт в 1774 г. Шееле (Швеция)
- Br_2 – открыт в 1825 г., Левиг (студент университета Хайдельберг, Германия) или Ж. Балар (Франция) в 1826 г.
- I_2 – открыт в 1811 г., Куртуа (Франция) – фабрикант производства мыла и соды; название дал Гей-Люссак в 1813 г.
- At – открыт в 1940 г. Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре (США); название дали в 1947г. после войны; получен в циклотроне по ядерной реакции при бомбардировке Bi мишени α -частицами



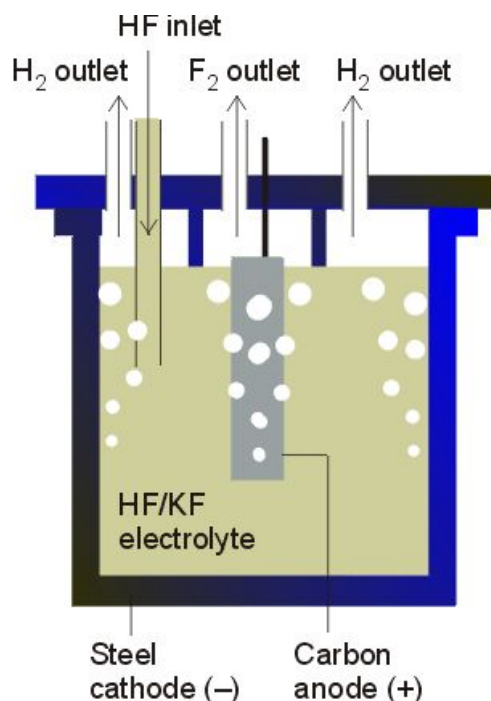
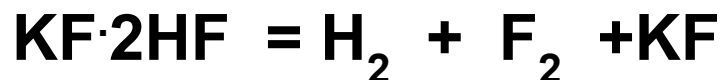
Происхождение названий

- F – греческое *фторос* – разрушение, гибель
- Cl – греческое *хлорос* – желто-зеленый
- Br - греческое *бромос* – зловонный
- I – греческое *иодес* – темно-синий
- At – греческое *астатос* – неустойчивый

Получение F₂



Электролиз расплава кислой соли:

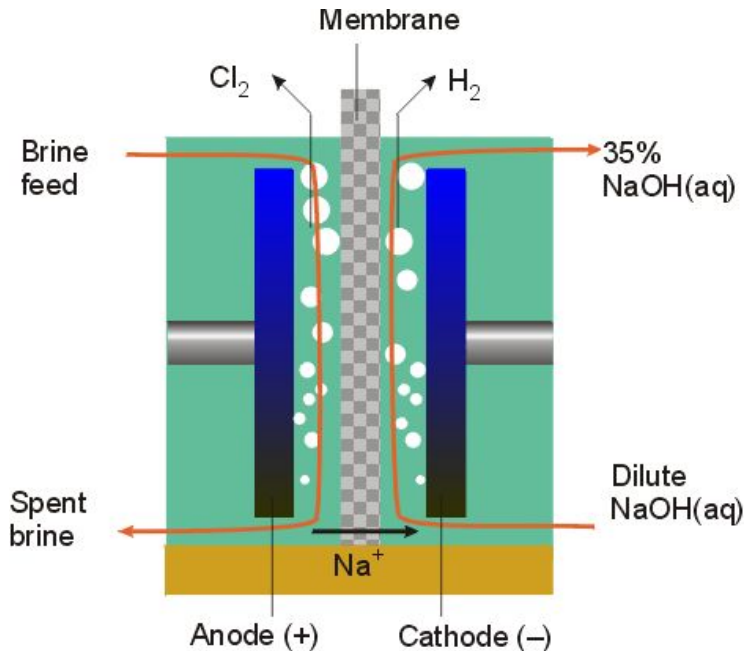
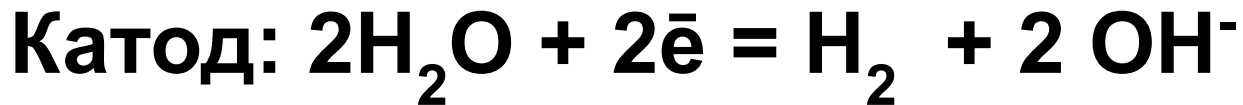
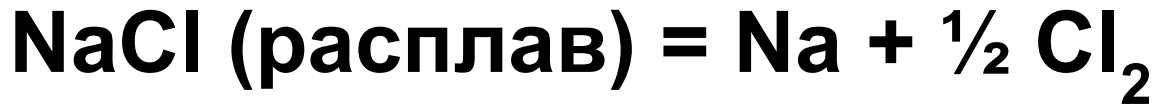


Ni и сплав Ni + Mo (монель),
политетрафторэтилен

2) Термолиз $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ при 540-560°C
(ИНХ СО РАН, В. Н. Митькин,
1976г.)



Получение Cl_2



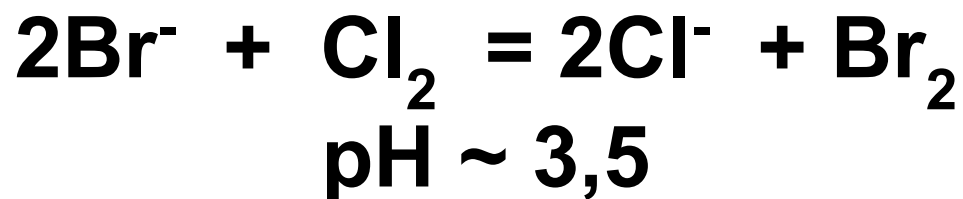
Анод покрывают RuO_2 , чтобы не шло окисление воды

Лабораторные способы получения Cl_2

Взаимодействие конц. HCl с различными окислителями: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($t^\circ\text{C}$), MnO_2 ($t^\circ\text{C}$), KClO_3 , PbO_2

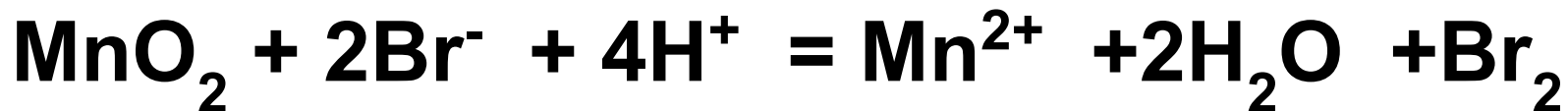
Получение Br₂

- **Промышленный** – хлорирование рассолов, содержащих Br⁻ (морская вода и вода некоторых озер)



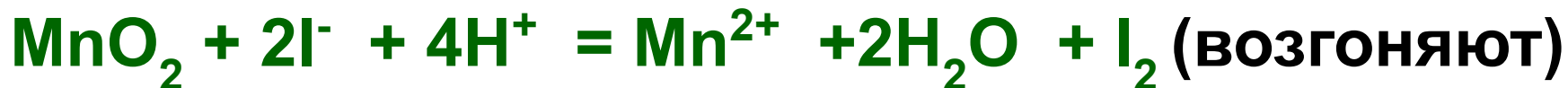
t кипения = 58,8°C (отгоняют потоком воздуха)

- **Лабораторный способ** (редко)



Получение I₂

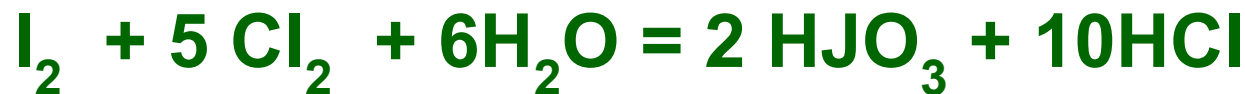
- Лабораторный способ (редко)



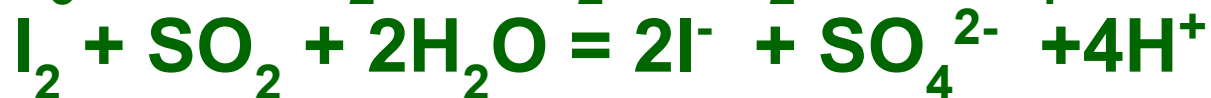
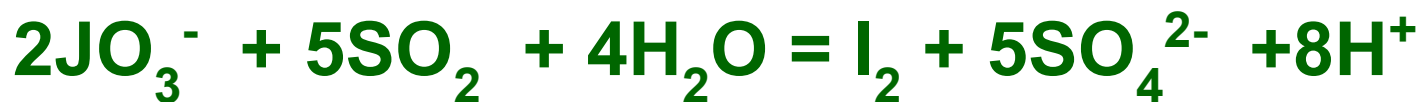
- Промышленный – хлорирование растворов, содержащих I⁻



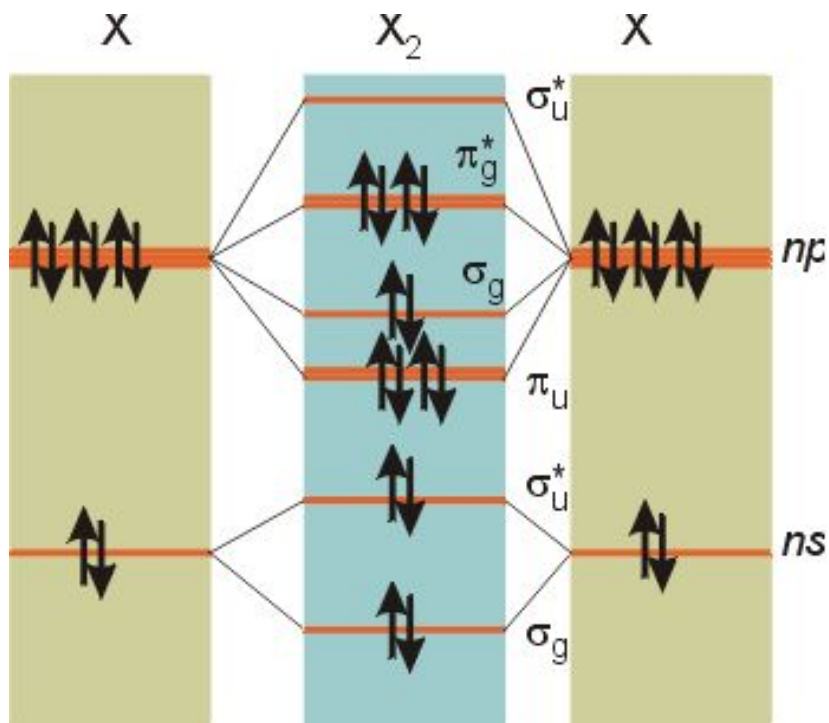
- Избыток Cl₂:



