



# 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)

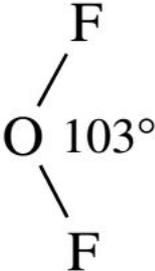
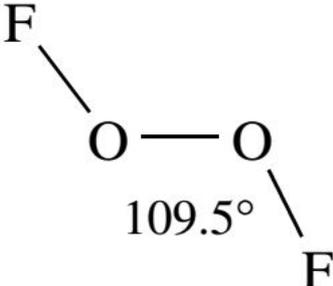
# Фториды кислорода

## ПОЛУЧЕНИЕ

- $\text{OF}_2$  получают электролизом плавиковой кислоты или пропусканием фтора через 2% раствор NaOH
- $\text{O}_2\text{F}_2$  получается прямым синтезом при УФ облучении
- $\text{O}_4\text{F}_2$  получают, пропуская электрический разряд через смесь простых веществ
- пропускание смесей  $\text{O}_2$  и  $\text{F}_2$  различного состава через тлеющий разряд **ВОЗМОЖНО** приводит к получению  $\text{O}_3\text{F}_2$ ,  $\text{O}_5\text{F}_2$ ,  $\text{O}_6\text{F}_2$

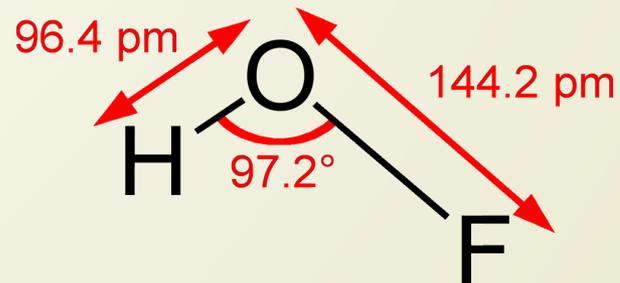
# Фториды кислорода

## СВОЙСТВА

Formula	Bp (°C)	Mp (°C)	Structural data
OF <sub>2</sub>	-145.3	-223.8	
O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-57	-153.3	
O <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	-79 <sup>b</sup>	-191	-

# Фторноватистая кислота

- получается при пропускании фтора через воду при низкой температуре



- при комнатной температуре разлагается на HF и O<sub>2</sub>
- сильный окислитель

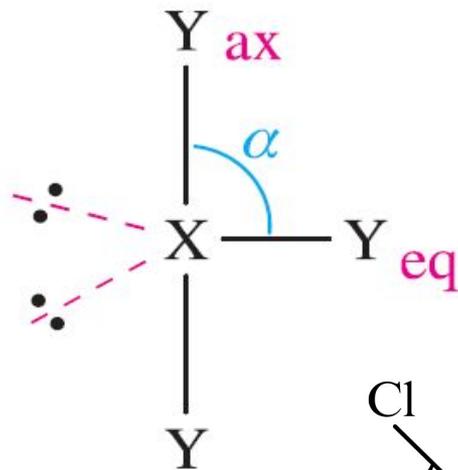


## Межгалогенные соединения (интергалогениды)

- Галогены образуют соединения друг с другом в четырех стехиометрических соотношениях:
  - $XY$
  - $XY_3$
  - $XY_5$
  - $XY_7$
- ... а также тройные соединения

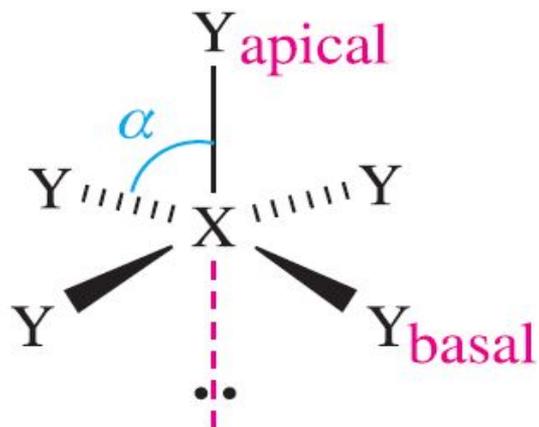
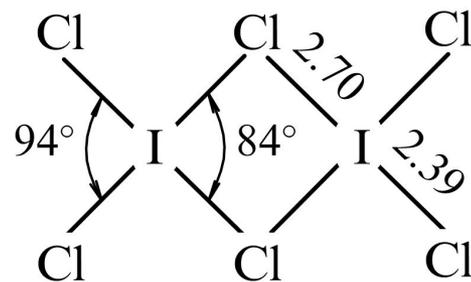


