

# Галогены:

## Хлор, бром, иод

# Хлор, бром, иод: физические свойства

	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
т. пл., °С	-101,03	-7,2	+113,5*
т. кип., °С	-34,1	+59,8	+184,3*
плотность, г/см <sup>3</sup>	1,56 (ж, -35 °С)	3,12 (ж, 20 °С)	4,93 (т)

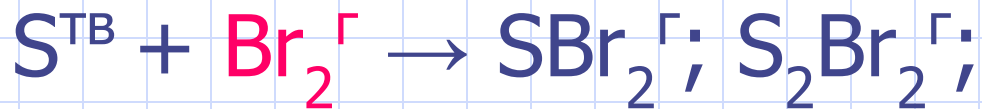
\* - Несмотря на высокие величины давления паров иода над твердым иодом, тройная точка имеет координату давления ниже атмосферного. Это означает, что иод **может** быть расплавлен при  $P = 1$  атм

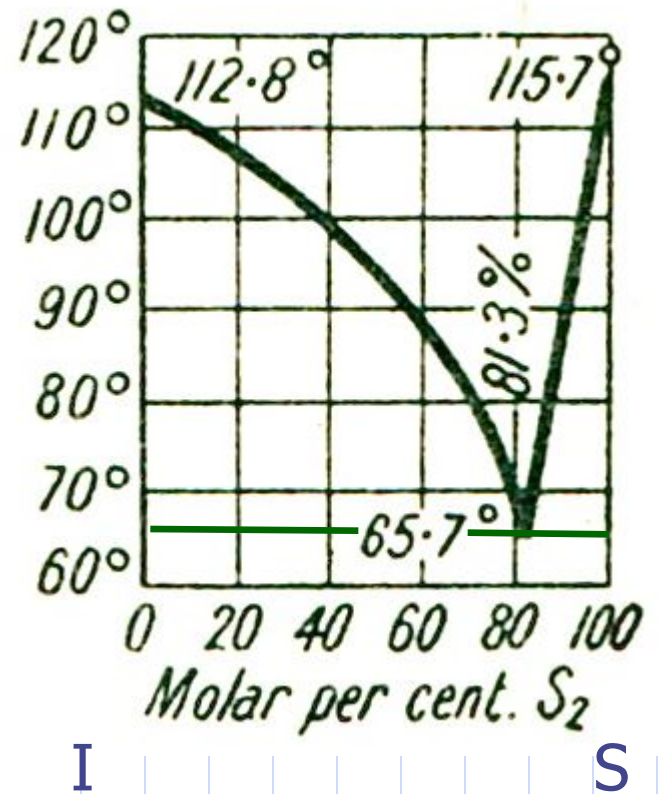
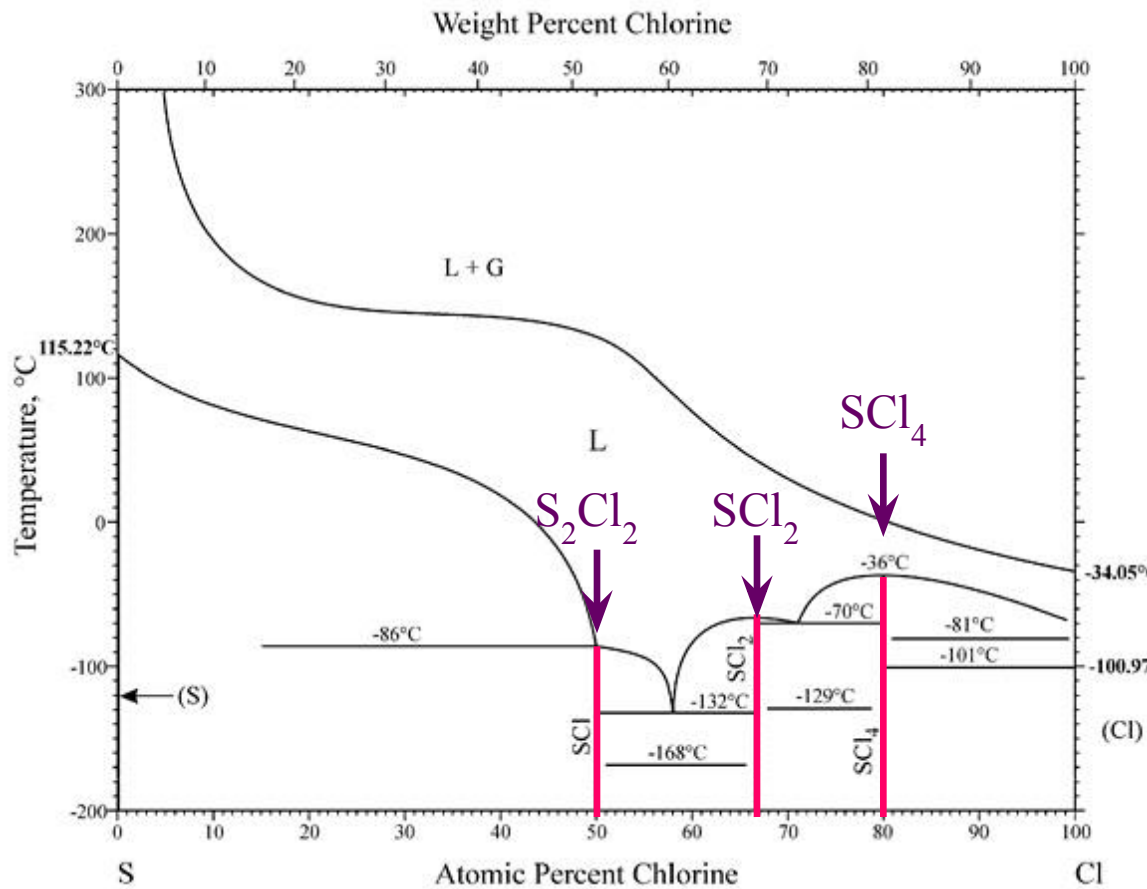
Окисл. св-ва убывают