- Иодаты осторожно восстанавливают:



Свойства простых веществ X_2



Уменьшение разности между
ВЗМО \rightarrow НСМО (НОМО \rightarrow
LUMO)

Окраска:

F_2 - слабая окраска,
желтоватая

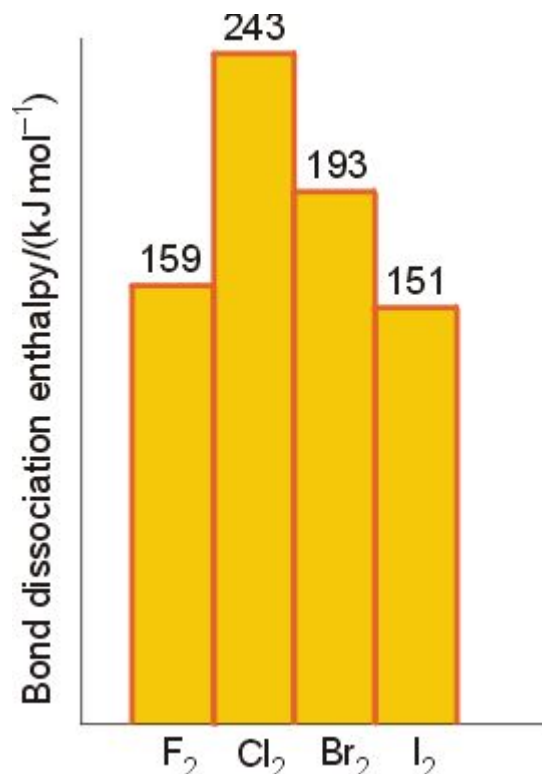
Cl_2 - желто-зеленый

Br_2 - красно-коричневый

I_2 - пурпурный

Особые свойства F

1) Связь F-F более слабая, чем Cl-Cl



2) Средство к электрону у F неожиданно меньше, чем у Cl

Особые свойства F

3) Соединения фтора более летучие, по сравнению с соединениями хлора

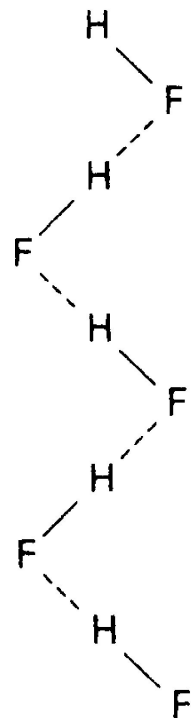
t. кип. $\text{CF}_4 = -128^\circ\text{C}$, t. кип. $\text{CCl}_4 = +77^\circ\text{C}$

t. кип. $\text{PF}_3 = -101^\circ\text{C}$, t. кип. $\text{PCl}_3 = +76^\circ\text{C}$

F менее поляризуемый \Rightarrow

дисперсионные взаимодействия
меньше

4) Аномально высокая t кип. HF



Особые свойства F

- 5) F – самый электроотрицательный элемент
- 6) По способности стабилизировать высшие степени окисления фтор уступает только кислороду
 IF_7 , PtF_6 , BiF_5 , $K[AgF_4]$, PbF_4 , $K_2[NiF_6]$
- 7) Фтор не образует устойчивые соединения в низших степенях окисления
 CuF – неизвестен, CuX ($X = Cl, Br, I$) – известны

Фторуглероды



CoF₃ регенерируют: $2CoF_2 + F_2 = 2CoF_3$

- Обмен галогенов



Хладоны (фреоны) – охлаждающие жидкости, пропелленты.

Проблема озоновых дыр

Получение политetraфторэтилена; Торговое название тефлон (Du Pont)



Деполимеризация при 600°C (тетрафторэтилен малотоксичен)

Галеноводороды HX

В газовой фазе: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$ (полярная ковалентная связь)

Кислотность: $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

В водных растворах:

HF – слабая ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-5}$)

HCl, HBr, и HI (сильные кислоты)

Нивелирующее влияние воды на кислотные свойства.

Степень диссоциации α в 0,1M растворе (18°C):

HF (10%), HCl (92,6%), HBr (93,5%), HI (95%)

Особенности HF

HF (жидкая) – сильная кислота

HF (газ) - сильная кислота

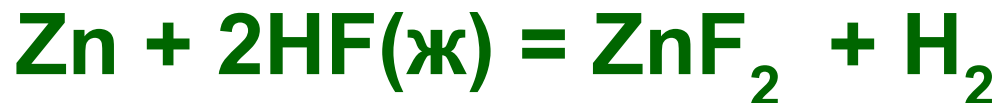
HF (в воде) - слабая кислота

Самоионизация жидкой HF



Прочная водородная связь 165 кДж/моль,
энергия ков. связи H-F равна 565 кДж/моль.

Жидкий HF – растворитель, реагирует с металлами (если не образуется прочная защитная пленка AlF_3 , MgF_2 , NiF_2)



Ох/red свойства НХ

НХ	Окислитель
HF	Окисление только на аноде!
HCl	+MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, MnO₂, ClO₃⁻, PbO₂
HBr	++Cl₂, H₂SO₄ (конц.)
HJ	+++ Br₂, H₂O₂, HNO₃, Fe³⁺, Cu²⁺

Галогениды металлов – твердые в-ва,
ионные кристаллы, как правило,
растворимы в воде.

Не растворимы в воде: AgX , PbX_2 , Hg_2X_2 ,
 CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

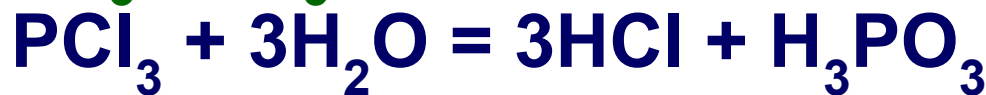
Фториды почти все не растворимы, за
исключением MF (M - щелочной металл),
 AgF , NH_4F

Галогениды неметаллов

Газы: BF_3 , SiF_4 , PF_3 , PF_5

Жидкие: BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , POCl_3

Твердые: BI_3 , PCl_5



Получение НХ

А) Синтез из простых веществ



Для увеличения выхода надо снижать Т, но это снижает скорость реакции

HF – Реакция идет со взрывом

Степень диссоциации НХ при 1000°C, 1 атм:

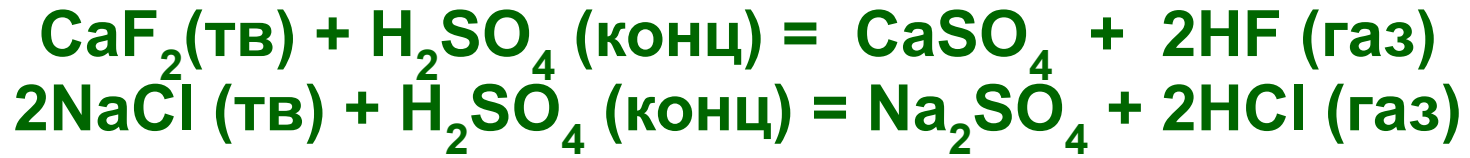
HCl – 0,014%

HBr- 0,5%

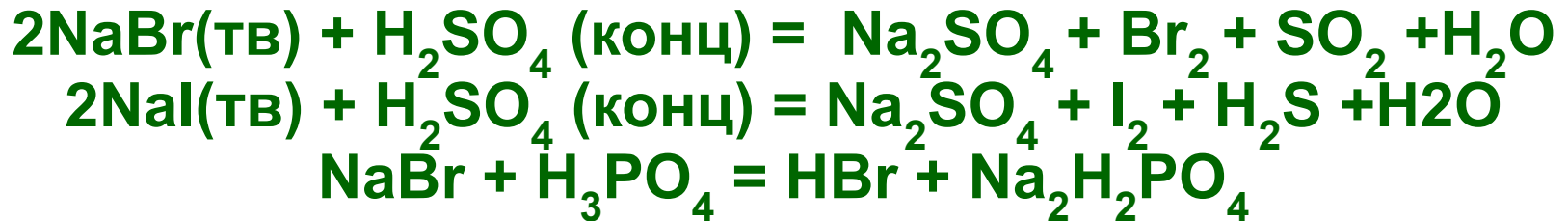
HI – 33%

Получение HX

Б) Из солей реакцией ионного обмена

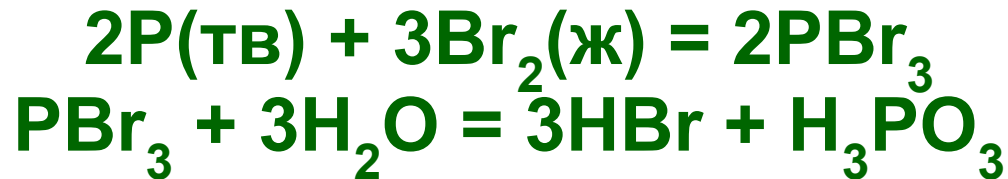


Но!!!!



Аналогично получают HI

В) Гидролиз галогенидов неметаллов



Оксиды галогенов

Неустойчивы, часто взрывают, с ними редко работают



Оксиды фтора

$F_2 + O_2$ – нет реакции при температурах 100-1000°C

$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$ (+ получается O_3 и H_2O_2)

$2F_2$ (газ) + NaOH (1% р-р) = $OF_2 + 2NaF + H_2O$

OF_2 – бесцветный газ, устойчив, сильный фторокислитель, но более слабый, чем F_2 (не реагирует со стеклом).

Дифторид дикислорода O_2F_2 – газ, разлагается выше -100°C.

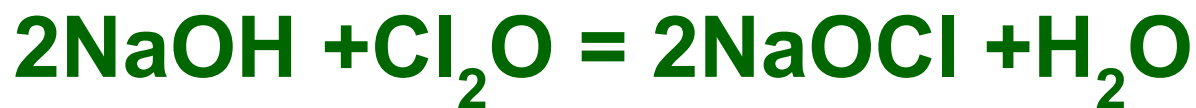
$F_2(ж) + O_2(ж) = O_2F_2$ (фотолиз)

$Pu(тв) + 3O_2F_2(г) = PuF_6(г) + 3O_2(г)$

Оксиды хлора: Cl_2O

Монооксид хлора Cl_2O – желто-коричневый газ, при нагревании разлагается со взрывом.

Ангидрид кислоты HOCl , но хорошо растворим в воде и дает очень мало HOCl .



