

ГАЛОГЕНЫ

Элементы 17й группы

лекции 24-25

Элементы 17 группы

1 2 13 14 15 16 **17** 18

H								(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra								

F – фтор, **Cl** – хлор, **Br** – бром, **I** – йод, **At** – аstat

Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
I_1 (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
I_2 (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
I_7 (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
A_e (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
χ^P	4.0	3.2	3.0	2.7
χ^{AR}	4.10	2.83	2.48	2.21
C.O.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7

Свойства элементов

F

Cl

Br

I

Ат. Номер

9

17

35

53

Эл. Конф.

$2s^2 2p^5$

$3s^2 3p^5$

$3d^{10} 4s^2 4p^5$

$4d^{10} 5s^2 5p^5$

Радиус (пм)

71

99

114

133

I_1 (эВ)

17.4

12

10.30

I_2 (эВ)

34.8

17

19.11

I_7 (эВ)

184.1

5

90.2

A_e (эВ)

3.5

3

3.3

χ^P

4.0

2

2.7

χ^{AR}

4.10

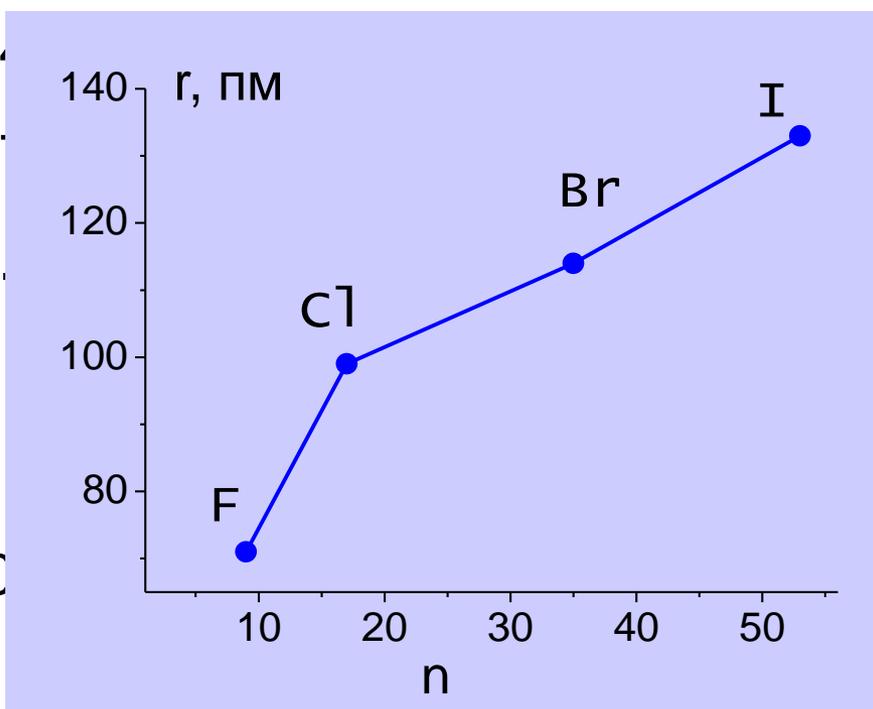
2

2.21

C.O.

-1,0

(7) -1,0,(1),3,5,7



Свойства элементов

F

Cl

Br

I

Ат. Номер

9

17

35

53

Эл. Конф.

$2s^2 2p^5$

$3s^2 3p^5$

$3d^{10} 4s^2 4p^5$

$4d^{10} 5s^2 5p^5$

Радиус (пм)

71

99

114

133

I_1 (эВ)

17.46

13.01

11.82

10.30

I_2 (эВ)

34.71

19.11

I_7 (эВ)

184.2

90.2

A_e (эВ)

3.5

3.3

χ^P

4.0

2.7

χ^{AR}

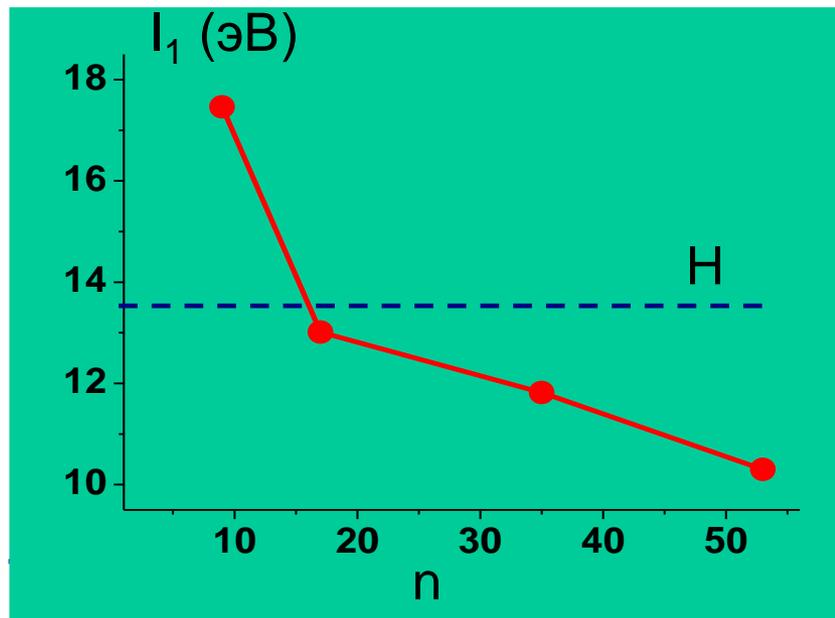
4.10

2.21

C.O.

-1,0

-1,0,(1),3,5,7



Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
I_1 (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
I_2 (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
I_7 (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
A_e (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
χ^P	4.0	3.2	3.0	2.7
χ^{AR}	4.10	2.83	2.48	2.21
C.O.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7

Свойства элементов

F

Cl

Br

I

Ат. Номер

9

53

Эл. Конф.

2

4d¹⁰5s²5p⁵

Радиус (пм)

71

133

I₁ (эВ)

17,4

10.30

I₂ (эВ)

34,8

19.11

I₇ (эВ)

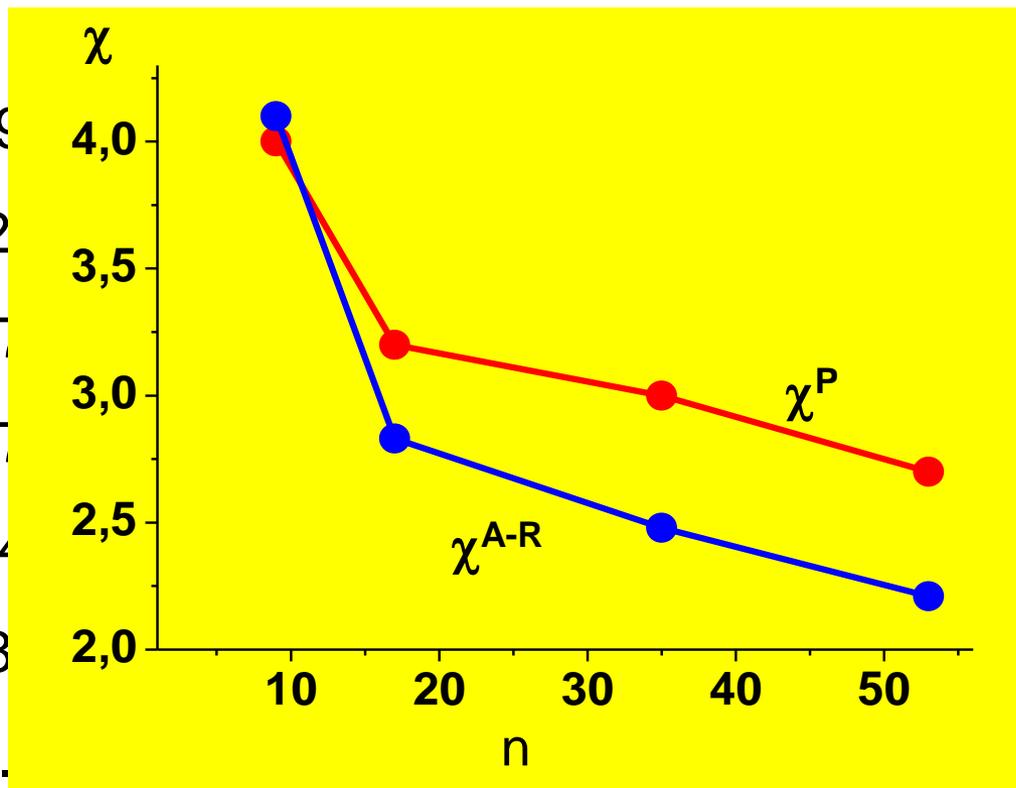
182,0

90.2

A_e (эВ)

3,4

3.3



χ^P

4.0

3.2

3.0

2.7

χ^{AR}

4.10

2.83

2.48

2.21

C.O.