Неметаллич. св-ва убывают

Примеры:





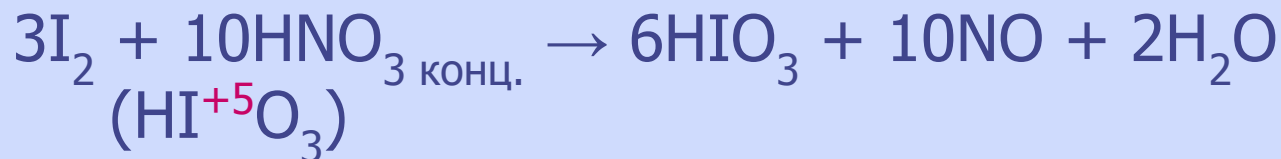
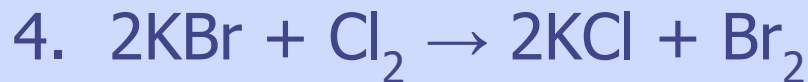
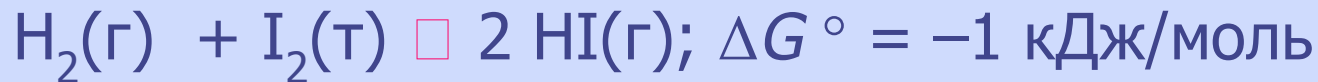
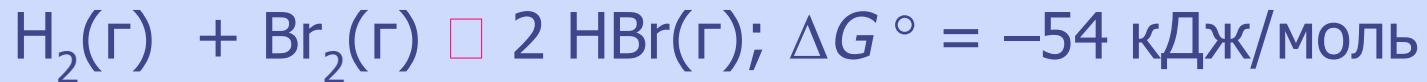
$T$ -х диаграмма S-Cl (см. рис.): 3 тв. фазы:  $SCl_4$ ,  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$ ;  
 $T$ -х диаграмма системы S-Br: фаза  $S_2Br_2$  и  $SBr_2$ ;  
 $T$ -х диаграмма S-I – нет соединений, эвтектический тип.

Окисл. св-ва убывают



Неметаллич. св-ва убывают

Примеры (продолжение):



### 3. Взаимодействие с водой

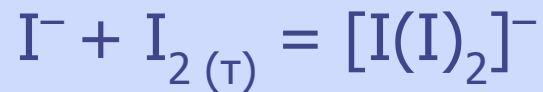
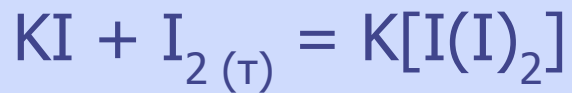
- $\Gamma_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (гидратация)
- $\Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}\Gamma + \text{H}\Gamma\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  (дисмутация)

	$\text{Cl}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{I}_2$
Растворимость в воде, моль/л	$9 \cdot 10^{-2}$	0,5	$1 \cdot 10^{-3}$
Степень превр. в $\text{H}\text{a}\Gamma^-$ и $\text{O}\text{H}\text{a}\Gamma^-$ (нас.)	0,5	0,05	0,0017