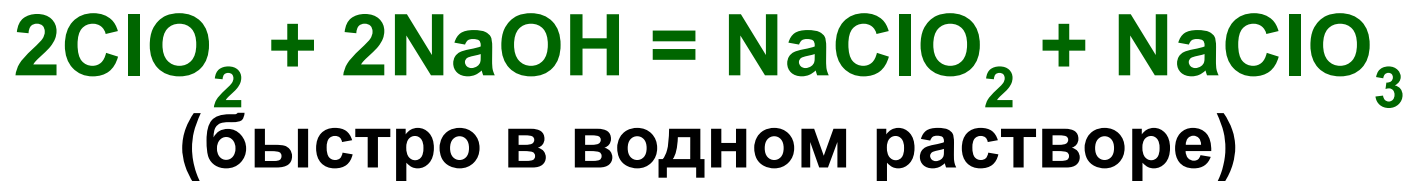
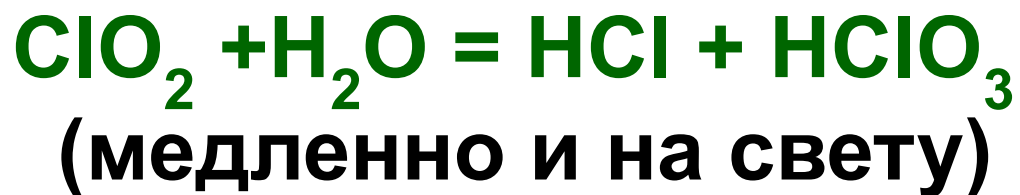
Получение:



Оксид хлора ClO_2

Диоксид хлора ClO_2 – желто-зеленый газ, парамагнитный (но не димеризуется!), термодинамически неустойчив ($\Delta_f G = +121$ кДж/моль).

Хорошо растворим в воде, но можно выделить только гидрат $\text{ClO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6-10$).

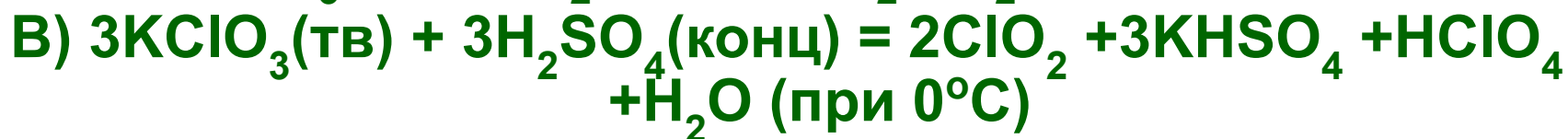
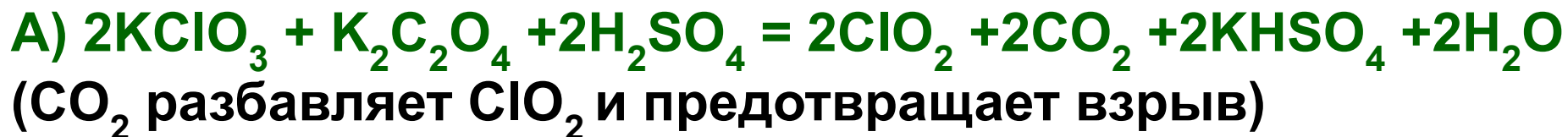


Оксид хлора ClO_2

Получение в промышленности



Лабораторные методы



Использование: обеззараживание сточных вод и питьевой воды, отбеливание бумаги.

Хлорорганические соединения – потенциальные канцерогены. Но....

Оксид хлора Cl_2O_6

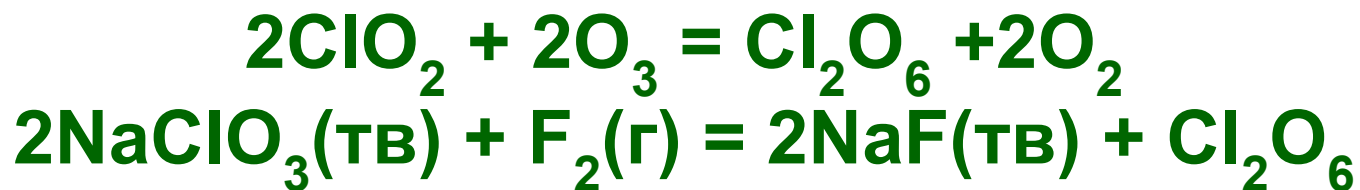
Оксид Cl_2O_6 – красная маслянистая жидкость, взрывает при соприкосновении с органикой

При -70°C – ионное смешанно-валентное соединение $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$

В газовой фазе есть равновесие димер/мономер



Получение:



Оксид хлора (VII), хлорный ангидрид Cl_2O_7

Бесцветная маслянистая жидкость, наиболее устойчив среди оксидов хлора, но взрывает при соприкосновении с органикой, при ударе, при нагревании



Строение: газ и твердое

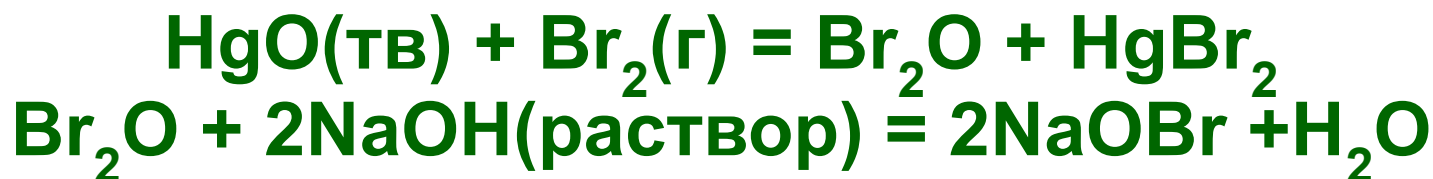


НИКОГДА НЕ ДЕЛАЙТЕ ЭТУ РЕАКЦИЮ!!!

Оксиды брома

Br_2O – красно-коричневая жидкость,
разлагается выше -40°C

Получение



Br_2O_3 – изучен мало, оранжевые кристаллы,
разлагается выше -40°C , взрывает

Строение $[\text{Br}]^+[\text{BrO}_3]^-$

Получение



Оксиды брома

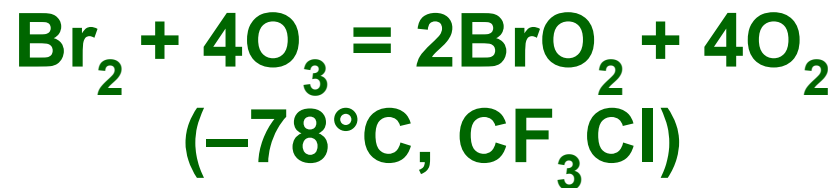
BrO_2 – желтое кристаллическое вещество,
разлагается выше -40°C



Строение твердого $[\text{Br}] + [\text{BrO}_4]^-$



Получение $\text{Br}_2(\text{ж}) + 2\text{O}_2(\text{ж}) = 2\text{BrO}_2$ (в
тлеющем разряде)



Оксиды иода

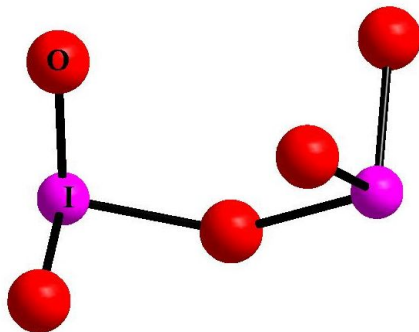
Хорошо изучен только I_2O_5 , иодный ангидрид. Белое кристаллическое вещество



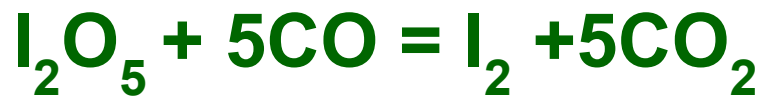
(получают при $200^\circ C$, реакция обратима)



Строение:



Аналитическая химия – количественное и быстрое определение CO



Взаимодействие X_2 с водой

Особенности F_2

Физическое растворение и химические реакции.

При низких температурах можно выделить гидрат $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$

Суммарная растворимость (с учетом всех форм) при $20^\circ C$

Cl_2 – 0,73%; Br_2 – 3,6%; I_2 – 0,03%



Экстракция неполярными растворителями:
толуол, эфир, CCl_4

Химическое взаимодействие с ВОДОЙ



Реакция диспропорционирования обратима.

$$K = 4 \cdot 10^{-4} (X = Cl); 7 \cdot 10^{-9} (X = Br); 2 \cdot 10^{-13} (X = I)$$

В щелочной среде равновесие сдвинуто
вправо



$$K = 10^{15} (X = Cl); 10^8 (X = Br); 30 (X = I)$$

Диспропорционирование гипогалогенид-
ионов



$K > 10^{15}$, HO для $X = Cl, Br$ реакция кинетически
затруднена и идет только при нагревании

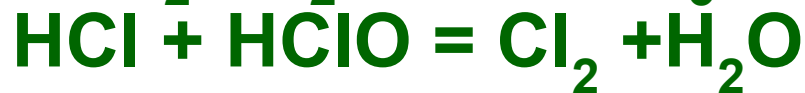
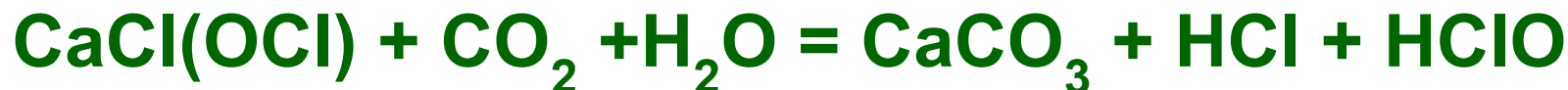
Использование в промышленности