-1,0

-1,0,1,3,(4),5,(6),7

-1,0,1,3,5,(7)

-1,0,(1),3,5,7

Молекулярные галогены

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Т.кип. (°C)	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т.пл. (°C)	-219.6	-101.0	-7.2	—
Внешний вид при н.у.	бледно- желтый газ	желто- зеленый газ	бурая жидкость	черные кристаллы
ΔH^0 дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
$E^0 (X_2/X^-)$, В	2.869	1.358	1.065	0.535

Строение галогенов

В газовой фазе: двухатомные молекулы

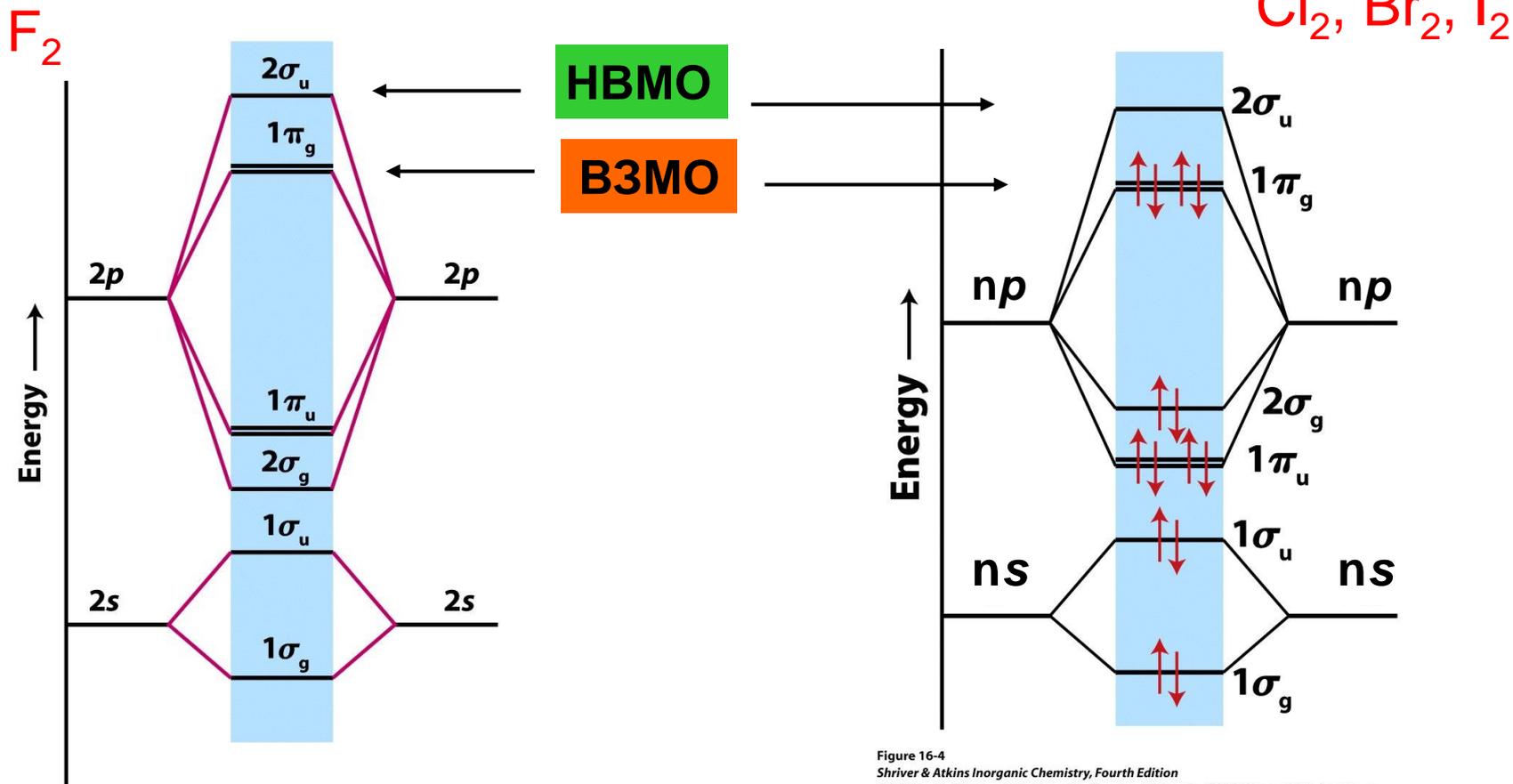


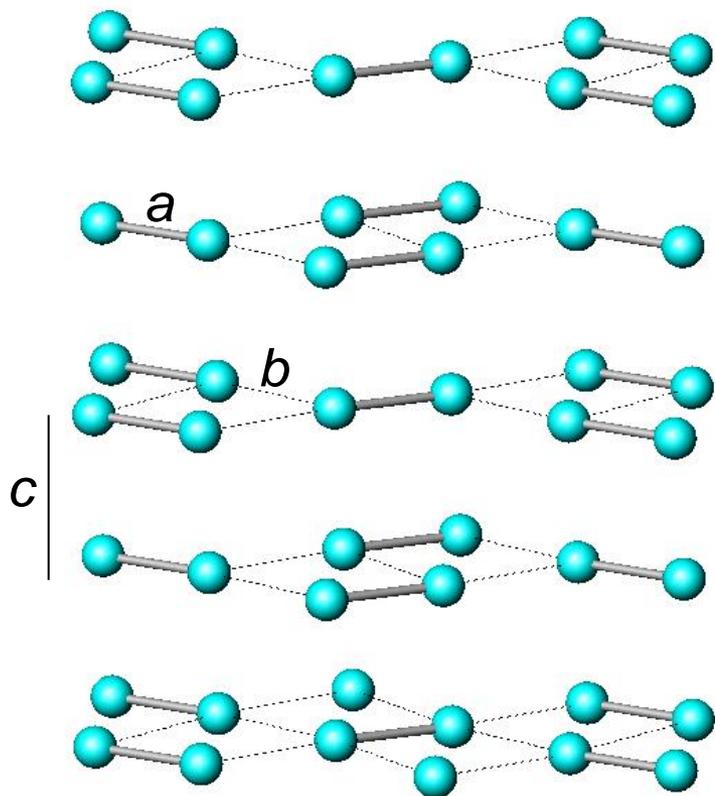
Figure 2-14
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Figure 16-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Окраска галогенов связана с электронными переходами

Строение галогенов

В твердой фазе: упаковка двухатомных молекул



	Cl ₂	Br ₂	I ₂
<i>a</i> , pm	198	227	272
<i>b</i> , pm	332	332	350
<i>c</i> , pm	374	399	427
<i>b/a</i>	1.68	1.46	1.29

Только дипольные взаимодействия !

Химические свойства галогенов

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
1. Окислители	—— ослабление окислительных свойств ———>			
2. Взаимодействие с водой	$H^+ + F^- + [O]$	8.2 г/л	35 г/л	0.15 г/л
3. Реакция с H_2	взрыв при 20К = HF	очень бурно = HCl	бурно = HBr	обратимо $\Leftrightarrow HI$
4. Взаимодействие с металлами	бурное	бурное	спокойное	не все реагируют
5. Взаимодействие с неметаллами	кроме He, Ne, Ar, O_2	кроме N_2 , C, O_2 , Ng	галогены халькогены P, As, H_2	только галогены P, As, H_2
6. Реакции с окислителями	—	F_2	F_2 , Cl_2	HNO_3 (б/в)

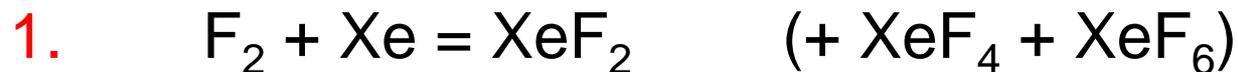
Химические свойства галогенов

Растворение йода в воде (+KI) и гексане



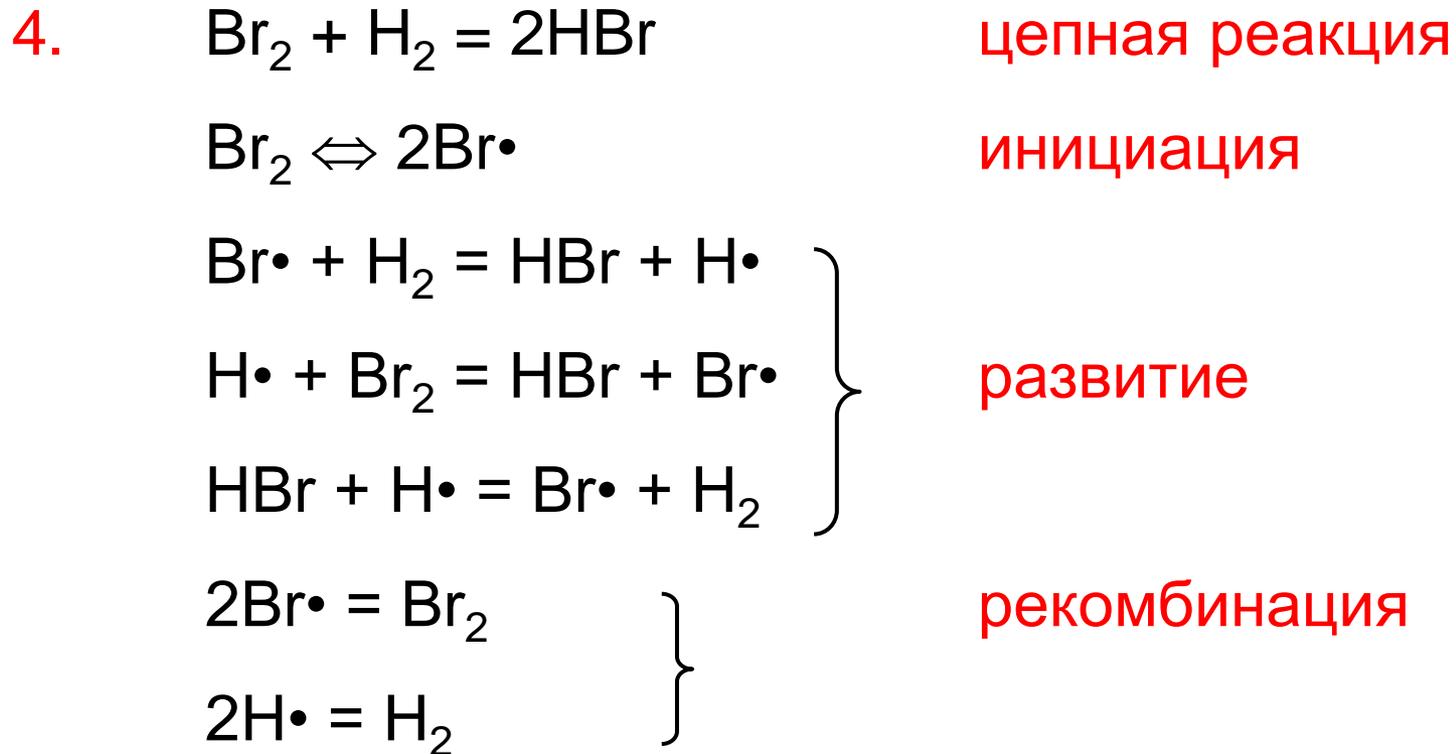
Brian Wagner, CE&N, Nov. 21, 2016

Реакции галогенов



$$\Delta_f G^0_{298} = +1.8 \text{ кДж/моль}$$

Реакции галогенов



Реакции галогенов



$$K = 4.2 \cdot 10^{-4} \quad \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 7.2 \cdot 10^{-9} \quad \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 2.0 \cdot 10^{-13} \quad \text{X} = \text{I}$$



$$K = 7.5 \cdot 10^{15} \quad \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 2 \cdot 10^3 \quad \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 30 \quad \text{X} = \text{I}$$

Для $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$:



очень быстрая реакция

Получение галогенов

Фтор получают электролизом HF в расплаве KHF_2 или разложением высших фторидов



Хлор получают окислением HCl (в лаборатории) ...