(16.4)

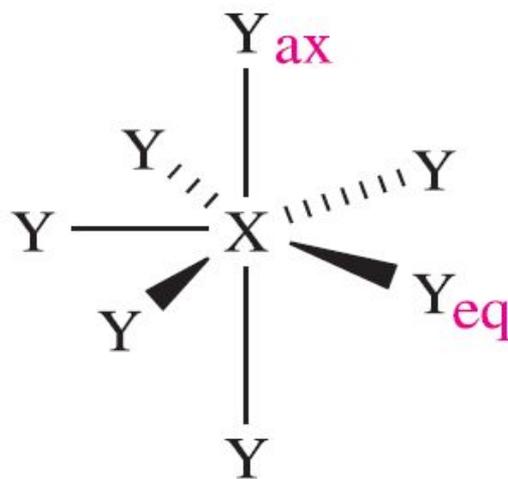


T-shaped

(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	$\approx -33$	$\approx 20$	-58,5
ICl	красн. тв.	27 ( $\alpha$ ) 14 ( $\beta$ )	100	-23,8
IBr	черн. тв.	40	116	-10,5
ClF <sub>3</sub>	б/цв. газ	-76	112	-163,2
BrF <sub>3</sub>	желт. ж-ть	9	126	-300,8
IF <sub>3</sub>	желт. тв.	-28 (р.)		$\approx -500$
I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	оранж. тв.	64 (суб.)		-89,3
ClF <sub>5</sub>	б/цв. газ	-103	-13	-255
BrF <sub>5</sub>	б/цв. ж-ть	-60,5	41	-458,6
IF <sub>5</sub>	б/цв. ж-ть	9,5	100	-864,8
IF <sub>7</sub>	б/цв. газ	5 (суб.)		-962

# Межгалогенные соединения ХУ

## ПОЛУЧЕНИЕ

### □ Фторид хлора:

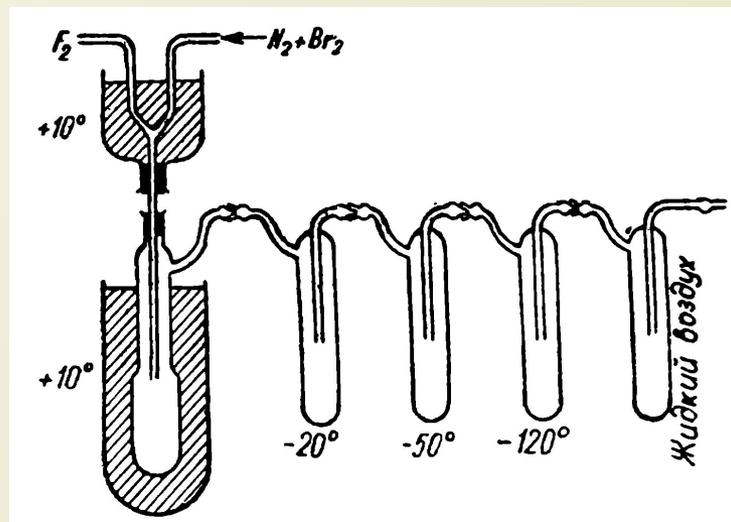
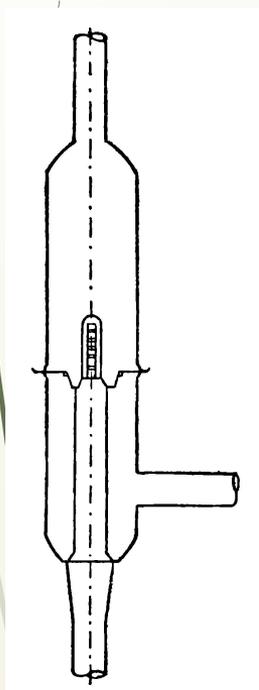
- взаимодействие простых веществ
- ... хлорирование или восстановление фторида хлора(III)

