

Общая и неорганическая химия. Лекция 18

Галогены (окончание).

Хлор, бром, иод

Галогены в природе

- 11. Хлор (0,19%)
- 43. Бром
- 70. Иод
- 94. Астат

Редкие
рассеянные
элементы



Карналлит



Сильвинит

- *Галит* (каменная соль) NaCl
- *Сильвинит* $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$
- *Карналлит* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Галит

Редкие минералы

- Бромаргирит AgBr
- Иодаргирит AgI
- Лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$
- Диэтзеит $7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 8\text{CaCrO}_4$



Лаутарит



Бромаргирит



Иодаргирит

Хлор, бром, иод: физические свойства

	Cl_2	Br_2	I_2
т. пл., °C	-101,03	-7,2	+113,5*
т. кип., °C	-34,1	+59,8	+184,3*
плотность, г/см ³	1,56 (ж, -35 °C)	3,12 (ж, 20 °C)	4,93 (т)

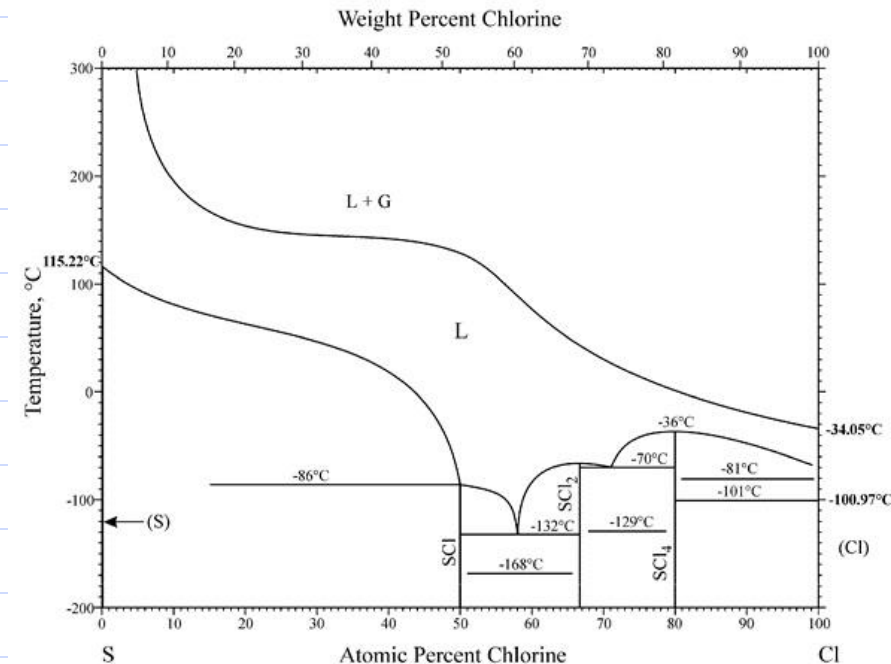
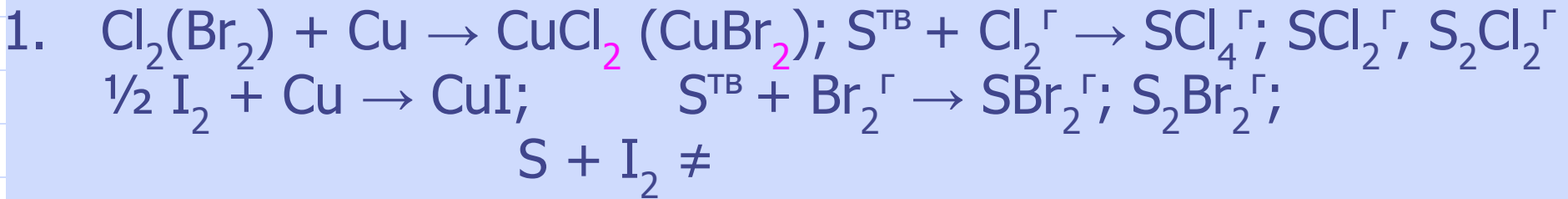
* - Несмотря на высокие величины давления паров иода над твердым иодом, тройная точка имеет координату давления ниже атмосферного. Это означает, что иод **может** быть расплавлен при $P = 1$ атм

Окисл. св-ва убывают



Неметаллич. св-ва убывают

Примеры:



T-х диаграмма S-Cl (см. рис.):
 три соединения: SCl_4 ; SCl_2 , S_2Cl_2

T-х диаграмма системы S-Br:
 Фаза S_2Br_2 – конгр. пл. (-40°C) и
 инконгр. пл. SBr_2 ;

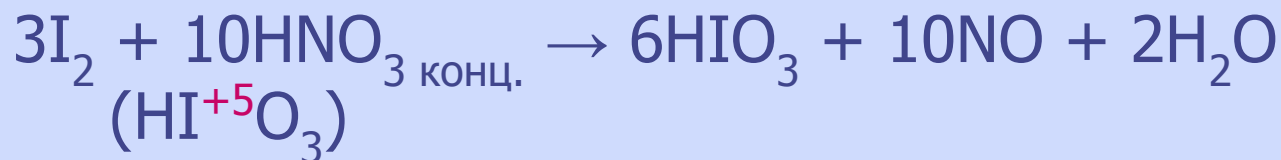
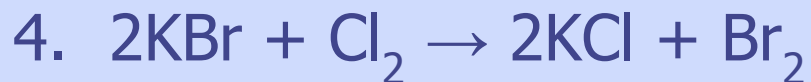
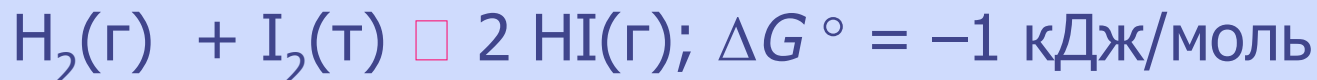
T-х диаграмма S-I – нет
 соединений, диаграмма
 эвтектического типа

Окисл. св-ва убывают



Неметаллич. св-ва убывают

Примеры (продолжение):



3. Взаимодействие с водой

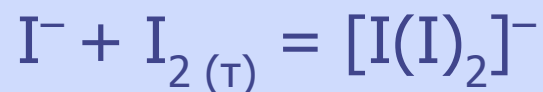
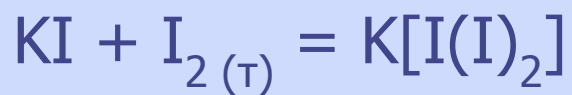
- $\Gamma_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (гидратация)
- $\Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}\Gamma + \text{H}\Gamma\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$ (дисмутация)

	Cl_2	Br_2	I_2
Растворимость в воде, моль/л	$9 \cdot 10^{-2}$	0,5	$1 \cdot 10^{-3}$
Степень превр. в $\text{H}\Gamma$ и $\text{O}\text{H}\Gamma$ (нас.)	0,5	0,05	0,0017

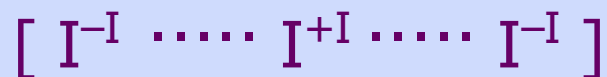


Растворимость галогенов повышается:

В р-ре KI:



диiodоидат(I)-ион



В растворах щелочей

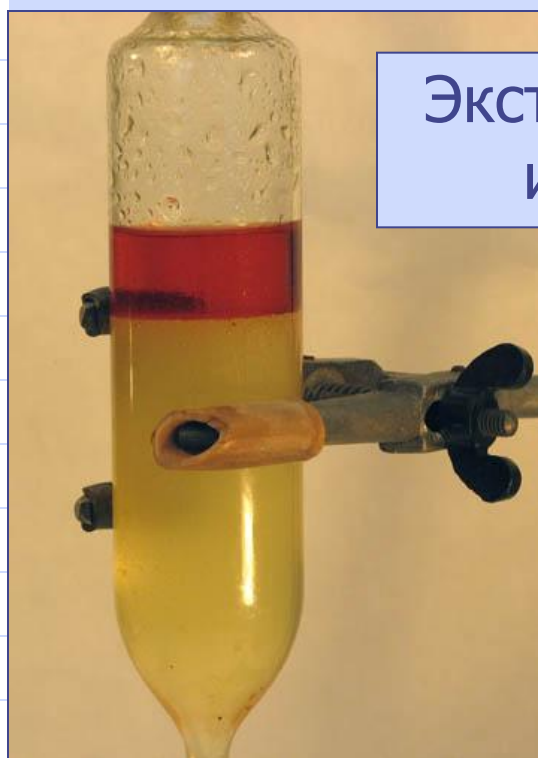


(при нагревании)

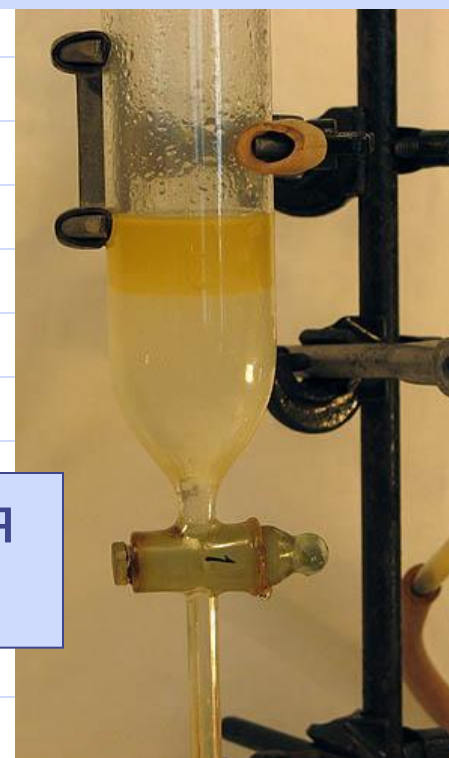


В органических растворителях

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



Экстракция
иода



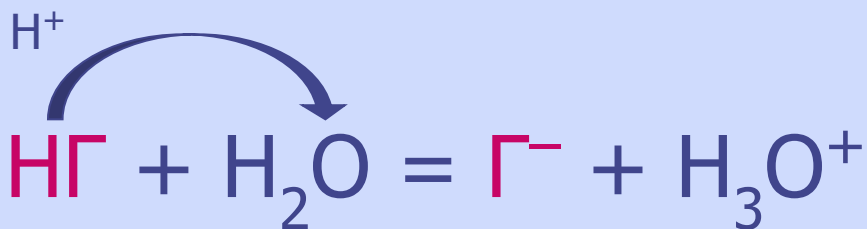
Экстракция
брома

Галогеноводороды HГ

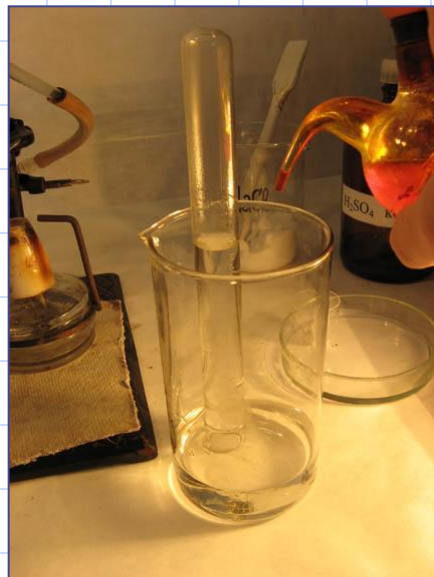
	HCl	HBr	HI
т. пл., °C	-114,0	-86,9	-50,9
т. кип., °C	-85,1	-66,8	-35,4
Р-римность, г/100 г воды	72,0 (20 °C)	198,2 (20 °C)	234 (10 °C)

$\text{HГ}_{(ж)}$ – бесцв., маловязкие неэлектролиты, неактивны, не реагируют с MO , MCO_3 , ЩМ !!!