... и в хлорщелочном производстве (в промышленности)

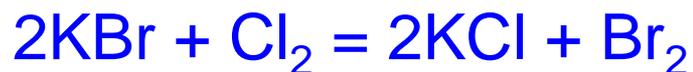


Анод Катод



~ 25 млн тонн в год

Бром и **йод** получают вытеснением хлором из солей



Применение галогенов

Фтор

в ядерной промышленности (UF_6)
в металлургии (CaF_2), в химическом синтезе (HF , BrF_3)
в холодильном деле (CF_2Cl_2 , ...)

Хлор

в органическом и полимерном синтезе (ПВХ , ...)
в химической промышленности (галогениды)
в очистке воды и как отбеливатель (Cl_2)

Бром

в органическом синтезе (Br_2)
в фармацевтике

Йод

в металлургии (I_2)
для деревообработки (KI , KI_3)
в аналитике (иодометрия)
в пищевых добавках (NaI , NaIO_3)

Особенности астата

1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

Астат имеет порядковый номер **85**, не имеет стабильных изотопов, почти не встречается в природе, мало изучен химически

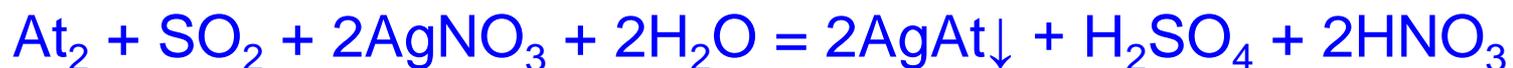


получение

Наиболее устойчивый изотоп ^{210}At , $t_{1/2} = 8$ часов, 6 минут

Свойства:

At_2 менее летуч, чем I_2



At_2 окисляется с помощью $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ или Br_2

Галогенводороды

В с.о.-1 галогены образуют галогенводороды и галогениды

HF, HCl, HBr, HI полярные молекулы

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл., °C	-83.5	-114.2	-86.9	-51.0
Т.кип., °C	19.5	-85.1	-67.1	-35.1
d(H-X), pm	92	127.5	141.5	161
E _{св} , кДж/моль	570	432	366	298
μ, D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H ₂ O	∞	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4

Галогенводороды

В с.о.-1 галогены образуют галогенводороды и галогениды

HF, HCl, HBr, HI полярные молекулы

HF

HCl

HBr

HI

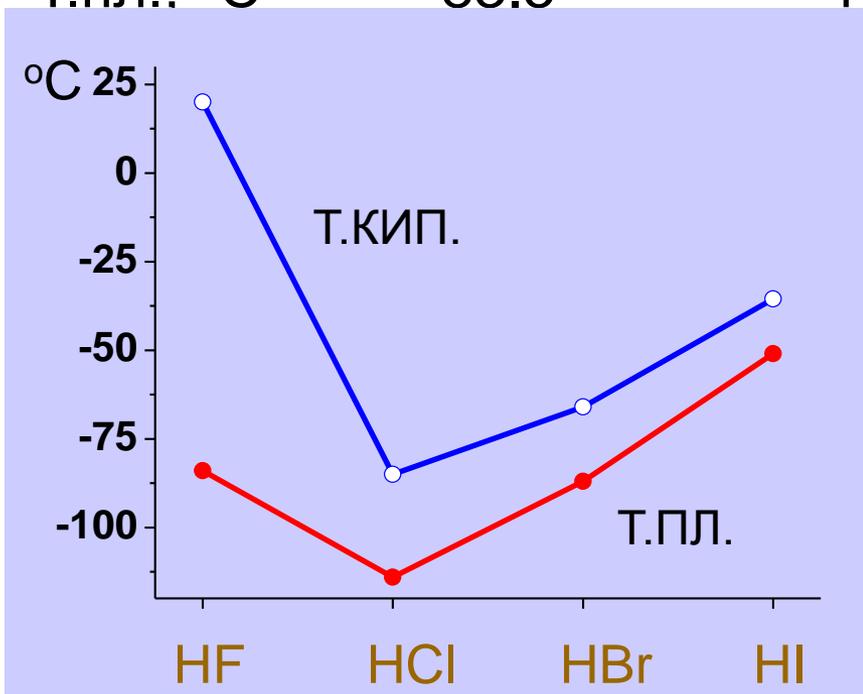
Т.пл., °C

-83.5

-114.2

-86.9

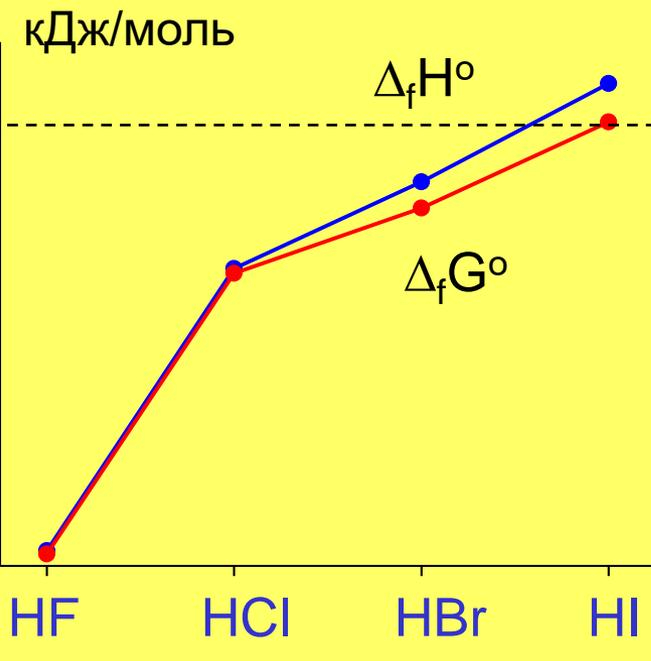
-51.0



pKa

2.95

-9



-11.2

-12.4

Галогенводороды

В с.о.-1 галогены образуют галогенводороды и галогениды

HF, HCl, HBr, HI полярные молекулы

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл., °C	-83.5	-114.2	-86.9	-51.0
Т.кип., °C	19.5	-85.1	-67.1	-35.1
d(H-X), pm	92	127.5	141.5	161
E _{св} , кДж/моль	570	432	366	298
μ, D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H ₂ O	∞	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4

Свойства кислот HX

1. Сильные кислоты (кроме HF)

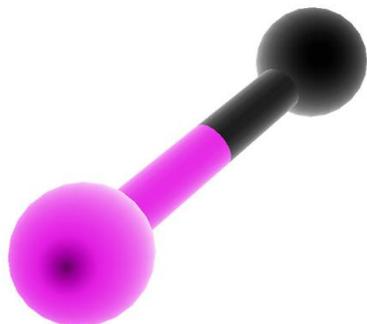
2. Восстановители (кроме HF)



3. Образование азеотропных смесей с водой

	HF	HCl	HBr	HI
Т.кип, °С (p = 1 атм)	112	108.6	124.3	126.7
C _{HX} , мас.%	38	20.2	47.6	56.7

Свойства кислот HX



HF	HCl	HBr	HI
2.95	-9	-11.2	-12.4

Увеличение радиуса галогена

Уменьшение $E_{\text{св}}(\text{H-X})$

Увеличение способности к диссоциации

Свойства кислот НХ

4. Особые свойства HF

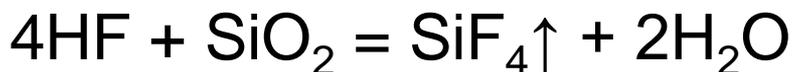
а) водородная связь – высокие Т. пл., Т. кип.