«Жавелева» вода



Отбеливание тканей, бумаги

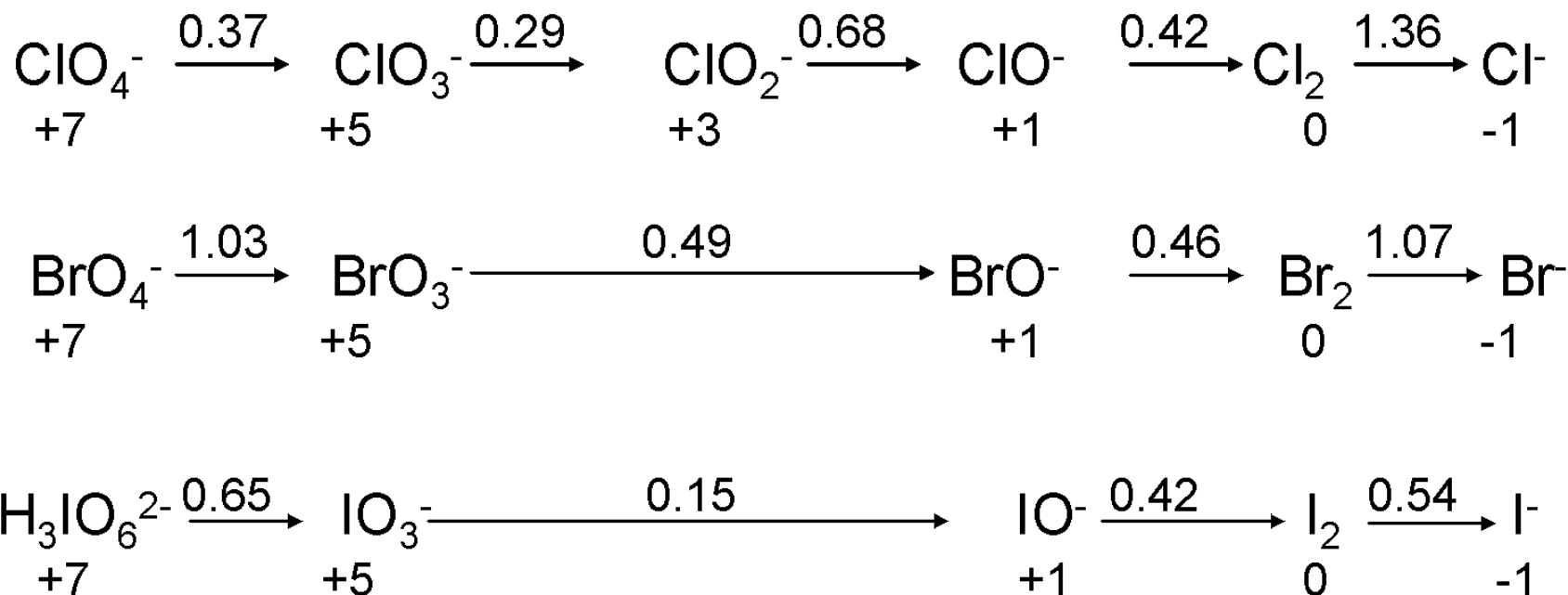
Хлорная (белильная) известь (хлорка)



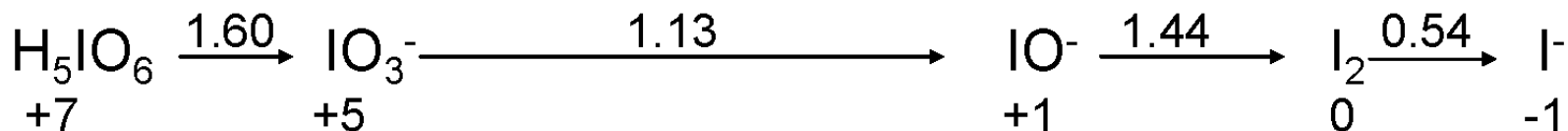
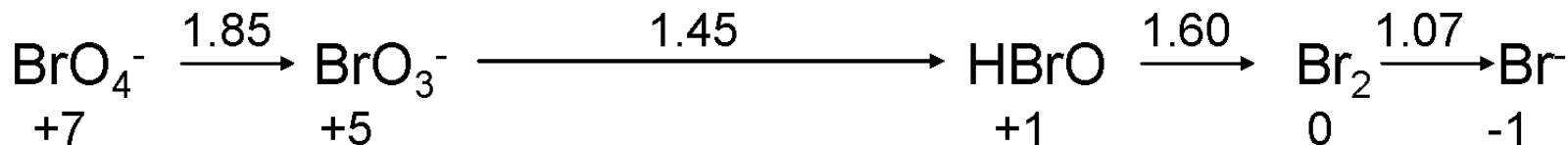
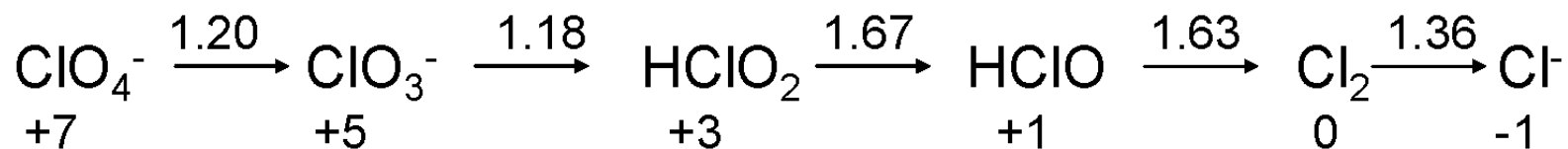
Диаграммы Латимера

Показывают стандартные потенциалы ок/ред процессов в виде схемы: степени окисления элемента уменьшаются слева на право, численные значения E_o в вольтах пишут над линией, соединяющей частицы. Для кислой среды $pH = 0$; для щелочной среды $pH = 14$.

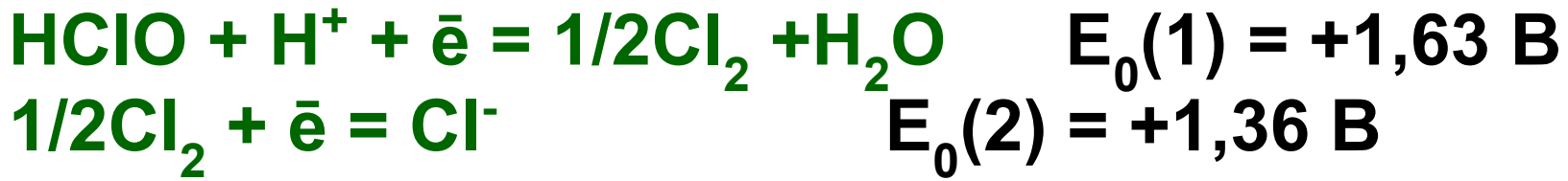
Диаграммы Латимера для галогенов (pH = 14)



Диаграммы Латимера для галогенов (pH = 0)



Задача: рассчитать E_0 для полуреакции в кислой среде: $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

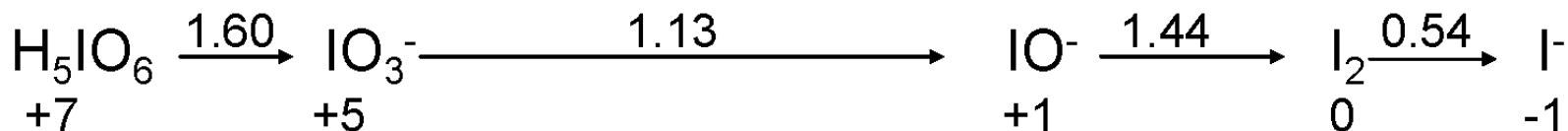
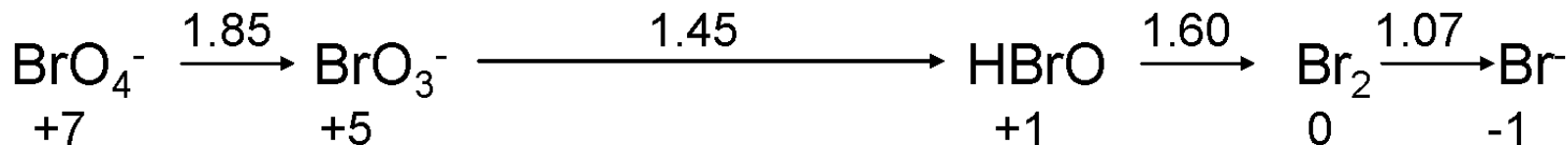
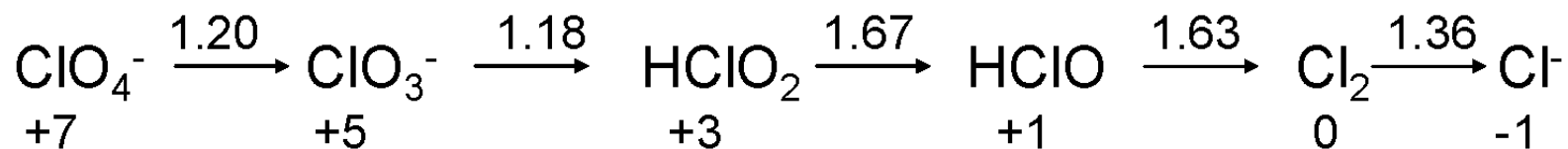


$$E_0 = (E_0(1) + E_0(2))/2 = +1,50 \text{ В}$$

Правило: диспропорционирование частицы на две соседние с ней в диаграмме Латимера термодинамически выгодно ($\Delta_r G < 0$), если потенциал справа больше потенциала слева.

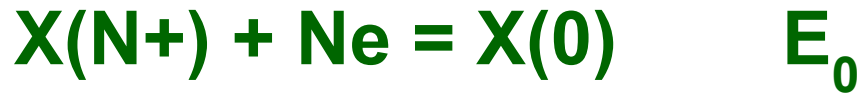
ВАЖНО: реакция может быть термодинамически выгодна, но затруднена кинетически.

Диаграммы Латимера для галогенов (pH = 0)