### □ 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  $\text{Cl}^-$  на  $\text{I}^-$
- 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 <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub>
Трехфтористый хлор	HF, Cl <sub>2</sub> , OF <sub>2</sub>
Трехфтористый бром	HF, HBrO и HBrO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>
Пятифтористый бром	HF, BrOF <sub>3</sub> (?)
Пятифтористый иод	HF, HJO <sub>3</sub>
Семифтористый иод	HF, HJO <sub>4</sub>
Хлористый бром	HCl, HOBr
Хлористый иод	HCl, HJO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub>
Треххлористый иод	HCl, HJO <sub>3</sub> , JCl
Бромистый иод	HBr, HJO <sub>3</sub> , J <sub>2</sub>

## 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 <sub>2</sub>	100	Со взрывом	KBr + KJBr <sub>2</sub>	100	Со взрывом
Cu (порошок)	CuCl <sub>2</sub>	45	Энергично	CuBr <sub>2</sub>	98	Спокойно
Ag "	AgCl	55	Со вспышкой	AgBr	35	Энергично
Au (осажденное)	AuCl <sub>3</sub>	100	При нагревании	AuBr <sub>3</sub>	100	Спокойно
Zn (порошок)	ZnCl <sub>2</sub>	50	Бурно	ZnBr <sub>2</sub>	10	"
Cd (зерна)	Не реагирует			Не реагирует		
Hg (жидкая)	HgCl <sub>2</sub>	100	При нагревании	HgBr <sub>2</sub>	100	Энергично
Sn (порошок)	SnCl <sub>4</sub>	100	Очень бурно	SnBr <sub>4</sub>	100	Бурно
Pb (зерна)	Не реагирует			Не реагирует		
Ti (порошок)	TiCl <sub>4</sub>	100	Очень бурно	TiBr <sub>4</sub> (?)	100	Энергично
Zr "	Не реагирует			Не реагирует		

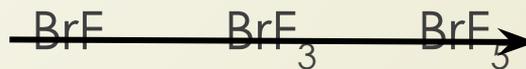
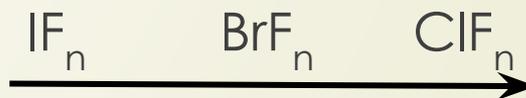
# Электролиз межгалогенных соединений

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  $\text{NF}_3$ ,  $\text{N}_2\text{F}_4$ , цис- и транс- $\text{N}_2\text{F}_2$ ,  $\text{N}_3\text{F}$
- Первый  $\text{NF}_3$  был получен только в 1928 г. Отто Руффом в Германии электролизом расплава  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$
- Второй способ получения – фторирование аммиака
- **$\text{NF}_3$**  – газ без цвета и запаха
- Нереакционноспособный, не разлагается водой, р-рами кислот и щелочей
- Является фторирующим агентом
- **$\text{FN}_3$**  – один из самых взрывчатых ковалентных азидов
- Получается при взаимодействии азидоводорода и фтора

# Фториды азота

- $\text{N}_2\text{F}_4$  – бесцветный реакционноспособный газ
- Получается при частичном дефторировании трифторида
- ... окислением  $\text{NF}_2\text{H}$
- Является сильным фторирующим агентом
- Образует аддукты
- $\text{N}_2\text{F}_2$  получают из  $\text{NF}_2\text{H}$  или  $\text{N}_2\text{F}_4$

# Фториды азота

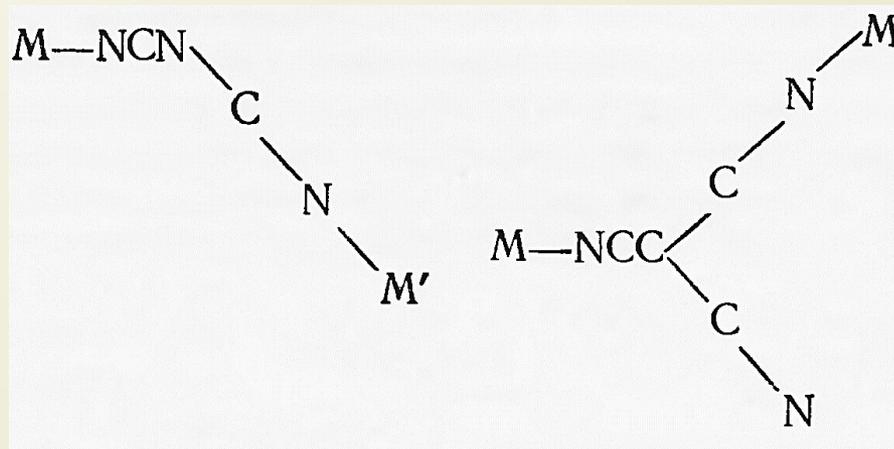
	NF <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	<i>cis</i> -N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	<i>trans</i> -N <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
Melting point / K	66	108.5	<78	101
Boiling point / K	144	199	167	162
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-132.1	-8.4	69.5	82.0
Dipole moment / D	0.24	0.26 <sup>‡</sup>	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

- **$\text{NCl}_3$**  - густая летучая желтоватая крайне взрывчатая жидкость, т. пл. =  $-40^\circ\text{C}$ , т. к. =  $71^\circ\text{C}$
- Применяют в разбавленном газообразном виде для отбеливания и дезинфекции муки
- Получают хлорированием хлорида аммония
- **$\text{NBr}_3$**  – летучее твердое вещество темно-красного цвета
- Получается бромированием бис (триметилсилил)бромамина хлоридом брома
- **$\text{NI}_3$**  – 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  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CN})_3^-$
- 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

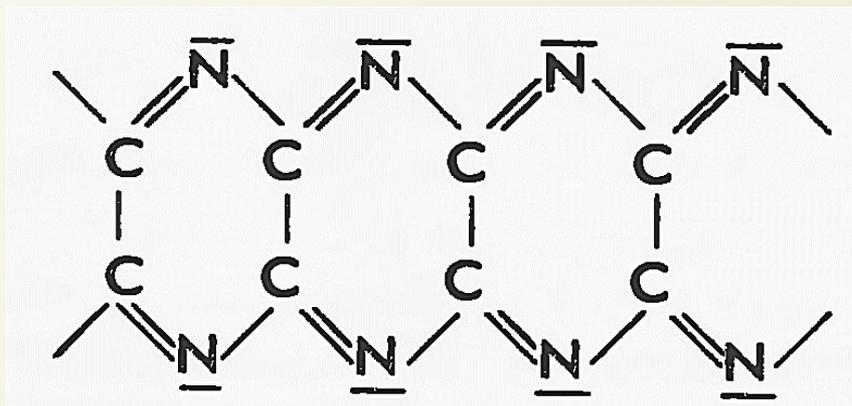


# Дициан

- 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  $250^{\circ}\text{C}$  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 диссо- циации
HCN	$1,3 \cdot 10^{-9}$
HCNO	$1 \cdot 10^{-5}$
HN <sub>3</sub>	$1,2 \cdot 10^{-5}$
HNCO	$2,0 \cdot 10^{-4}$
HNCS	$1,1 \cdot 10^{-1}$
HNCS <sub>e</sub>	$\approx 10^{-1}$
HNO <sub>2</sub>	$1,4 \cdot 10^{-5}$
HN(CN) <sub>2</sub>	Неустойчивая
HNCC(CN) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^5$