б) образование гидрофторидов (бифторидов)



линейный анион $[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$

в) реакция с SiO_2



г) жидкий HF – растворитель



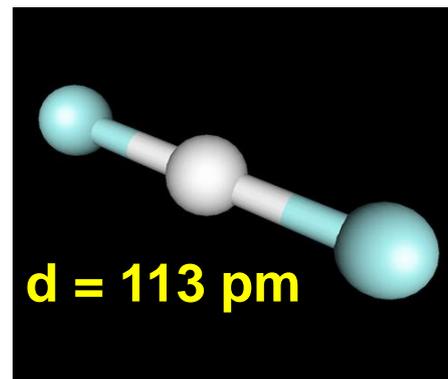
автоионизация



основание

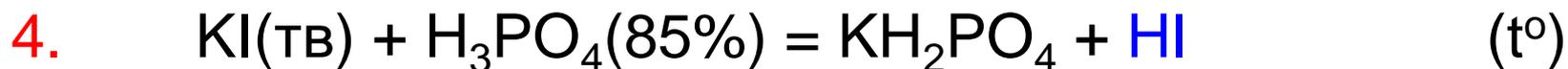
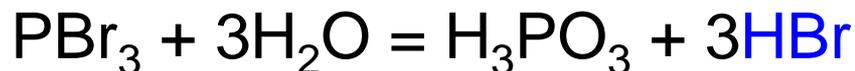
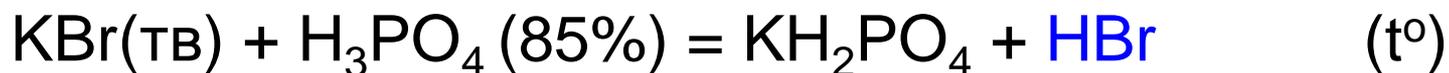


кислота



Получение HX

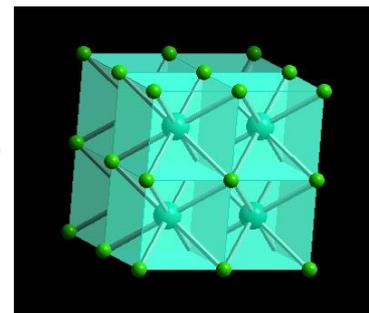
Реакция $H_2 + X_2 = 2HX$ не используется в лаборатории



Галогениды металлов

Все металлы образуют **галогениды**

3 группы – классификация на основе особенностей строения



1. Ионные галогениды

щелочные, щелочноземельные металлы, РЗЭ

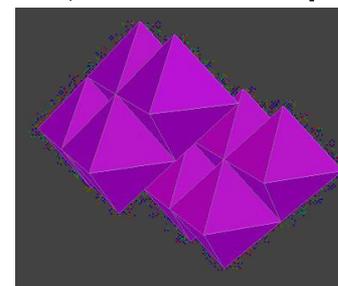


NaCl , CsCl , CaF_2 , BaCl_2 , LaF_3

2. Ковалентные галогениды

d-металлы в низких с.о., p-металлы, имеющие низкую электроотрицательность

FeCl_2 , CrF_3 , BiCl_3 , CdBr_2



3. Молекулярные галогениды

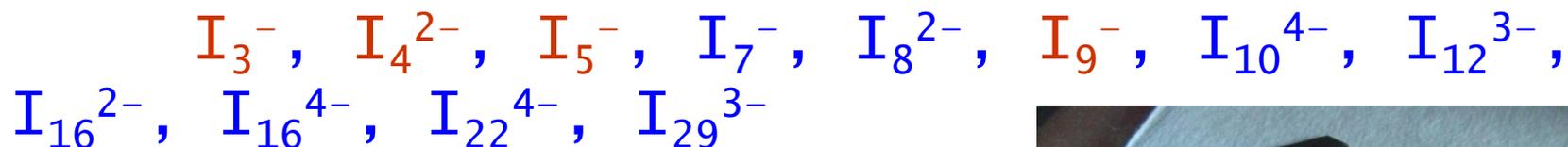
электроотрицательные p-металлы, d-металлы в ВЫСШИХ с.о.

SnCl_4 , GaBr_3 , NbCl_5 , WCl_6

Полигалогенид-анионы

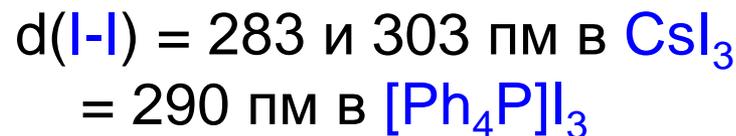
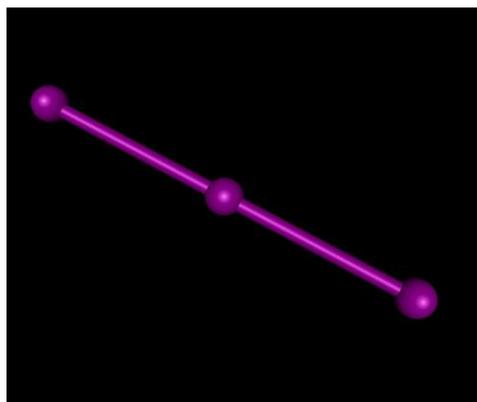
Полигалогенид-анионы:

- наибольшее количество известно для **I**



- образуются **Cl, Br, I**, но не **F**

Образование:



Межгалогенные соединения (МГС)

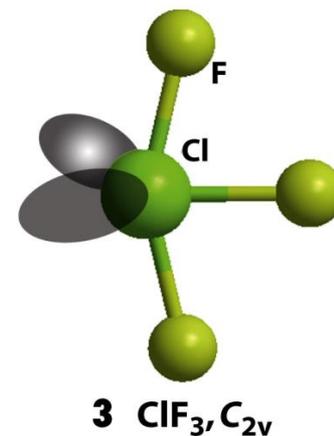
Галогены способны взаимодействовать между собой, образуя **МГС**

В МГС более электроотрицательный галоген принимает с.о. -1, а менее электроотрицательный – с.о. +n

Примеры МГС: **ClF**, **BrF₃**, **IBr**, **IF₅**

В МГС:

- ✓ F всегда имеет с.о. -1
- ✓ Наибольшая с.о. достигается в ряду Cl < Br < I
- ✓ Наибольшая с.о. Cl, Br, I достигается в комбинации с F
- ✓ Строение описывается на основе метода Гиллеспи



Structure 16-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P.ourke, M. T. Wells, and F. A. Armstrong

Межгалогенные соединения (МГС)

Формула	Вид	μ, D	Т.пл., °C
ClF	бесцветный газ	0.89	-156
BrF	желто-коричневый газ	1.42	-33
IF	красное твердое в-во	—	14 (субл)
BrCl	желто-коричневый газ	0.52	-66
ICl	красное твердое в-во	1.24	27.2
IBr	черное твердое в-во	0.73	41
ClF ₃	бесцветный газ	0.61	-76.5
BrF ₃	желтая жидкость	1.19	13
IF ₃	желтое твердое в-во	—	-28 (разл)
ICl ₃ (I ₂ Cl ₆)	оранжевое тверд. в-во	0	101 (субл)
ClF ₅	бесцветный газ	—	-103
BrF ₅	бесцветная жидкость	1.51	-60.5
IF ₅	бесцветная жидкость	2.18	9.5
IF ₇	бесцветный газ	0	5 (субл)

Свойства МГС

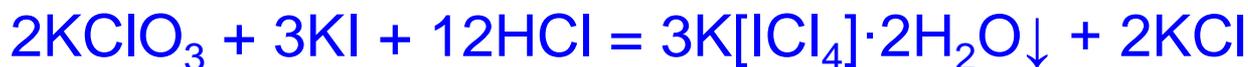
1. Взаимодействие с водой



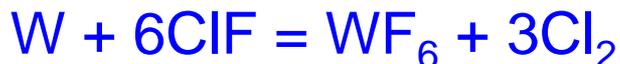
гидролиз

с диспропор-
ционированием

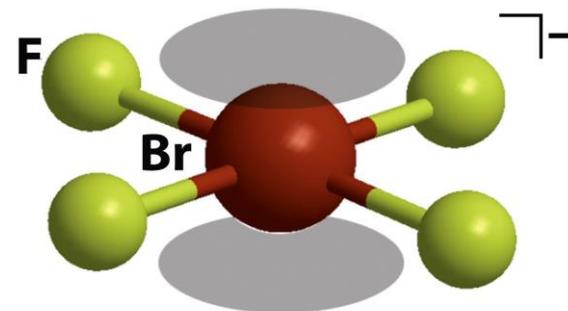
2. Образование солей



3. Галогенирование



4. Автоионизация



12 BrF₄⁻

Свойства МГС

1. Взаимодействие с водой



2. Образование солей



3. Галогенирование

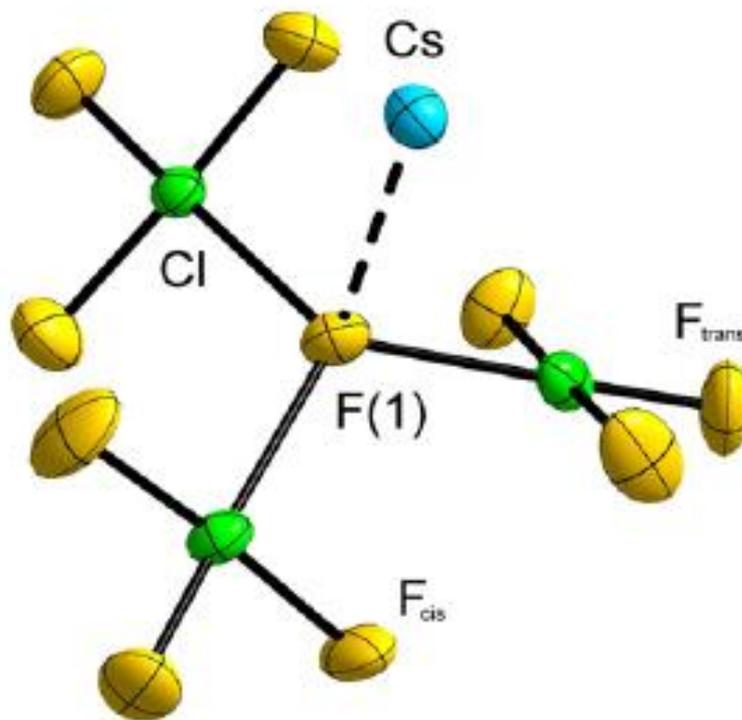


4. Автоионизация

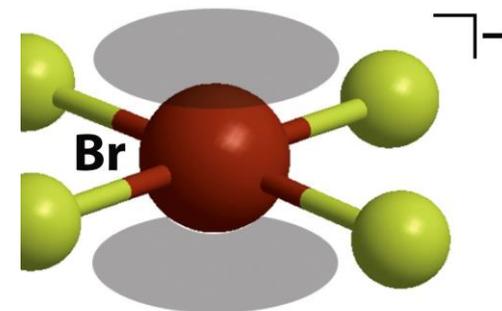


ИЗ

испропор-
нированием



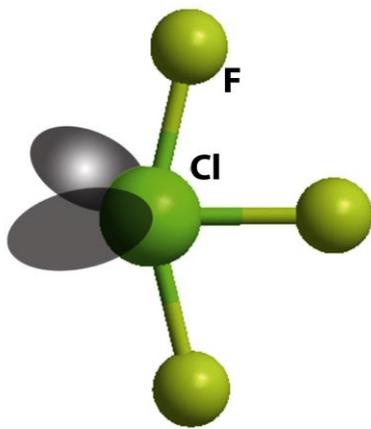
2KCl



12 BrF₄⁻

Строение МГС

Описание по методу Гиллеспи

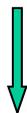


3 ClF_3, C_{2v}

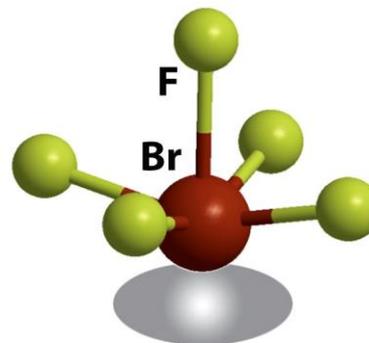
Structure 16-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