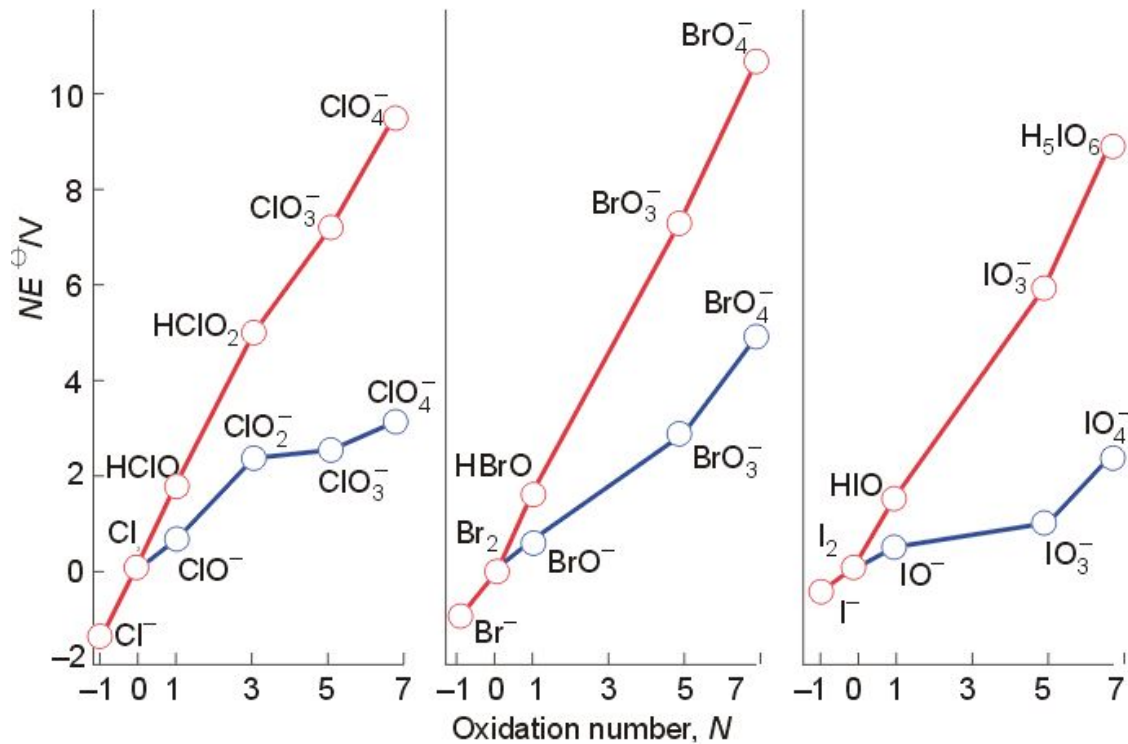


Диаграммы Фроста

График зависимости NE_0 для пары $X(N)/X(0)$ от степени окисления элемента N



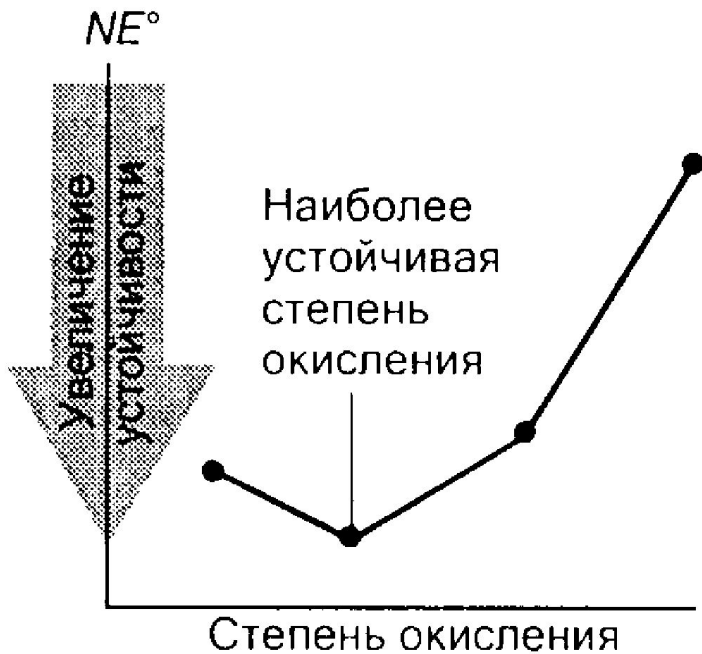
$$\Delta_r G = -NFE_0, \text{ значит } NE_0 = -\Delta_r G / F$$



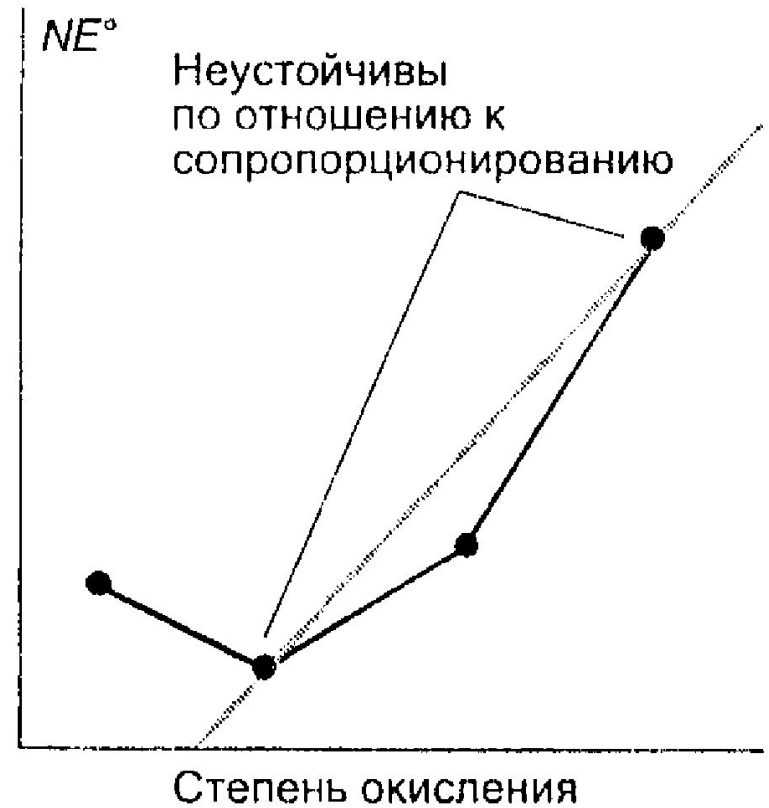
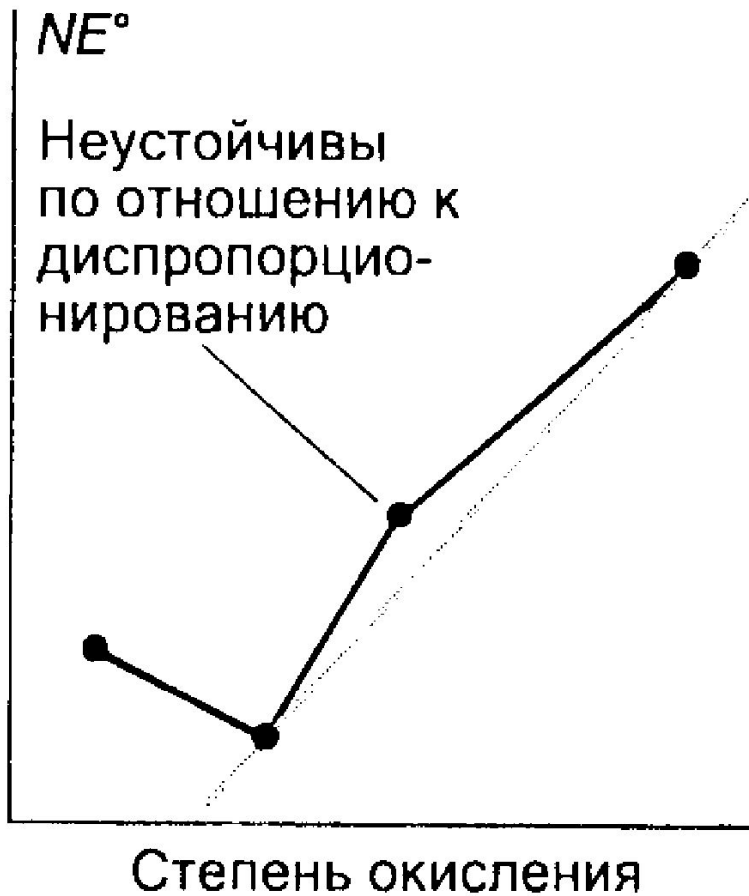
Диаграммы Фроста

Наиболее устойчивая степень окисления находится на ДФ ниже всех.

Чем больше угол наклона линии, соединяющей две точки на ДФ, тем больше E_0 соответ. полуреакции восстановления

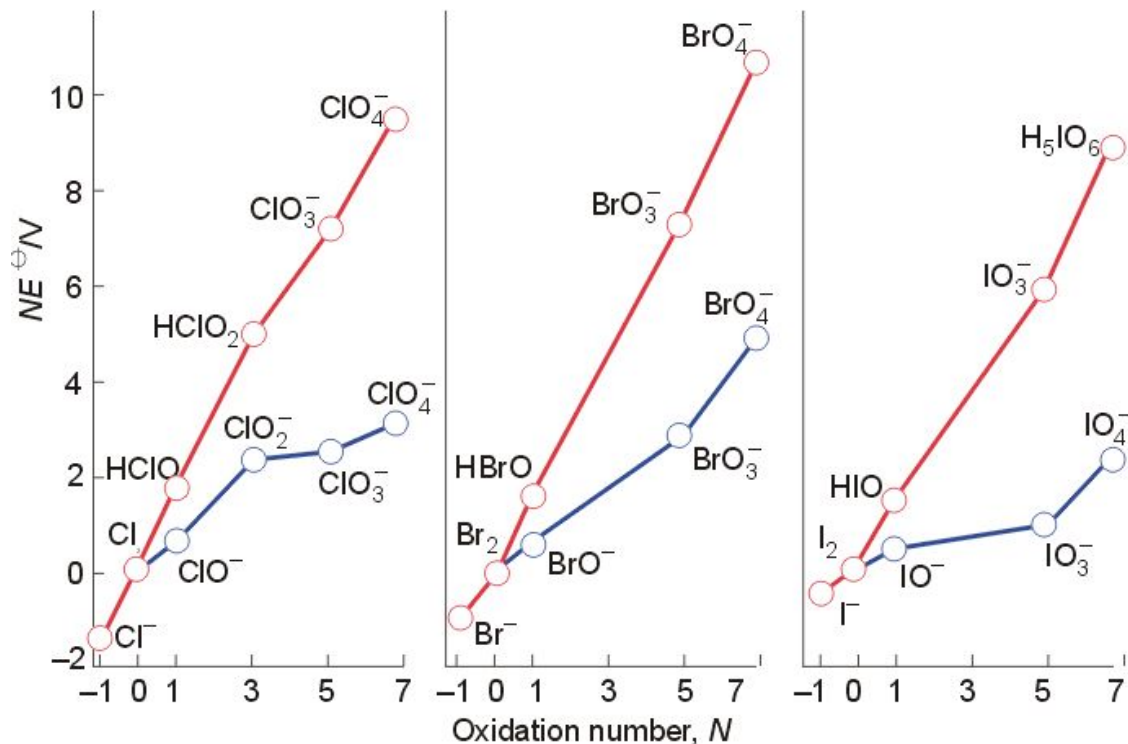


Диаграммы Фроста



Общие замечания по ДЛ и ДФ

- 1) Ок/ред реакции сильно зависят от рН и температуры. ДЛ и ДФ приводятся для 20°C и рН=0 или рН=14
- 2) Если реакция разрешена термодинамически ($\Delta_r G < 0$), это **НЕ ОЗНАЧАЕТ**, что реакция реально протекает (очень медленные реакции)