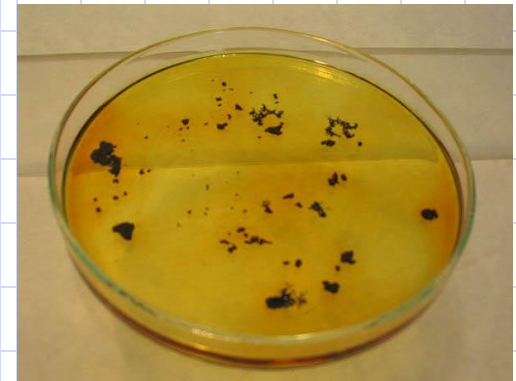
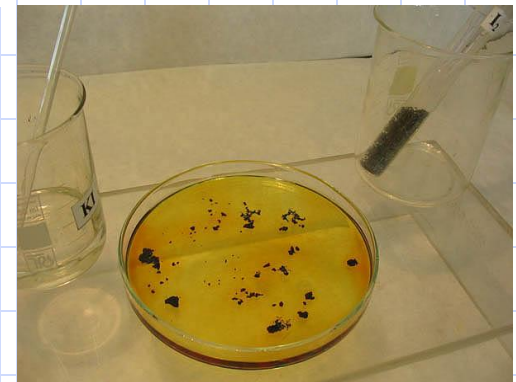
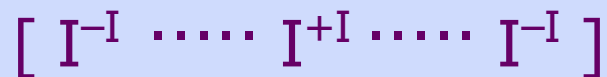


# Растворимость галогенов повышается:

В р-ре KI:

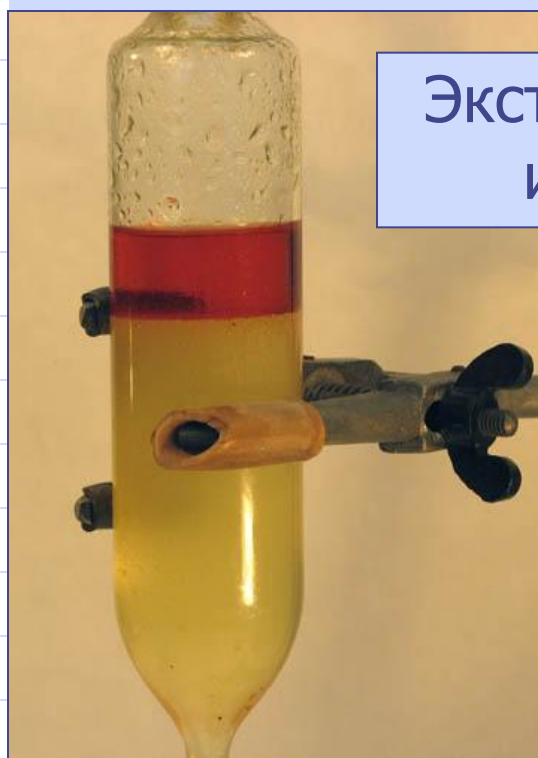


диiodoiodat(I)-ион

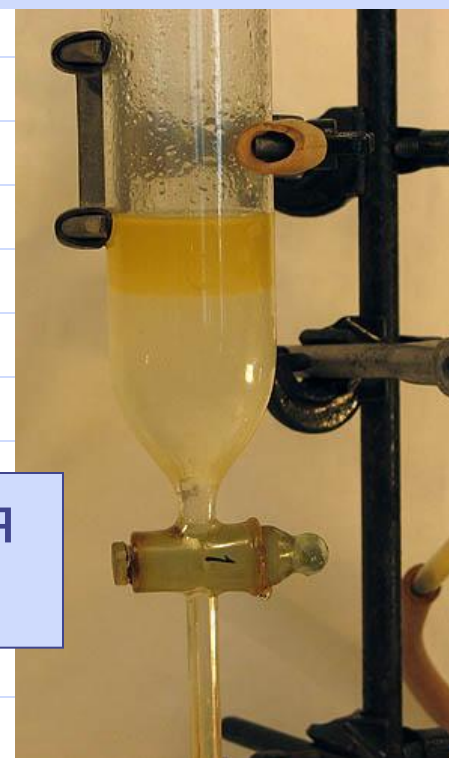


# В органических растворителях

Органические растворители, не смешивающиеся с водой, используют для извлечения (экстракции) брома и иода.



Экстракция  
иода



Экстракция  
брома

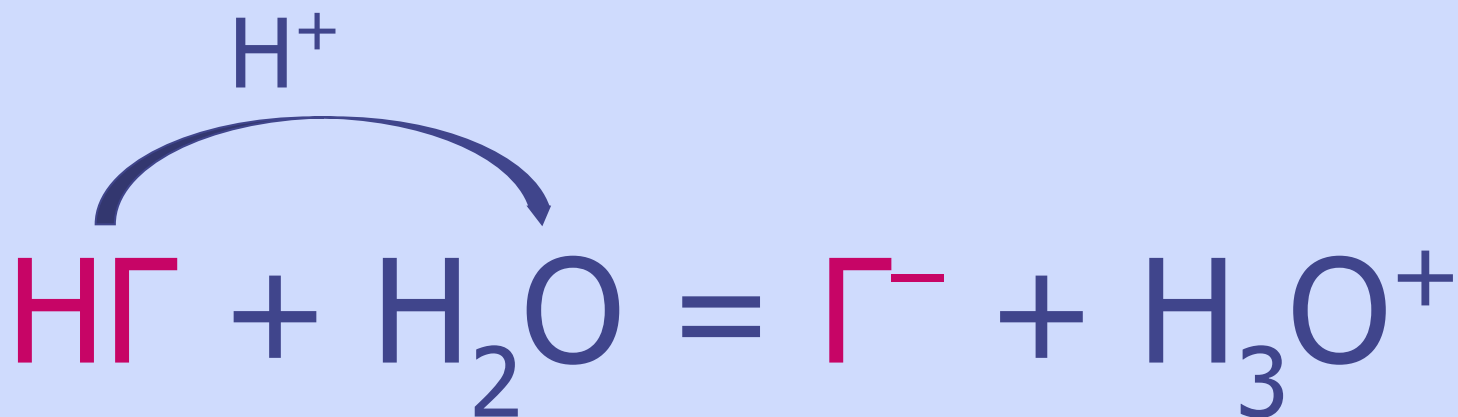


# Галогеноводороды HГ

	HCl	HBr	HI
т. пл., °C	-114,0	-86,9	-50,9
т. кип., °C	-85,1	-66,8	-35,4
Р-римность, г/100 г воды	72,0 (20 °C)	198,2 (20 °C)	234 (10 °C)

$\text{HГ}_{(ж)}$  – бесцв., маловязкие неэлектролиты, неактивны, не реагируют с  $\text{MO}$ ,  $\text{MCO}_3$ ,  $\text{ЩМ}$  !!!

# Водные растворы HГ (Г – Cl, Br, I)



сильная  
кислота

ВОССТАНОВИТ. СВ-ВА РАСТУТ

HCl

HBr

HI

- $\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = \text{HCl}\uparrow + \text{KHSO}_4$   
 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} \neq$
- $\text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = \text{HBr}\uparrow + \text{KHSO}_4$   
 $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} \square \text{Br}_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- $8\text{KI} + 9\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{KHSO}_4$   
 $2\text{KI} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = \text{I}_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KHSO}_4$   
 $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  и параллельно  
 $2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = \text{I}_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

# Получение HCl

- В промышл. – прямым синтезом:
- $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
- В лаборатории:
- $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HCl}\uparrow + \text{NaHSO}_4$  (без нагревания) или
- $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl}\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (при нагревании)

# Получение HBr и HI

- В лаборатории и в промышл. усл. – синтез галогенидов фосфора с последующим их необр. гидролизом:
- $2P + 3G_2 = 2PG_3$
- $PG_3 + 3H_2O = 3HG\uparrow + H_2(PHO_3)$
- Восст. в водн. среде сероводородом:
- $G_2 + H_2S = S\downarrow + 2HG$

# Положительные степени окисления галогенов: (в основном) +1, +3, +5, +7

- **+1**:  $\Gamma_2 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}\Gamma + \text{NaO}\Gamma^{+1}$   
( $\Gamma_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{H}\Gamma + \text{HO}\Gamma$ );
- **+5**:  $3\text{NaO}\Gamma = \text{Na}\Gamma\text{O}_3 + 2\text{Na}\Gamma$  (умеренная T);
- **+7**:  $4\text{NaClO}_3 = 3\text{NaClO}_4 + \text{NaCl}$  (нагр., только Cl);
- $\text{NaOCl} + \text{NaIO}_3 = \text{NaIO}_4 + \text{NaCl}$   
( $2\text{NaOH} + \text{NaIO}_4 = \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ )

**Электролиз:**  $\Gamma^- + 2\text{OH}^- - 2\Box e = \text{O}\Gamma^- + \text{H}_2\text{O}$ ; далее **+3**:  
 $\text{O}\Gamma^- + 2\text{OH}^- - 2\Box e = \Gamma\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$  и т.д. вплоть до  $\Gamma\text{O}_4^-$

Так получают пропущенную с.о. **+3** и соли  $\text{BrO}_4^-$

# В растворах щелочей



(при нагревании)



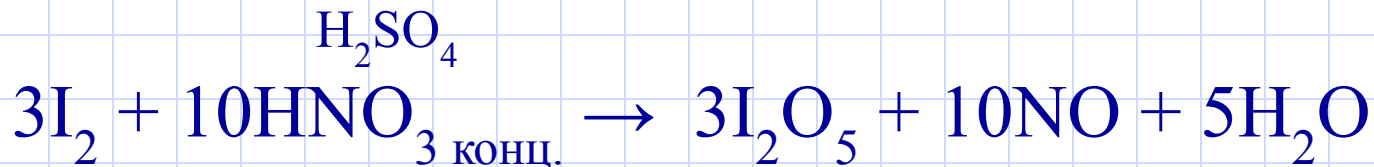
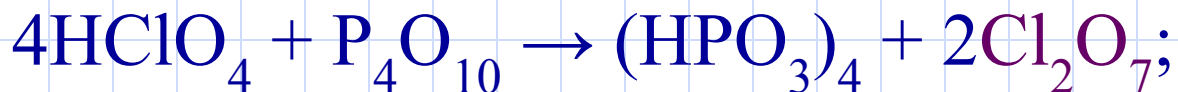
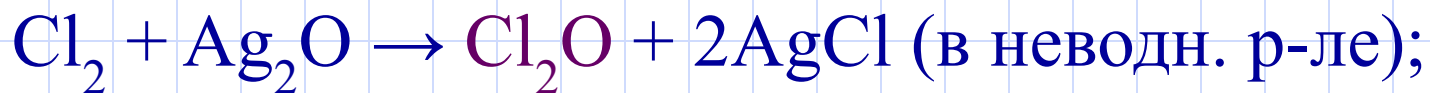
# Кислородные кислоты галогенов

## сила кислот

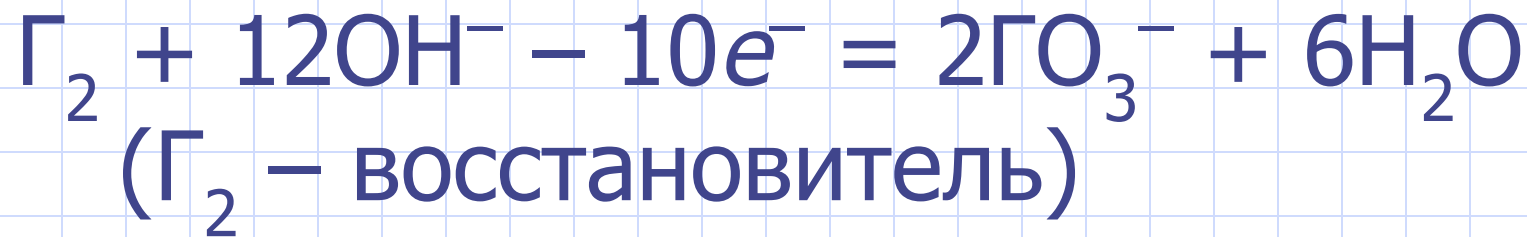
Ст. ок.	Cl	Br	I
+I	HClO - слабая	HBrO - слабая	I(OH) – амфот.
+III	HClO <sub>2</sub> - средн.	—	—
+IV	—	—	—
+V	HClO <sub>3</sub> – сильн.	HBrO <sub>3</sub> – сильн.	HO <sub>3</sub> – сильн.
+VI	—	—	—
+VII	HClO <sub>4</sub> -сильн.	HBrO <sub>4</sub> - сильн.	HO <sub>4</sub> - сильн. H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> - слаб.



# Получение и реакции оксидов:



# В щелочной среде – диспропорционирование (дисмутация):



## В кислотной среде – конмутация:

- $5\text{Na}\Gamma + \text{Na}\Gamma\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\Gamma_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\Gamma^- - 2e^- = \Gamma_2$  ( $\Gamma^-$  – восстановитель)
- $2\Gamma\text{O}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \Gamma_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   
( $\Gamma\text{O}_3^-$  – окислитель)