$$7e^- (\text{Cl}) + 3e^- (\text{F}) = 10e^-$$



T-образная молекула,
псевдо-тригональная бипирамида



4 BrF_5, C_{4v}

Structure 16-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



$$7e^- (\text{Br}) + 5e^- (\text{F}) = 12e^-$$



Квадратная пирамида,
псевдо-октаэдр

Кислородные соединения галогенов

Оксиды фтора → фториды кислорода



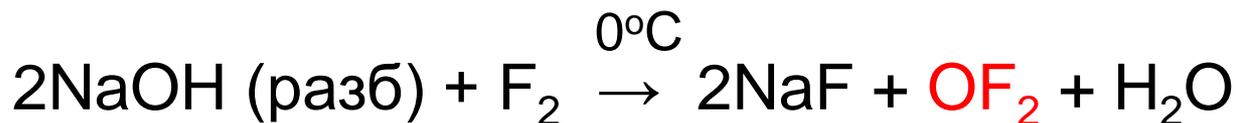
Т.пл. $-223.8\text{ }^\circ\text{C}$

Т.кип. $-145.3\text{ }^\circ\text{C}$

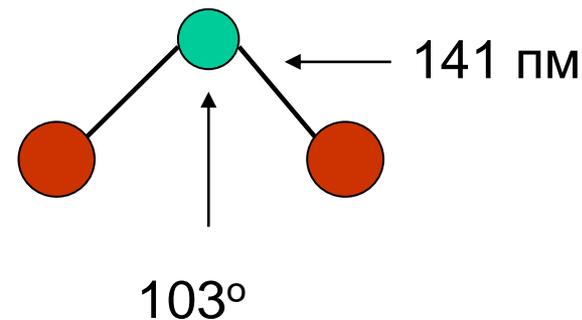
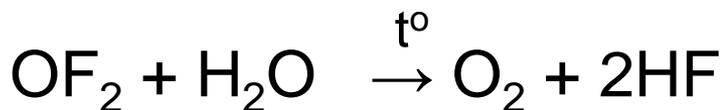
Т.разл. $+201\text{ }^\circ\text{C}$



Разлагаются ниже $0\text{ }^\circ\text{C}$



Сильнейший фторокислитель !



Обзор оксидов Cl, Br, I

с.о.

+1

+2

+3

+4

+5

+6

+7

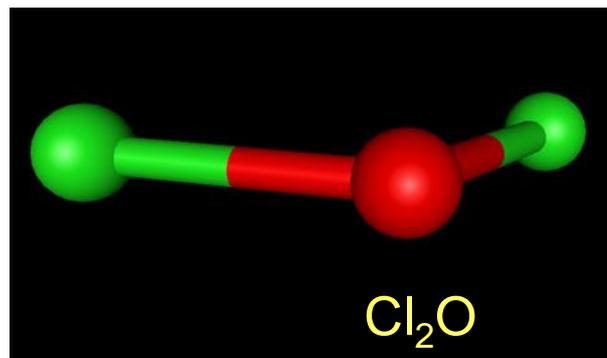
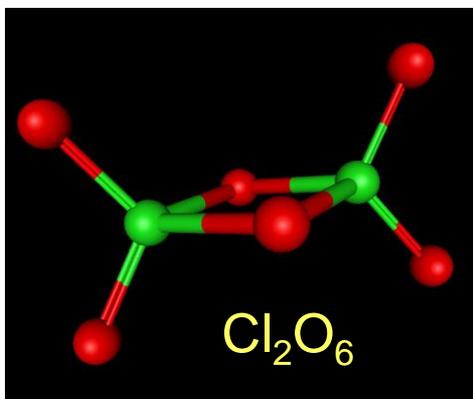
Cl



Br



I



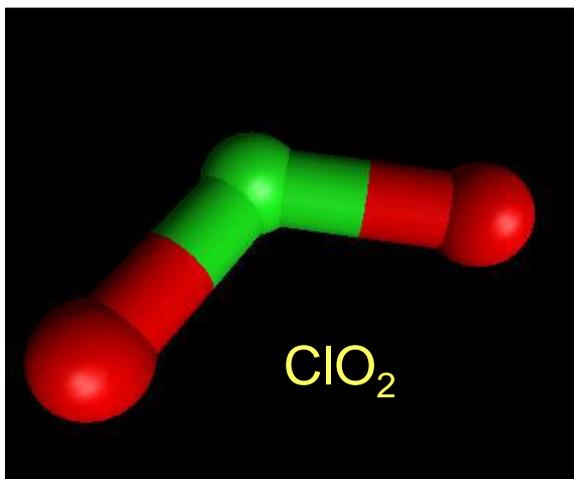
Оксиды хлора

	Cl_2O	ClO_2	Cl_2O_6	Cl_2O_7
С.о.	+1	+4	+6	+7
Т.пл., °С	-120.6	-59	3.5	-91.5
Т.кип., °С	2	11	203	81
Внешний вид	желто-коричн. газ	желто-зеленый газ	красная жидкость	бесцв. жидкость

Все оксиды хлора (и брома)
термодинамически неустойчивы

Свойства ClO₂

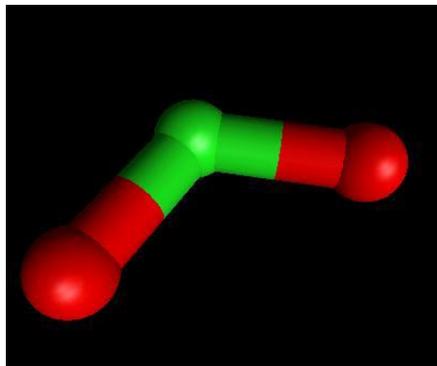
ClO₂



Парамагнитная молекула

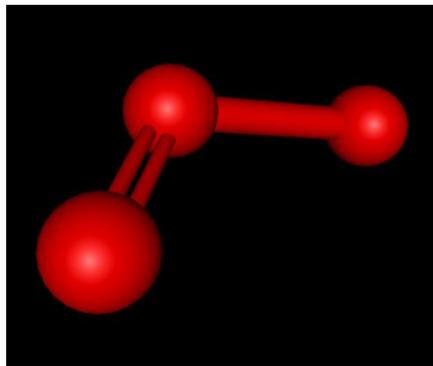
Единственный неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали
⇒ нет димеризации

Свойства ClO_2



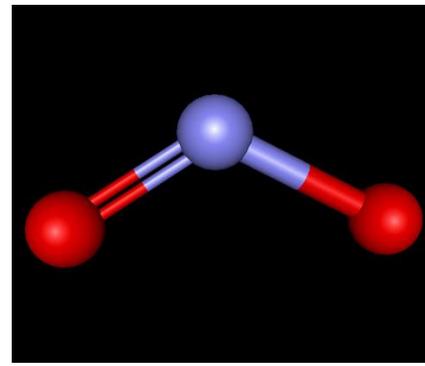
ClO_2
19 e^-

1 неспаренный e^-
на разрыхляющей
орбитали



O_3
18 e^-

нет неспаренных e^-

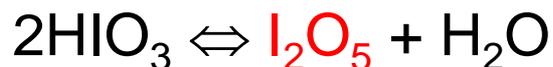


NO_2
17 e^-

1 неспаренный e^-
на связывающей
орбитали

Не происходит димеризации
 ClO_2 – молекула-радикал

«Пентаоксид» йода



ангидрид



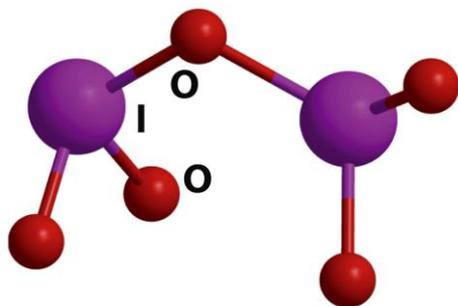
Единственный термодинамически стабильный оксид галогена, но: реакция обратима, I_2O_5 разлагается при 350°C



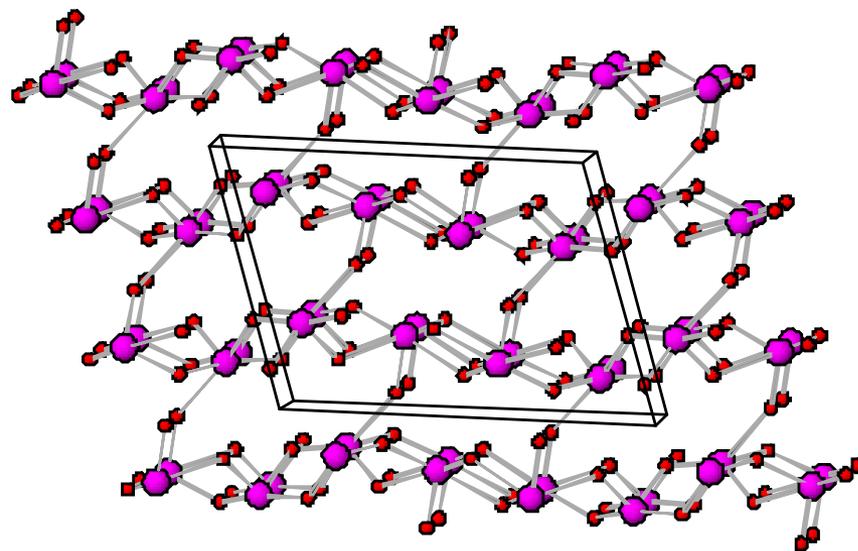
окислитель



гигроскопичен



13 I_2O_5

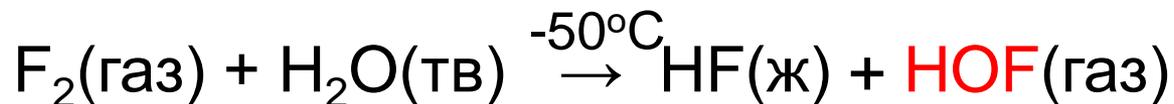


Кислородные кислоты галогенов

1. Общие сведения (обзор кислот)