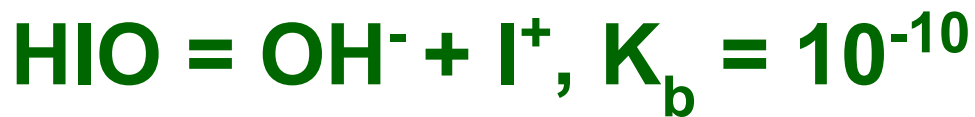
- 1) Наиболее устойчивая степень окисления для ВСЕХ ГАЛОГЕНОВ -1 (X^-)
- 2) Все диаграммы имеют крутой положительный наклон, значит ГАЛОГЕНЫ ВО ВСЕХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ (кроме -1) ЯВЛЯЮТСЯ СИЛЬНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ
- 3) В щелочной среде наклон меньше, значит ВСЕ ФОРМЫ ОСОБЕННО СИЛЬНЫЕ ОКИСЛИТЕЛИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ
- 4) Для галогенов ХАРАКТЕРНЫ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Кислородсодержащие кислоты и их соли

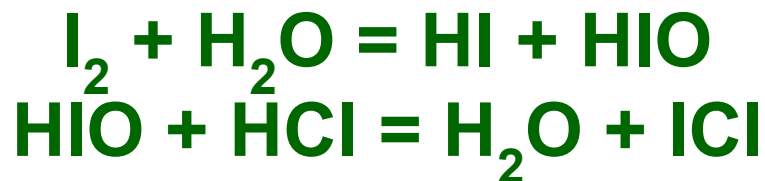
НХО: НFO(??), НСIO, НВrO, НIO

$K_a = 10^{-8}$ (X = Cl), 10^{-9} (X=Br), 10^{-11} (X=I)

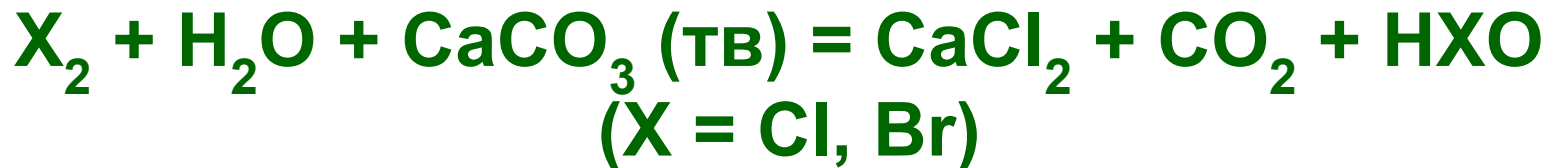
Амфотерные свойства НIO



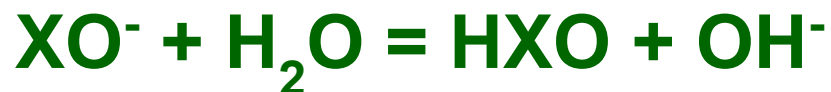
Растворимость I_2 в соляной кислоте
увеличивается



Получение кислот НХО



Соли подвергаются гидролизу (pH > 7)



Кислоты НХО являются сильными окислителями

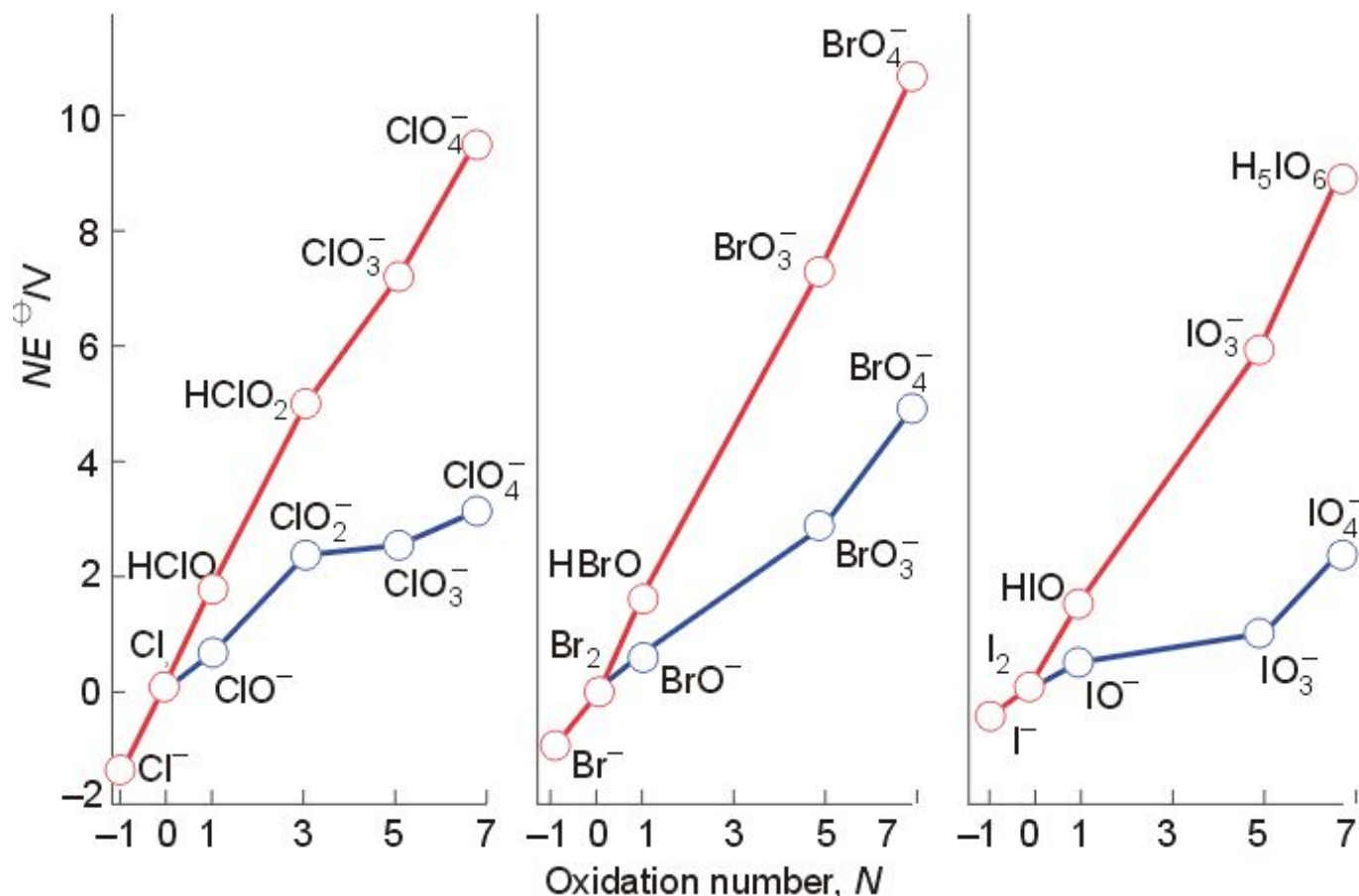
Уменьшение окислительных свойств



Уменьшение *скорости* ox/red реакций



Реакции диспропорционирования

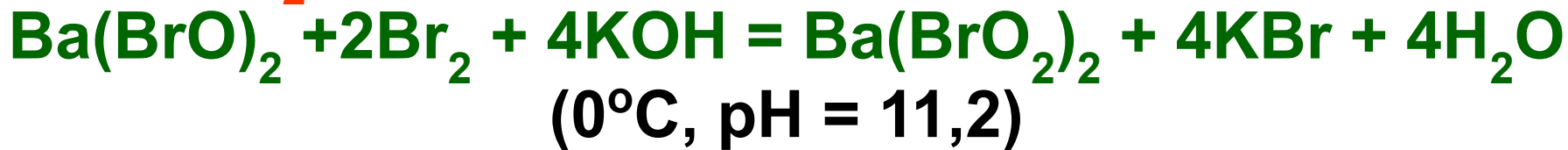


$K > 10^{15}$, HO для $X = \text{Cl}, \text{Br}$ реакция кинетически затруднена и идет только при нагревании

Степень окисления +3

Нет HIO_2 и нет примеров солей

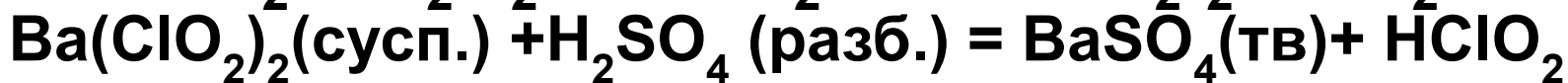
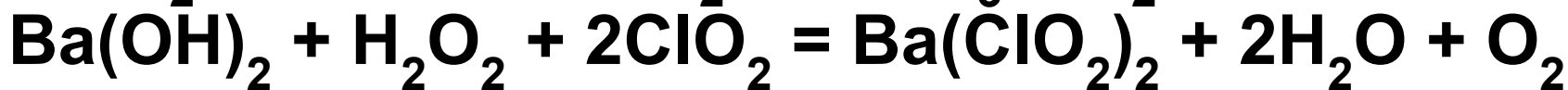
Нет HBrO_2 , только ОДИН пример соли



Для кислоты HClO_2 и ее солей характерны реакции диспропорционирования (особенно быстро в кислой среде). **Соли взрывают!!**



Получение

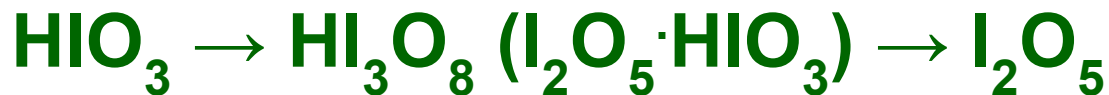


Степень окисления +5

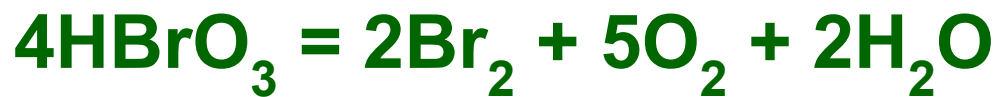
Сильные кислоты HXO_3 (X = Cl, Br, I)

HClO_3 и HBrO_3 – только растворы (до 40%)

HIO_3 – получена твердая и в растворах



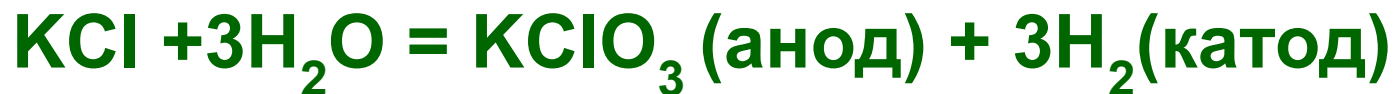
Разложение при нагревании 40% р-ров:



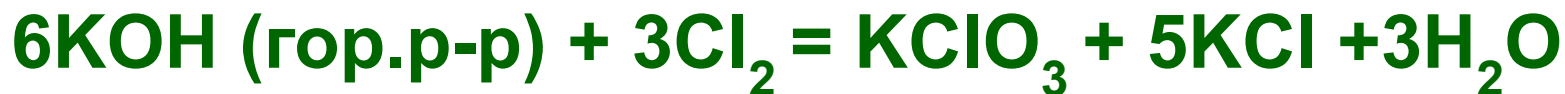
Получение соединений X(+5)

ХЛОРАТЫ

Электрохимическое окисление хлоридов



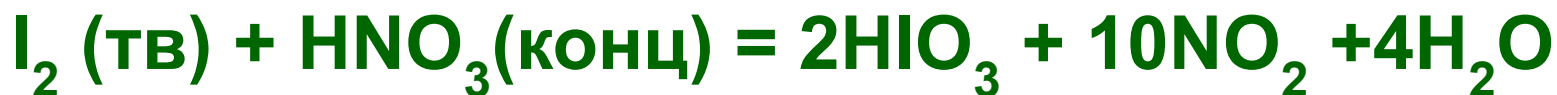
Или:



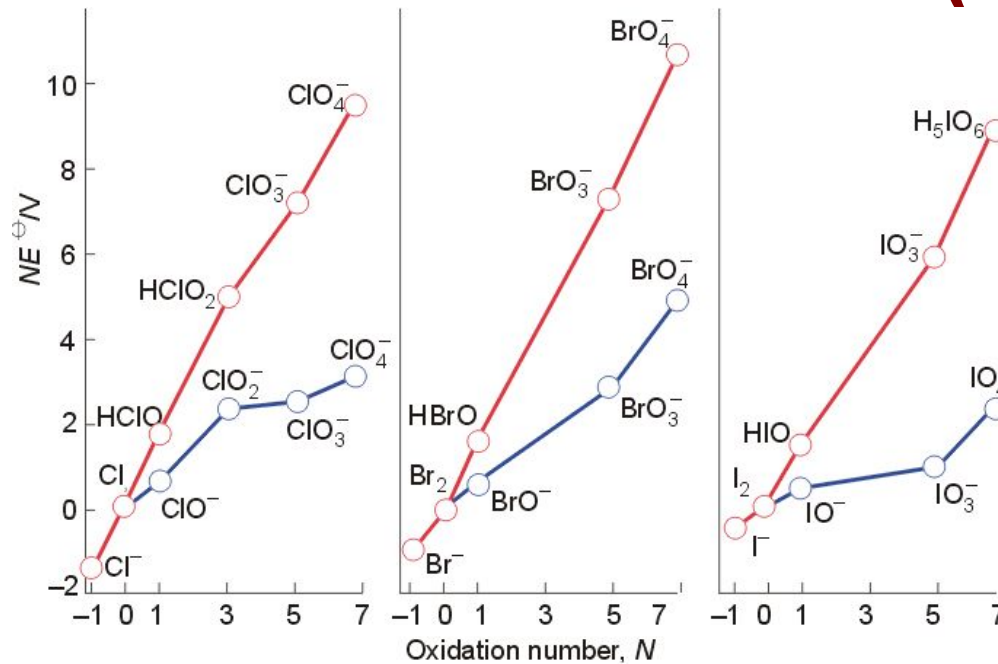
БРОМАТЫ



ИОДАТЫ



Оx/red свойства X(+5)



- 1) Все X(+5)– сильные окислители
- 2) В кислой среде более сильные окислители, чем в щелочной $ClO_3^- \approx BrO_3^- > IO_3^-$
- 3) BrO_3^- и IO_3^- термодинамически устойчивы к диспропорционированию на XO_4^- и X^-
- 4) ClO_3^- термодинамически неустойчив к диспропорционированию на XO_4^- и X^- , но реакция МЕДЛЕННАЯ в растворах

Ох/red свойства X(+5)

Все X(+5)– сильные окислители, как правило, восстанавливаются до X⁻



Скорости восстановления $\text{IO}_3^- \gg \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$



Разложение твердых солей при нагревании



Соединения X(+7)

HClO_4 – получены 100% растворы
(взрывоопасно!), сильная кислота

HBrO_4 – получены 100% растворы
(взрывоопасно!), сильная кислота

HIO_4 – метаиодная кислота, $K_a = 3 \cdot 10^{-2}$

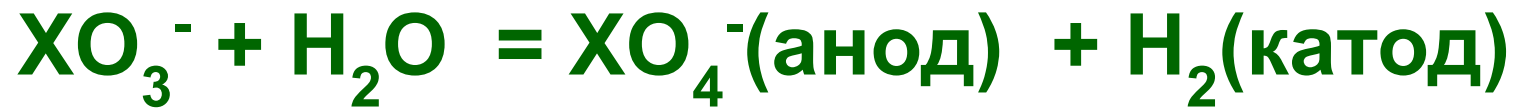
H_5IO_6 – ортоиодная кислота, $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_{a2} = 10^{-9}$

Растворимые соли NaXO_4 , NaH_4IO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$

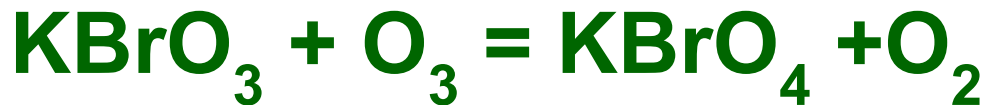
Нерастворимые соли KClO_4 , Ag_5IO_6 , $\text{Ba}_5(\text{IO}_4)_2$,
 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$

Получение соединений X(+7)

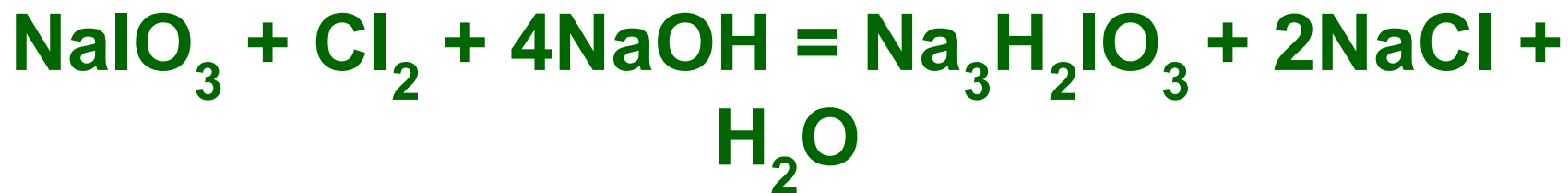
Электролиз



Реакции в растворах

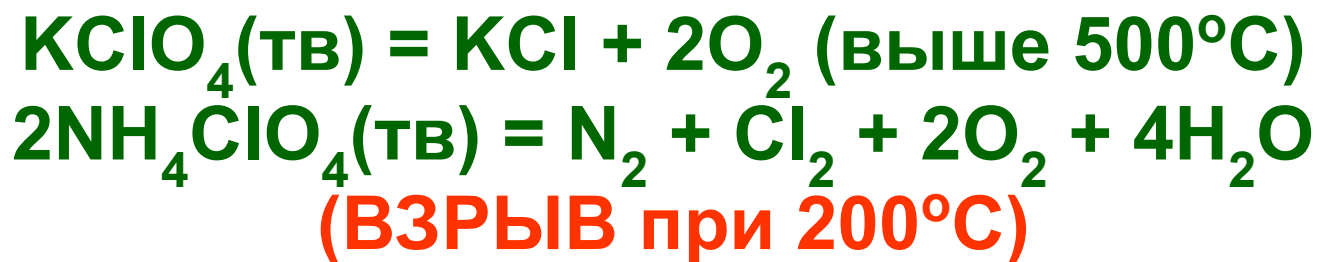


В качестве окислителя используют XeF_2



Свойства соединений X(+7)

ПЕРХЛОРАТЫ ВЗРЫВАЮТСЯ!!!!!!!



1968 год: облучение нейтронами Rb_2SeO_4

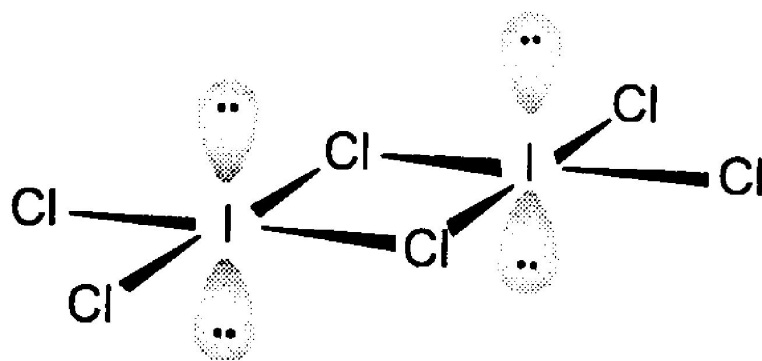
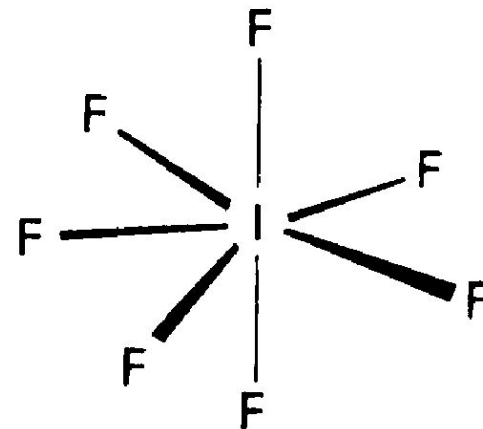
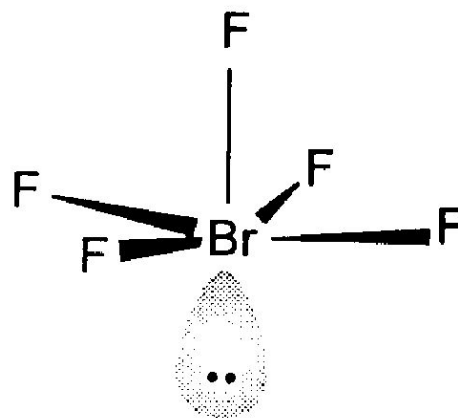
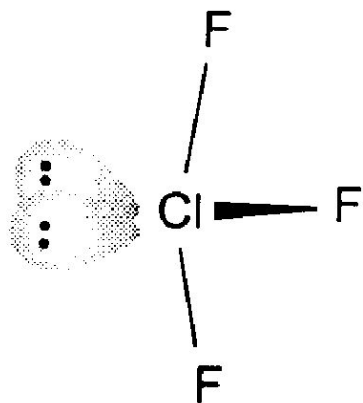


RbBrO_4 соосаждается с RbClO_4

Межгалогидные соединения

XY	XY₃	XY₅	XY₇
ClF	ClF₃	ClF₅	
Br_F	BrF₃	BrF₅	
IF(неуст.)	(IF₃)_n	IF₅	IF₇
BrCl (неуст.)			
ICI	I₂Cl₆		
IBr			

Межгаллоидные соединения



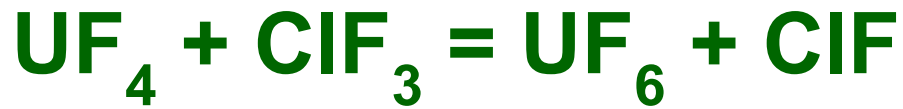
Межгалогидные соединения

Чаще всего используют ClF_3 и BrF_3

Окислители, бурно реагируют с органикой (взрыв), горит асбест, вытесняют кислород из оксидов.

