

Галогены и их неорганические соединения

Селезнев Р. В.



Фтор

ПОЛУЧЕНИЕ

- в **промышленности** получают электролизом расплава гидрофторида калия
- в **лабораторных условиях** – из фторидов металлов в высших степенях окисления



Фтор

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- при н. у. реагирует со всеми простыми веществами, кроме N_2 , O_2 и легких благородных газов
- многие металлы пассивируются фтором
- многие реакции соединений азота и кислорода с фтором идут под действием катализаторов



Фториды металлов

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- фторид серебра (II) применяется для окислительного фторирования (часто вместе с F_2)
- фторид кобальта (III) – исключительно для фторирования углеводородов
- фториды Zn, Sb (III), Pb (II) – мягкие фторирующие агенты
- фторидами ЦМ фторируют в полярных неводных растворителях (например, MeCN)

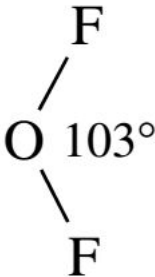
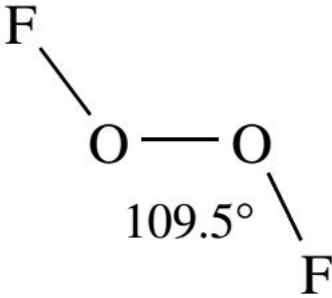
Фториды кислорода

ПОЛУЧЕНИЕ

- OF_2 получают электролизом плавиковой кислоты или пропусканием фтора через 2% раствор NaOH
- O_2F_2 получается прямым синтезом при УФ облучении
- O_4F_2 получают, пропуская электрический разряд через смесь простых веществ
- пропускание смесей O_2 и F_2 различного состава через тлеющий разряд **ВОЗМОЖНО** приводит к получению O_3F_2 , O_5F_2 , O_6F_2

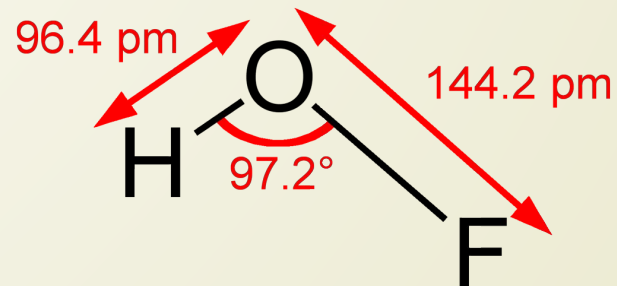
Фториды кислорода

СВОЙСТВА


Formula	Bp (°C)	Mp (°C)	Structural data
OF ₂	-145.3	-223.8	
O ₂ F ₂	-57	-153.3	
O ₄ F ₂	-79 ^b	-191	-

Фторноватистая кислота

- получается при пропускании фтора через воду при низкой температуре



- при комнатной температуре разлагается на HF и O₂
- сильный окислитель

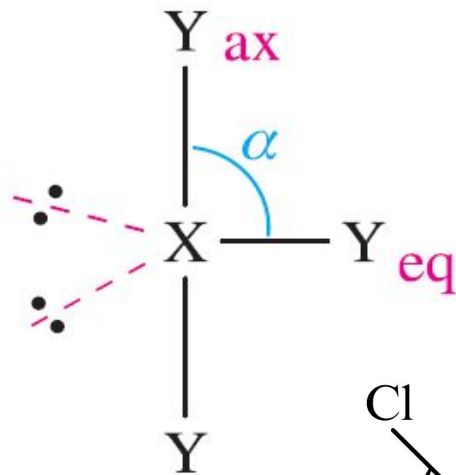


Межгалогенные соединения (интергалогениды)

- Галогены образуют соединения друг с другом в четырех стехиометрических соотношениях:
 - X_2Y_2
 - X_2Y_3
 - X_2Y_5
 - X_2Y_7
- ... а также тройные соединения