с.о.	F	Cl	Br	I
-1	HO ₂ F			
+1		HOCl	HOBr	HOI
+3		HOClO ₂		
+5		HOClO ₃	HOBrO ₃	HOIO ₃
+7		HOClO ₄	(HOBrO ₄)	HO ₅ IO ₆

2. Фторноватистая кислота

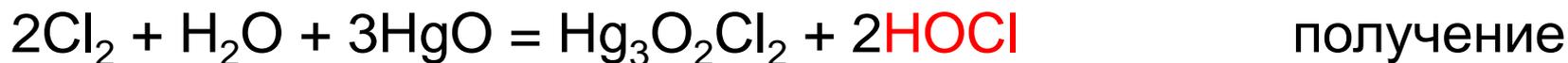
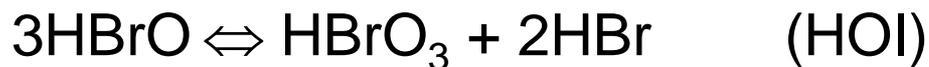
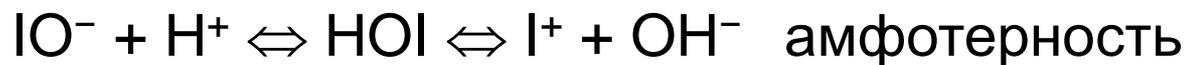


Кислородные кислоты Cl, Br, I

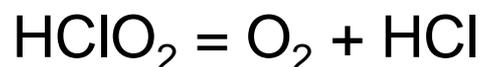
	Cl	Br	I
+1	HOCl $\text{pKa} = 7.53$ хлорноватистая гипхлориты	HOBr $\text{pKa} = 8.69$	HOI $\text{pKa} = 10.64$ $\text{pKb} = 10.1$
+3	HClO_2 $\text{pKa} = 2$ хлористая хлориты		
+5	HClO_3 $\text{pKa} = -1.2$ хлорноватая хлораты	HBrO_3 $\text{pKa} = 0.7$	HIO_3 $\text{pKa} = 0.8$
+7	HClO_4 $\text{pKa} = -10$ хлорная перхлораты	HBrO_4 $\text{pKa} = ?$	H_5IO_6 $\text{pKa}_1 = 3.3$ ортоиодная

Кислородные кислоты Cl, Br, I

1. HOX существуют только в растворах



2. HClO₂ существует только в растворе



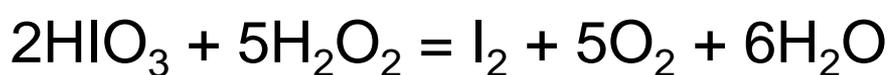
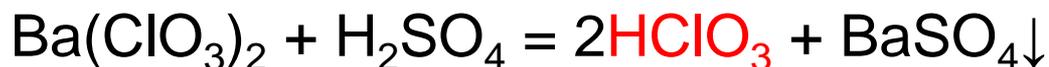
} побочные реакции



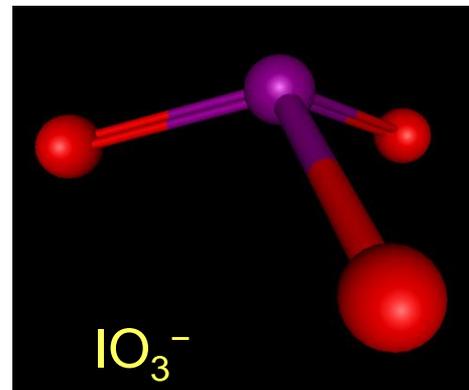
Кислородные кислоты Cl, Br, I

3. HClO_3 , HBrO_3 существуют только в растворе

HIO_3 – бесцветные кристаллы



получение

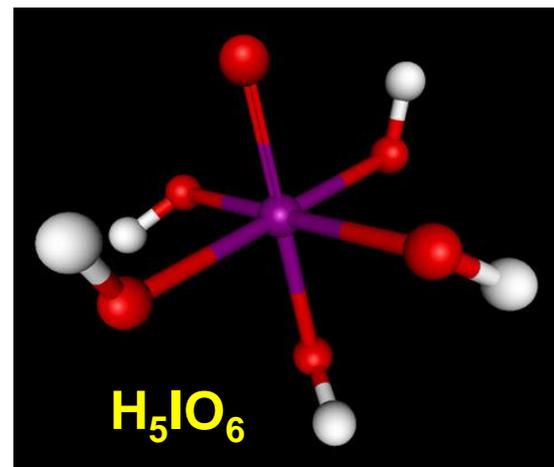
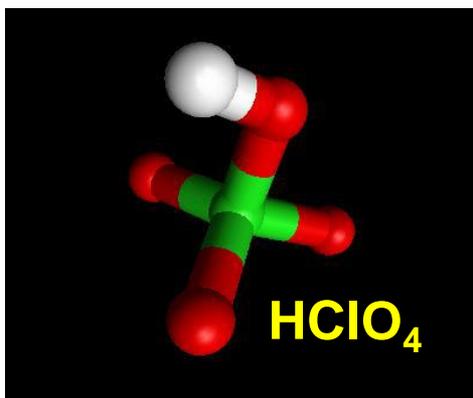


Кислородные кислоты Cl, Br, I

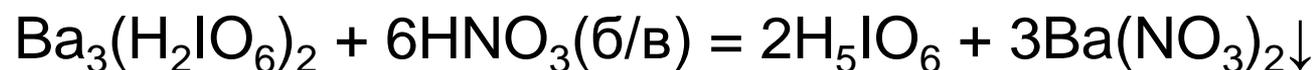
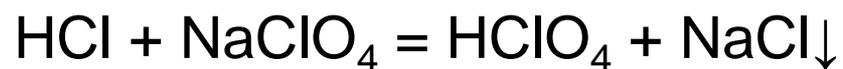
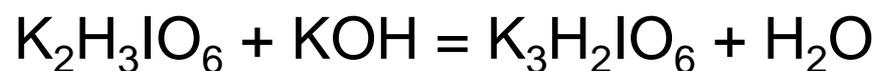
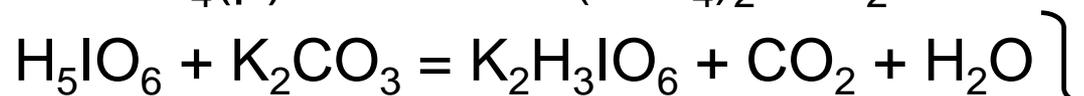
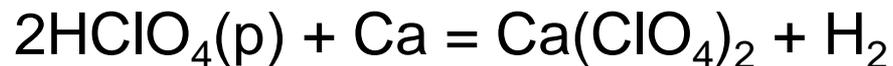
4. HClO_4 – бесцветная жидкость

HBrO_4 неустойчива даже в разбавленных растворах

H_5IO_6 – бесцветные кристаллы



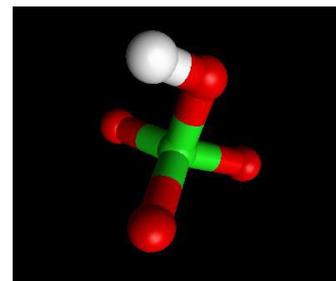
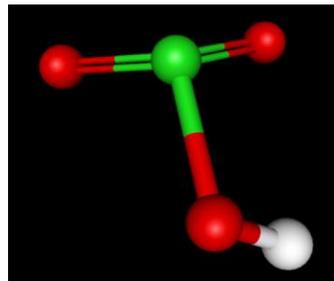
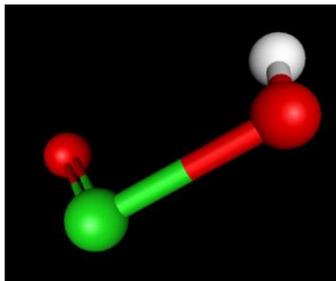
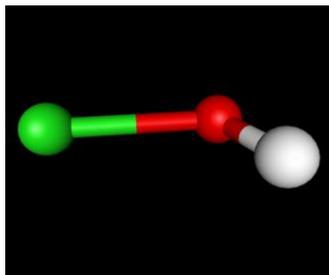
HClO_4 – окислитель только в концентрированных растворах