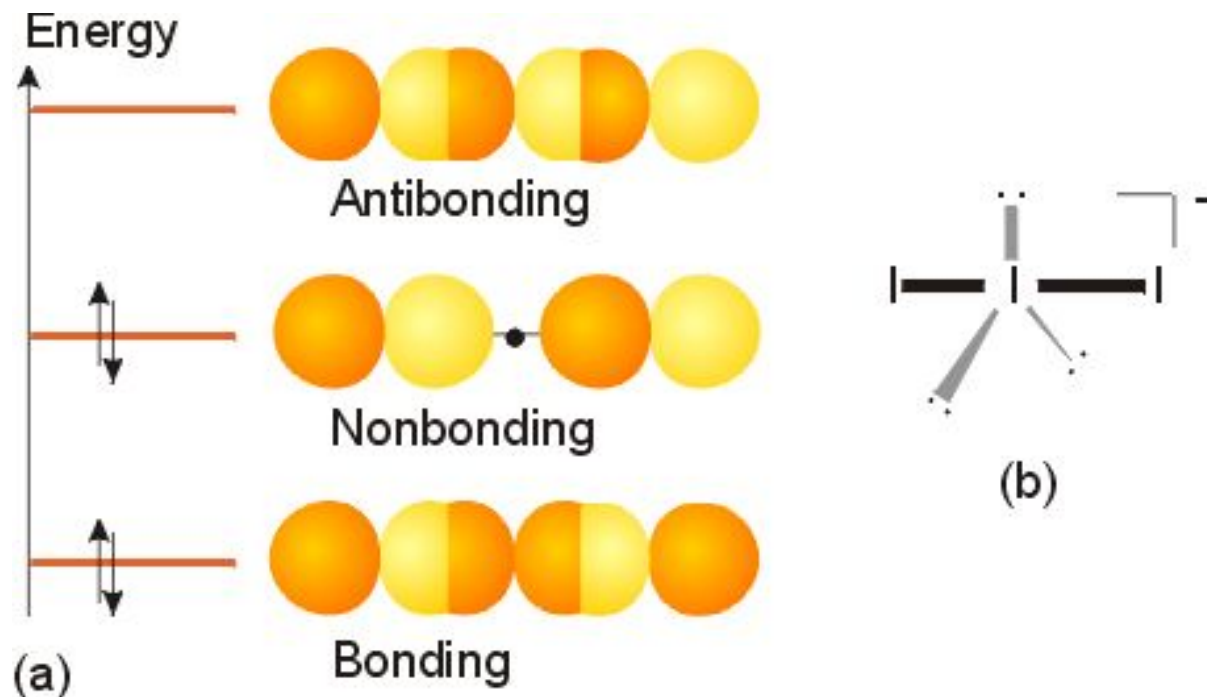


Используют в промышленности для получения UF_6

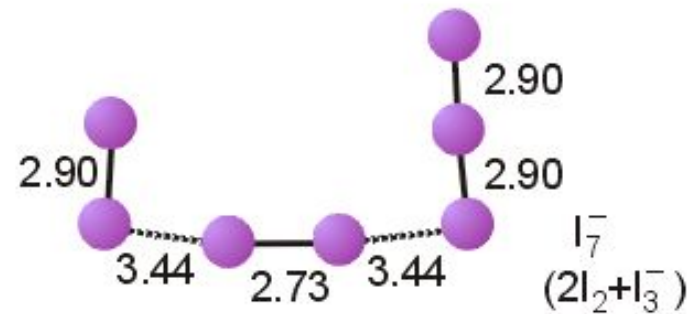
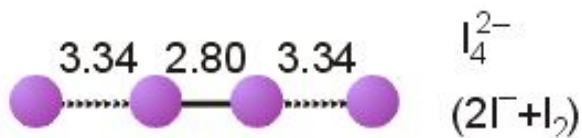
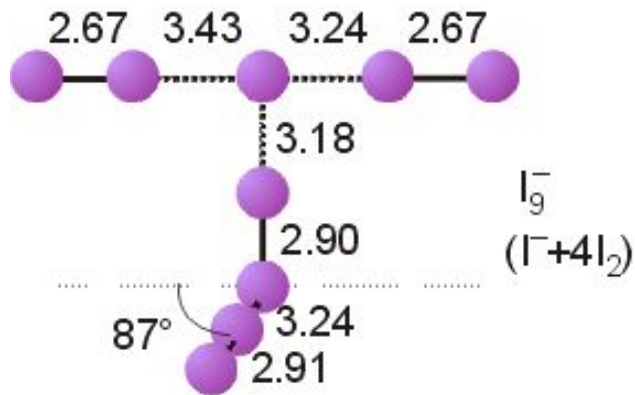
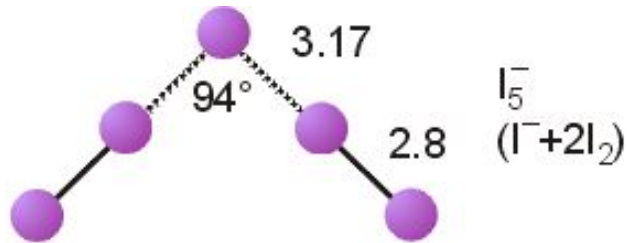


Полиiodиды

Тяжелые галогены (особенно иод) являются кислотами Льюиса, особенно по отношению к молекулам, донорам электронных пар



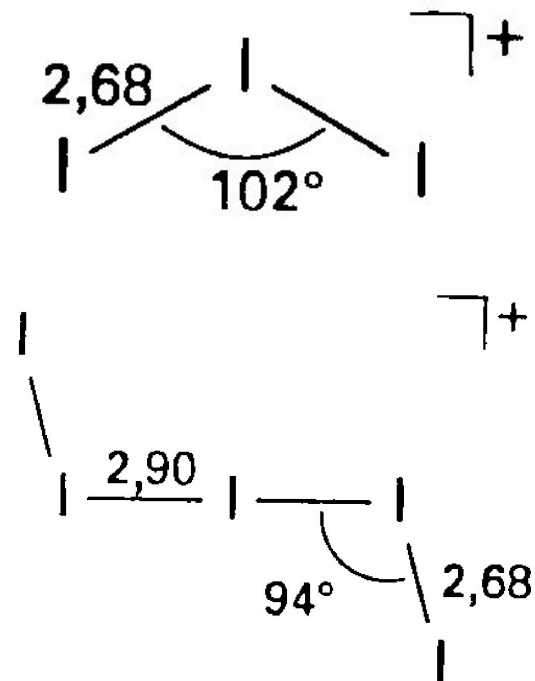
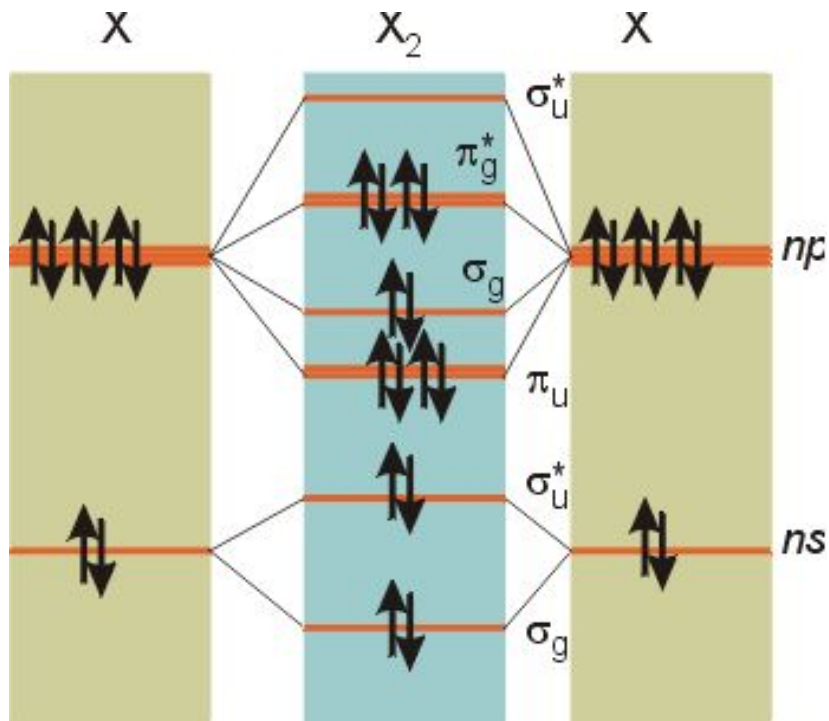
Полиiodиды



Полигалогенидные катионы

I_2 в олеуме образует раствор синего цвета

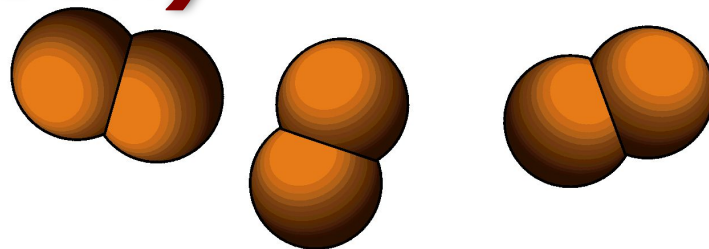
I_2^+ (парамагнитный), I_3^+ , I_5^+ , Br_5^+



Синяя реакция йода с крахмалом (амилозой)

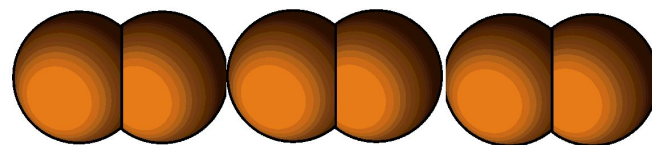
Расстояние между атомами в
молекуле йода

I-I 2.7 А



Расстояние между атомами
соседних молекул

I...I 4.3 А



При включении в канал
амилозы молекулы йода
полимеризуются

I - I 3.1 А