Водные растворы НГ (Г – Cl, Br, I)



сильная
кислота



Растворение
HCl в воде

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:
- $G_2 + H_2S = S\downarrow + 2HG$

Кислородные кислоты

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

Взаимодействие с водой

В водном растворе HClO , HClO_2 , HBrO и H_5IO_6 – слабые кислоты:

- $\text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{K}} = 2,82 \cdot 10^{-8}$
- $\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{K}} = 1,07 \cdot 10^{-2}$
- $\text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{K}} = 2,06 \cdot 10^{-9}$
- $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_{\text{K}} = 2,82 \cdot 10^{-2}$;

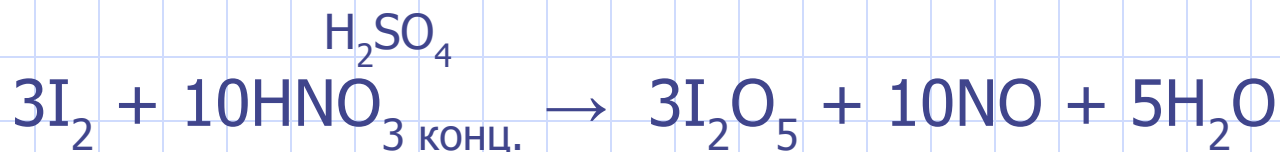
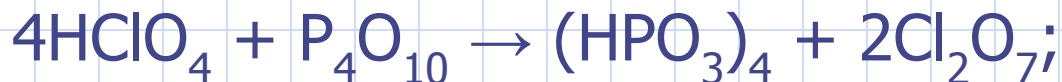
Остальные кислородсодержащие кислоты – сильные:

- $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

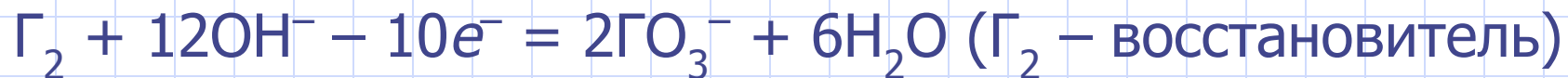
Оксиды галогенов: все, кроме I_2O_5 метастабильны

Ст. ок.	Cl	Br	I
+I	Cl_2O	Br_2O	—
+III	—	Br_2O_3	—
+IV	ClO_2	Br_2O_4	I_2O_4
+V	—	Br_2O_5	I_2O_5
+VI	Cl_2O_6	—	I_2O_6
+VII	Cl_2O_7	—	I_2O_7

Получение и реакции оксидов:



В щелочной среде – дисмутация:



- $\Delta\phi^\circ = \phi^\circ \text{Br}_2 / \text{Br}^- - \phi^\circ \text{BrO}_3^- / \text{Br}_2 = 1,09 - 0,52 = 0,57\text{В}$

- $\Delta\phi^\circ = \phi^\circ \text{I}_2 / \text{I}^- - \phi^\circ \text{IO}_3^- / \text{I}_2 = 0,54 - 0,20 = 0,34\text{В}$

В кислотной среде – конмутация:

- $5\text{NaI} + \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{I}_2 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{I}^- - 2e^- = \text{I}_2$ (I^- – восстановитель)
- $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (IO_3^- – окислитель)
- $\Delta\phi^\circ = \phi^\circ \text{BrO}_3^- / \text{Br}_2 - \phi^\circ \text{Br}_2 / \text{Br}^- = 1,51 - 1,09 = 0,42\text{V}$
- $\Delta\phi^\circ = \phi^\circ \text{IO}_3^- / \text{I}_2 - \phi^\circ \text{I}_2 / \text{I}^- = 1,19 - 0,54 = 0,65\text{V}$