Нет 5-замещенных солей в растворе

Получение в кислой среде

Сравнение силы кислот



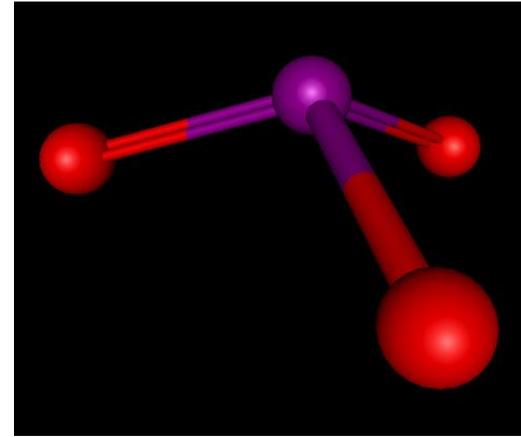
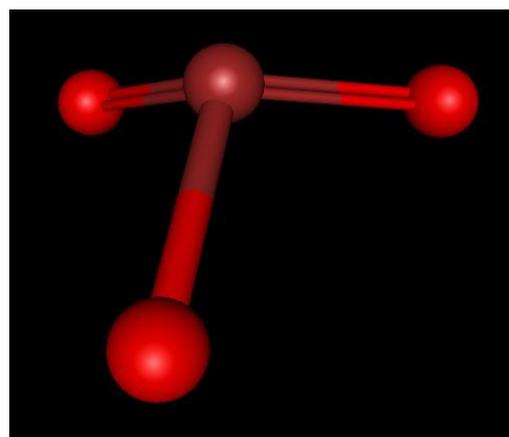
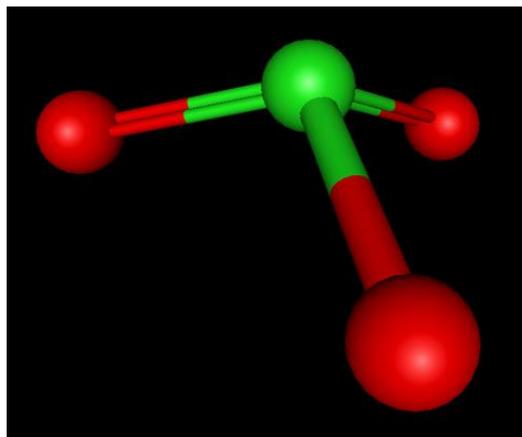
Основной процесс – смещение электронной плотности по кратной связи $\text{Cl}=\text{O} \Rightarrow$ ослабление связи $\text{O}-\text{H} \Rightarrow$ легкое отщепление протона: диссоциация

Ослабление связи $\text{O}-\text{H}$

Увеличение кратности связи $\text{Cl}-\text{O}$

Увеличение силы и устойчивости кислот

Сравнение силы кислот



Увеличение длины связи X-O

Уменьшение прочности связи X-O

Уменьшение силы кислот

Диаграммы Фроста

Вольт-эквивалент – степень окисления

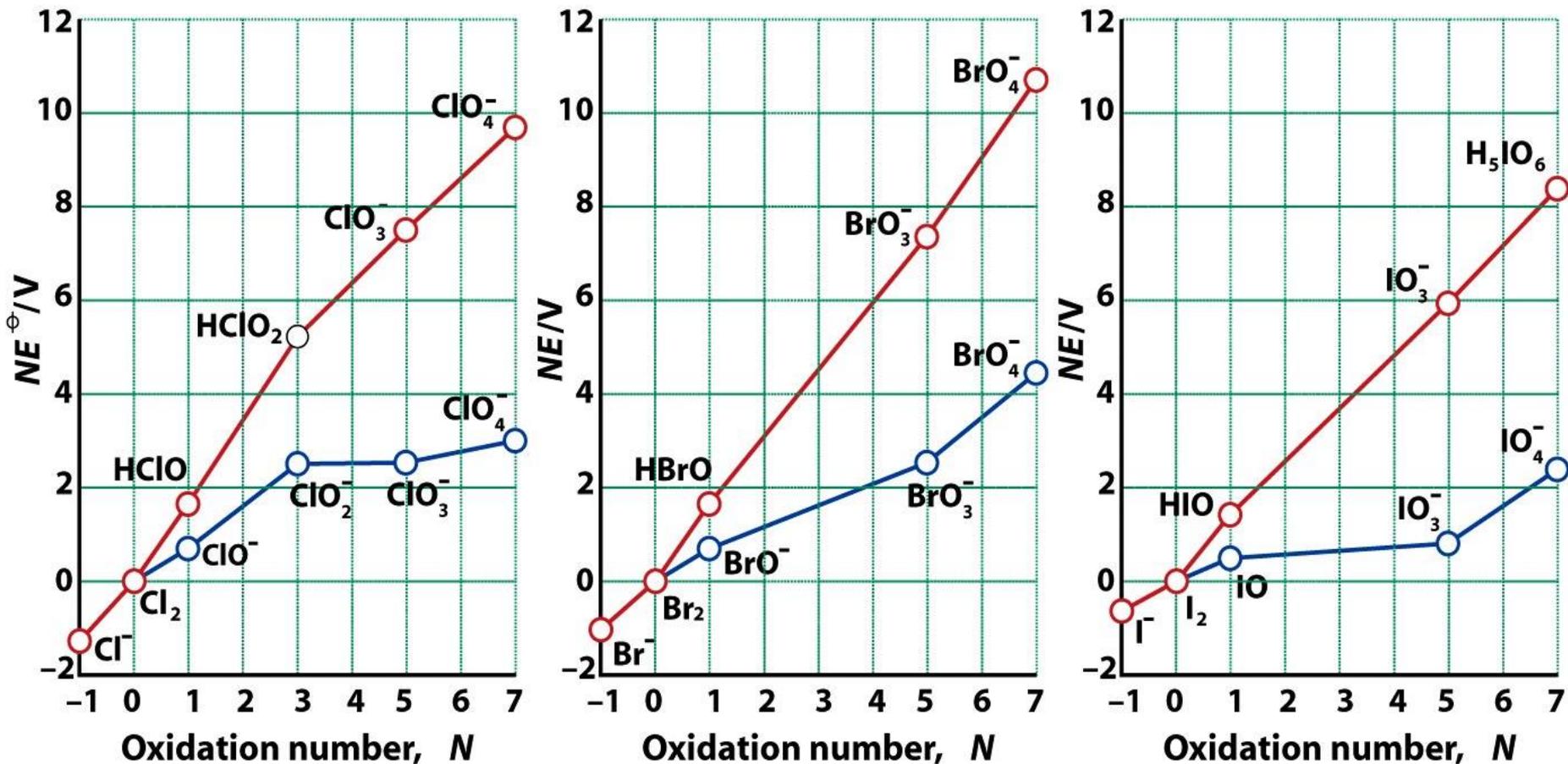


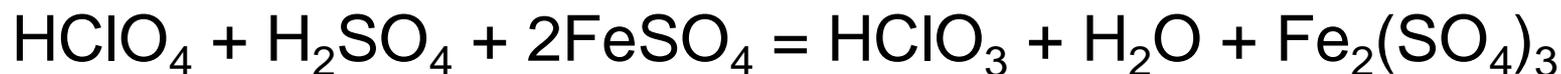
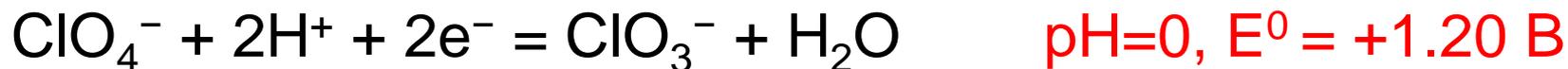
Figure 16-14

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Red/Ox способность кислот и оснований

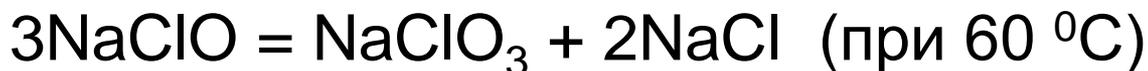
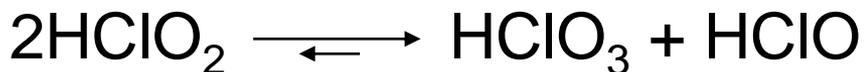
1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



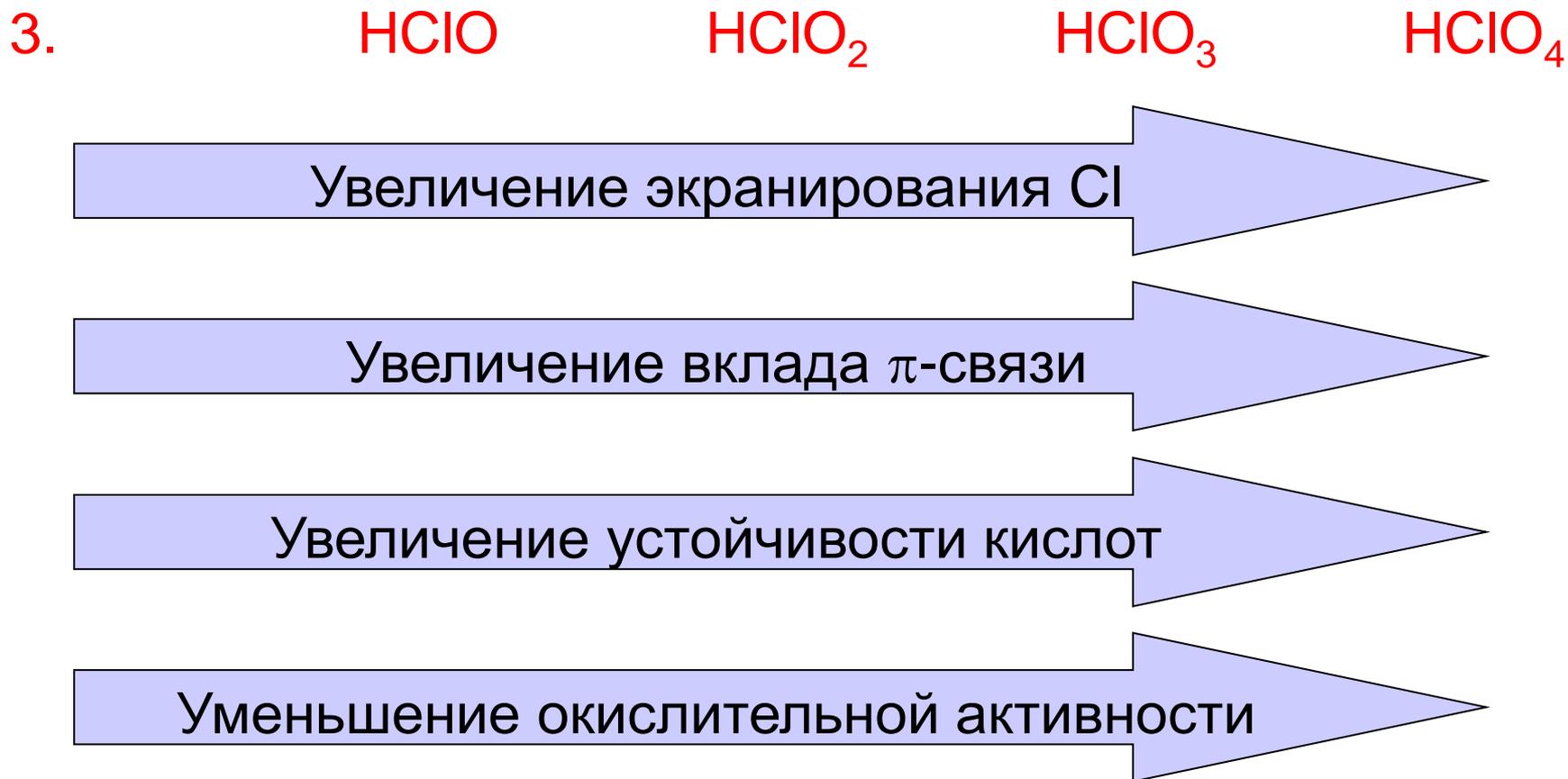
2. При pH=0 X^+ и Cl^{3+} склонны к диспропорционированию