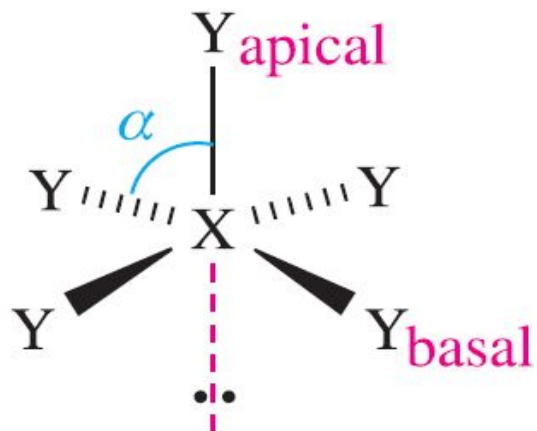
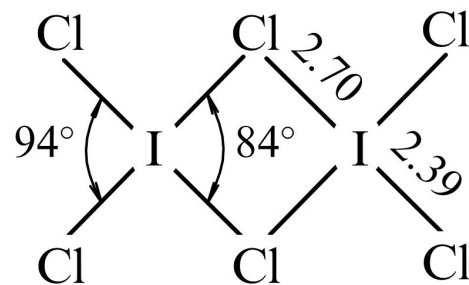


(16.4)

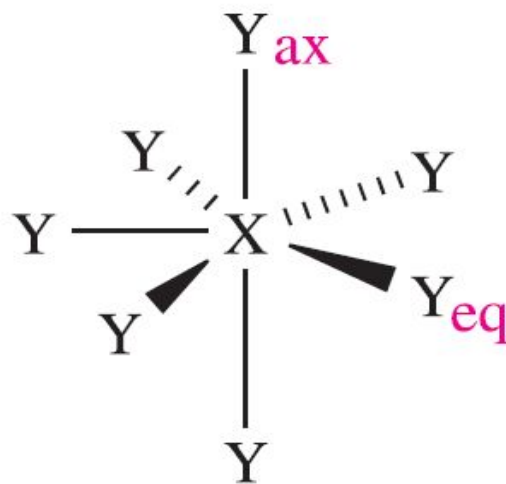


T-shaped

(16.5)



Square-based
pyramid



Pentagonal
bipyramid

Межгалогенные соединения

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Соединение	Агрегатное состояние при 25°C	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
ClF	б/цв. газ	-156	-100	-50,3
BrF	св.-коричн. газ	≈ -33	≈ 20	-58,5
ICl	красн. тв.	27 (α) 14 (β)	100	-23,8
IBr	черн. тв.	40	116	-10,5
ClF ₃	б/цв. газ	-76	112	-163,2
BrF ₃	желт. ж-ть	9	126	-300,8
IF ₃	желт. тв.	-28 (р.)		≈ -500
I ₂ Cl ₆	оранж. тв.	64 (суб.)		-89,3
ClF ₅	б/цв. газ	-103	-13	-255
BrF ₅	б/цв. ж-ть	-60,5	41	-458,6
IF ₅	б/цв. ж-ть	9,5	100	-864,8
IF ₇	б/цв. газ	5 (суб.)		-962

Межгалогенные соединения ХУ

ПОЛУЧЕНИЕ

□ Фторид хлора:

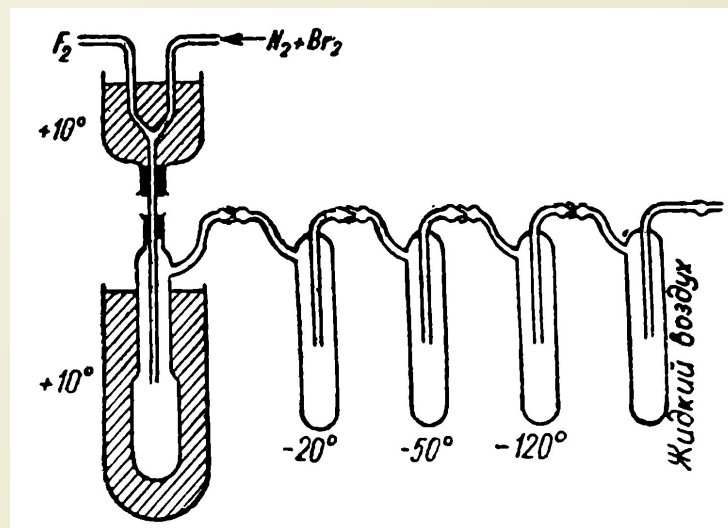
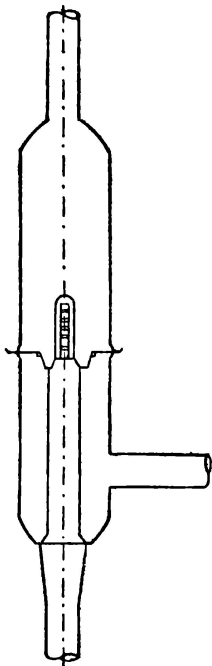
- взаимодействие простых веществ
- ... хлорирование или восстановление фторида хлора(III)

□ Фторид брома:

- из простых веществ

□ Фторид иода:

- из простых веществ



Межгалогенные соединения ХУ

ПОЛУЧЕНИЕ

□ Хлорид брома:

- из простых веществ

□ Хлорид иода:

- из простых веществ
- хлорирование иодидов
- действие окислителей в присутствии Cl^- на I^-
- взаимодействие хлоридов с кислородными соединениями иода в кислой среде
- окисление иода соединениями хлора
- восстановление трихлорида иода иодом

□ Бромид иода:

- из простых веществ
- реакция хлорида иода с бромидом серы

Межгалогенные соединения XU_3

ПОЛУЧЕНИЕ

- **Трифторид хлора:**
 - из простых веществ
 - из фторида хлора
- **Трифторид брома:**
 - из простых веществ
- **Трифторид иода:**
 - из простых веществ
 - окисление иода фторидом ксенона
- **Гексахлорид диода:**
 - из простых веществ

Межгалогенные соединения XU_5

ПОЛУЧЕНИЕ

- **Пентафторид хлора:**
 - из простых веществ
 - из трифторида
 - фторирование хлоридов ЩМ
- **Пентафторид брома:**
 - из простых веществ
 - фторирование бромидов ЩМ
- **Пентафторид иода:**
 - из простых веществ

Межгалогенные соединения XU_7

ПОЛУЧЕНИЕ

- **Гептафторид иода:**
 - из простых веществ
 - фторирование иодидов

Межгалогенные соединения

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- сильные окислители
- подвергаются гидролизу

Продукты гидролиза межгалогидных соединений

Межгалогенид	Продукты гидролиза
Фтористый хлор	HF, O ₂ , O ₃ , Cl ₂
Трехфтористый хлор	HF, Cl ₂ , OF ₂
Трехфтористый бром	HF, HBrO и HBrO ₃ , O ₂
Пятифтористый бром	HF, BrOF ₃ (?)
Пятифтористый иод	HF, HJO ₃
Семифтористый иод	HF, HJO ₄
Хлористый бром	HCl, HOBr
Хлористый иод	HCl, HJO ₃ , J ₂
Треххлористый иод	HCl, HJO ₃ , JCl
Бромистый иод	HBr, HJO ₃ , J ₂

Реакции некоторых металлов с хлористым и бромистым иодом [37]

Металл	Хлористый иод			Бромистый иод		
	Продукт реакции	Выход, %	Характер реакции	Продукт реакции	Выход, %	Характер реакции
Na (кусочки)	NaCl	2—6	При незначительном нагревании	NaBr	1	При незначительном нагревании
K "	KJCl ₂	100	Со взрывом	KBr + KJBr ₂	100	Со взрывом
Cu (порошок)	CuCl ₂	45	Энергично	CuBr ₂	98	Спокойно
Ag "	AgCl	55	Со вспышкой	AgBr	35	Энергично
Au (осажденное)	AuCl ₃	100	При нагревании	AuBr ₃	100	Спокойно
Zn (порошок)	ZnCl ₂	50	Бурно	ZnBr ₂	10	"
Cd (зерна)	Не реагирует			Не реагирует		
Hg (жидкая)	HgCl ₂	100	При нагревании	HgBr ₂	100	Энергично
Sn (порошок)	SnCl ₄	100	Очень бурно	SnBr ₄	100	Бурно
Pb (зерна)	Не реагирует			Не реагирует		
Ti (порошок)	TiCl ₄	100	Очень бурно	TiBr ₄ (?)	100	Энергично
Zr "	Не реагирует			Не реагирует		

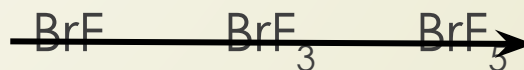
Электролиз межгалогенных соединений

Межгалогениды	Катодные процессы	Анодные процессы
Хлористый иод	$2J^+ + 2e = J_2$	$2JCl_2^- - 2e = 2JCl + Cl_2$ $JCl + Cl_2 \rightleftharpoons JCl_3$
Бромистый иод	$2J^+ + 2e = J_2$	$2JBr_2^- - 2e = 2JBr + Br_2$
Трехфтористый бром [16]*	$2BrF_2^+ + 2e = BrF + BrF_3$ $3BrF = BrF_3 + Br_2$	$2BrF_4^- - 2e = BrF_3 + BrFr_5$
Пятифтористый иод**		$2JF_6^- - 2e = JF_5 + JF_7 (?)$

Межгалогенные соединения

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

- реакционная способность увеличивается в рядах:



Фториды азота

- Существует пять фторидов NF_3 , N_2F_4 , цис- и транс- N_2F_2 , N_3F
- Первый NF_3 был получен только в 1928 г. Отто Руффом в Германии электролизом расплава $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$
- Второй способ получения – фторирование аммиака
- **NF_3** – газ без цвета и запаха
- Нереакционноспособный, не разлагается водой, р-рами кислот и щелочей
- Является фторирующим агентом
- **FN_3** – один из самых взрывчатых ковалентных азидов
- Получается при взаимодействии азидоводорода и фтора

Фториды азота

- N_2F_4 – бесцветный реакционноспособный газ
- Получается при частичном дефторировании трифторида
- ... окислением NF_2H
- Является сильным фторирующим агентом
- Образует аддукты
- N_2F_2 получают из NF_2H или N_2F_4

Фториды азота

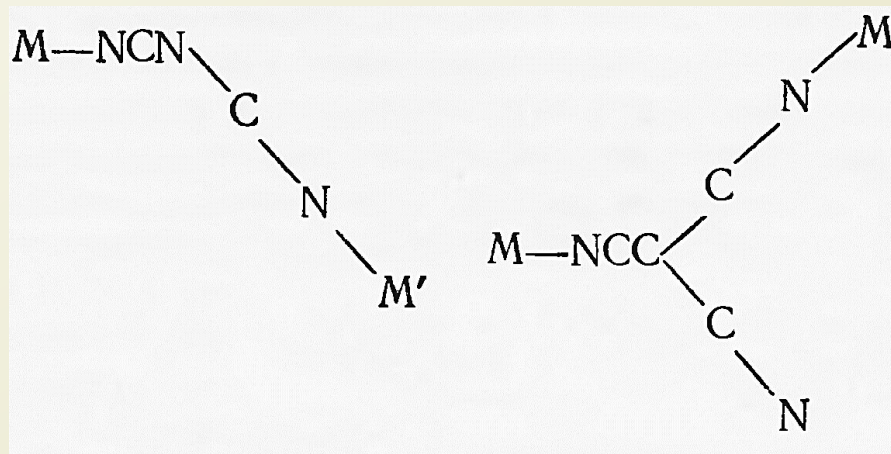
	NF ₃	N ₂ F ₄	<i>cis</i> -N ₂ F ₂	<i>trans</i> -N ₂ F ₂
Melting point / K	66	108.5	<78	101
Boiling point / K	144	199	167	162
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-132.1	-8.4	69.5	82.0
Dipole moment / D	0.24	0.26 [‡]	0.16	0
N–N bond distance / pm	–	149	121	122
N–X bond distance / pm	137	137	141	140
Bond angles / deg	$\angle \text{F–N–F}$ 102.5	$\angle \text{F–N–F}$ 103 $\angle \text{N–N–F}$ 101	$\angle \text{N–N–F}$ 114	$\angle \text{N–N–F}$ 106

Хлорид, бромид и иодид азота

- **NCl_3** - густая летучая желтоватая крайне взрывчатая жидкость, т. пл. = -40°C , т. к. = 71°C
- Применяют в разбавленном газообразном виде для отбеливания и дезинфекции муки
- Получают хлорированием хлорида аммония
- **NBr_3** – летучее твердое вещество темно-красного цвета
- Получается бромированием бис (триметилсилил)бромамина хлоридом брома
- **NI_3** – очень взрывчатое вещество, стабилен до 77К
- Получают реакцией фторида иода с нитридом бора в фреоне
- В виде аддукта – реакцией иода с аммиаком

Псевдогалогениды

- К псевдогалогенидам относят ионы CN^- , N_3^- , NCO^- , CNO^- , SCN^- , SeCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$
- К псевдогалогенам относят $(\text{CN})_2$, $(\text{NCS})_2$, $(\text{NCO})_2$, $(\text{NCSe})_2$
- Если псевдогалогеноводороды растворить в воде, то образуются псевдогалогенид-ионы. Такие растворы называют псевдогалогеноводородными кислотами
- У них выраженная склонность к образованию лигандных мостиков

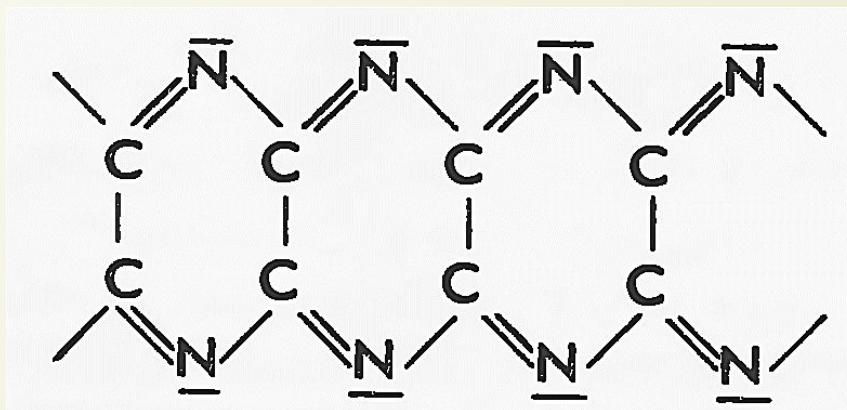


Дициан

- Легковоспламеняющийся бесцветный высокотоксичный газ
- Образуется при горении угля в электрической дуге в атмосфере азота
- ... при нагревании цианидов ртути или серебра
- ... смеси желтой кровяной соли с сулемой
- ... сухой перегонкой оксалата аммония в присутствии оксида фосфора(V)
- ... пропусканием сухого циановодорода над нагретым до 250°C пиролюзитом
- ... при окислении циановодорода воздухом на серебряном катализаторе
- ... при окислении циановодорода хлором на активированном угле

Дициан

- В чистом виде устойчив, но при наличии примесей при 300-500°C полимеризуется до парациана



- Нерастворим в воде, спирте, жидком циановодороде, но растворяется в холодной концентрированной серной кислоте
- При нагревании до 800-850°C в токе азота переходит обратно в дициан
- Дициан растворим в спирте, бензоле, уксусной кислоте; медленно гидролизуется водой

Дитиоциан

- Получается при действии иода или брома на тиоцианат серебра в диэтиловом эфире или тетрахлорметане соответственно
- Химическое или электрохимическое окисление тиоцианат иона
- Дитиоциан неустойчив и полимеризуется, образуя оранжевый $(SCN)_x$
- Водные растворы дитиоциана разлагаются
- Подобно иоду реагирует с тиосульфатом натрия, сероводородом

Псевдогалогеноводородные кислоты

- По свойствам напоминают галогеноводородные
- Слабые кислоты:

Формула кислоты	Константа диссоциации
HCN	$1,3 \cdot 10^{-9}$
HCNO	$1 \cdot 10^{-5}$
HN ₃	$1,2 \cdot 10^{-5}$
HNCO	$2,0 \cdot 10^{-4}$
HNCS	$1,1 \cdot 10^{-1}$
HNCS _e	$\approx 10^{-1}$
HNO ₂	$1,4 \cdot 10^{-5}$
HN(CN) ₂	Неустойчивая
HNCC(CN) ₂	$1,3 \cdot 10^5$