при pH=14 диспропорционируют X_2

самая устойчивая с.о. +5



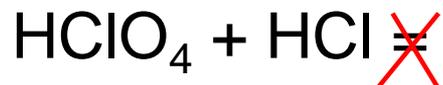
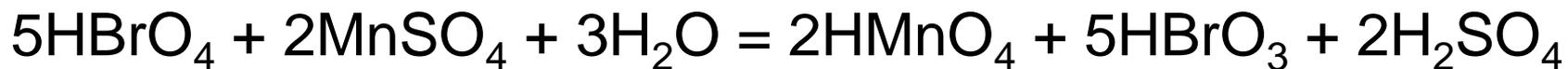
Red/Ox способность кислот и оснований



Только HClO_4 существует в чистом виде и не является окислителем в разбавленном водном растворе

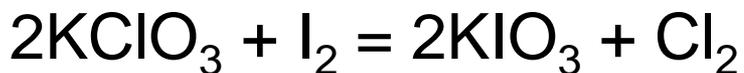
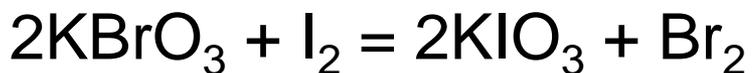
Red/Ox способность кислот и оснований

4. В с.о. +7 производные брома самые сильные окислители и при pH=0, и при pH=14

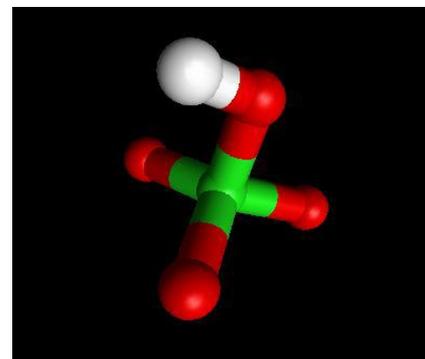
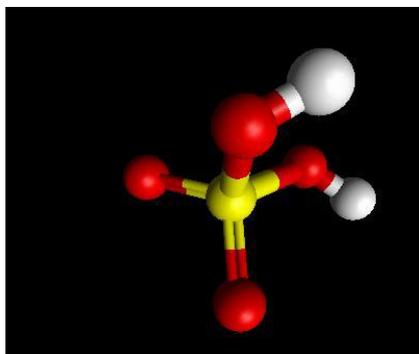
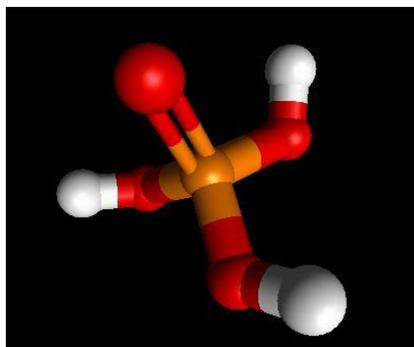


Причина: $r(\text{Br}) > r(\text{Cl}) \Rightarrow$ уменьшается экранирование для к.ч.=4, но для **I** к.ч.=6

5. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду
 $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$



Сравнение кислот в периоде

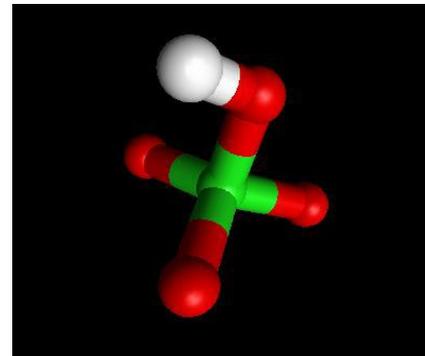
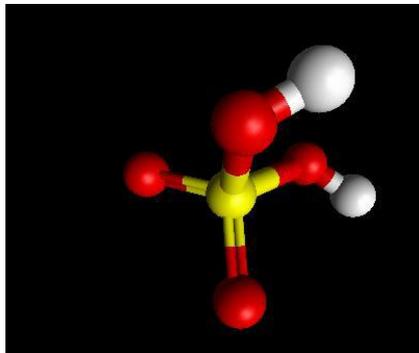
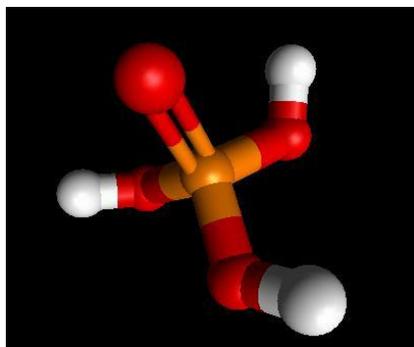


Увеличение числа связей Э=О

Ослабление связи О–Н

Увеличение силы кислот

Сравнение кислот в периоде



Повышение с.о. при одинаковом строении

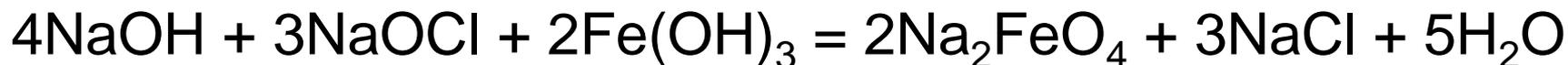
Усиление окислительной способности

Соли кислородных кислот Cl, Br, I

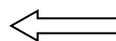
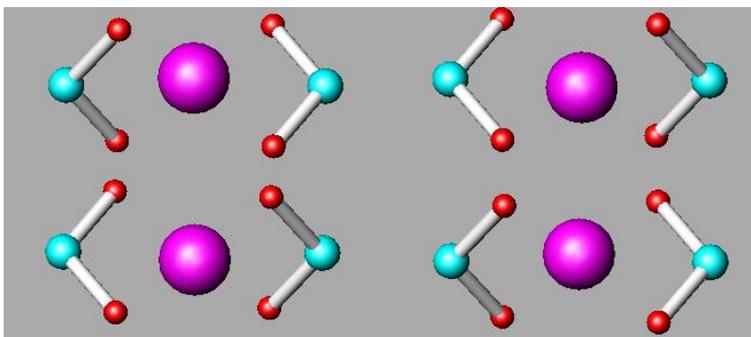
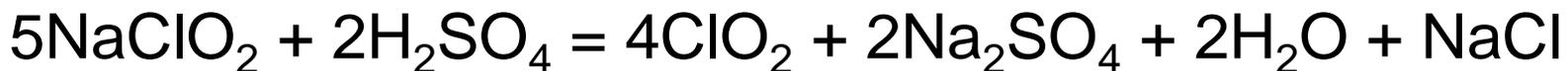
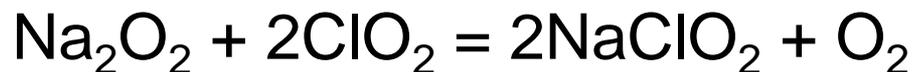
1. Гипохлориты:



сильные окислители



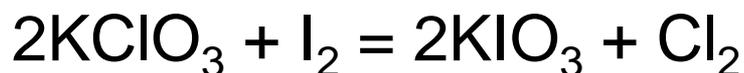
2. Хлориты



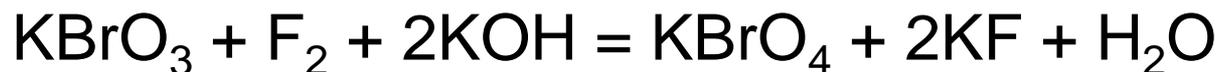
Структура $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$
в кристаллическом состоянии

Соли кислородных кислот Cl, Br, I

3. Хлораты, броматы, иодаты



4. Перхлораты, перброматы, периодаты



Общие закономерности

1. Все элементы существуют в виде 2х-атомных молекул. Изменение т.пл. и т.кип. указывает на ван-дер-ваальсово взаимодействие между X_2
2. Проявляют свойства типичных неметаллов. Для F неизвестны положительные степени окисления
3. Галогены – окислители. Окислительная способность падает вниз по группе. F стабилизирует высшие с.о. почти всех элементов
4. Стабильность HX падает вниз по группе. Для HF характерны наиболее прочные водородные связи.
5. Легко образуются МГС, строение которых описывается по методу Гиллеспи
6. Кислородные соединения характеры для Cl, Br, I. Максимальная с.о. равна +7. Окислительная способность X^{+7} изменяется по ряду $Br > Cl > I$.
7. Наиболее стабильны с.о. -1 и +5. Особенность хлора – образование диоксида ClO_2
8. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе