

# 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)  $\text{NaCl}$
- *Сильвинит*  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$
- *Карналлит*  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Галит

# Редкие минералы

- Бромаргирит  $\text{AgBr}$
- Иодаргирит  $\text{AgI}$
- 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 <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)

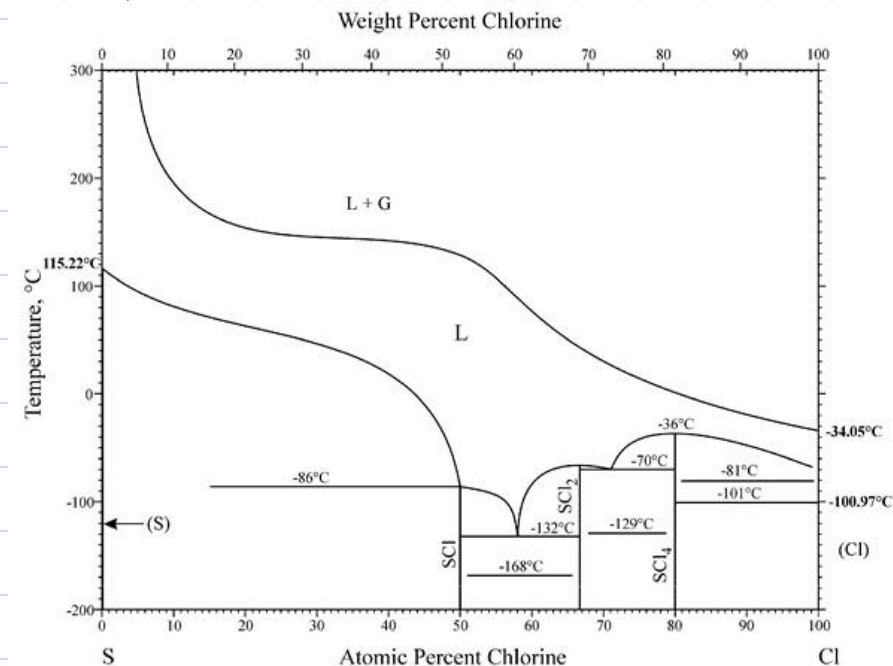
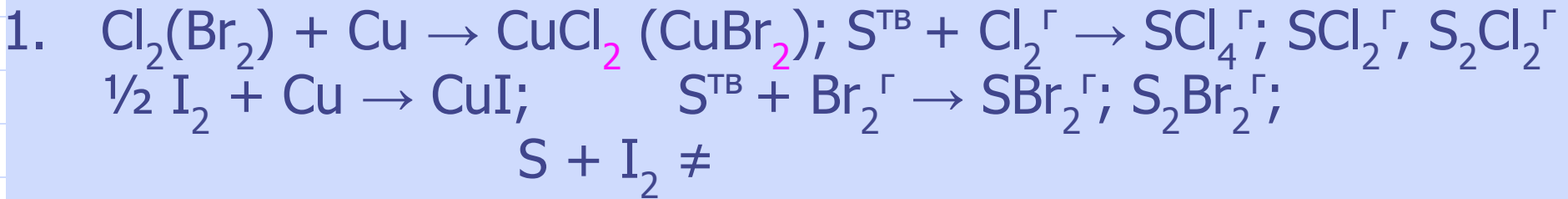
\* - Несмотря на высокие величины давления паров иода над твердым иодом, тройная точка имеет координату давления ниже атмосферного. Это означает, что иод **может** быть расплавлен при  $P = 1$  атм

Окисл. св-ва убывают



Неметаллич. св-ва убывают

Примеры:



T-х диаграмма S-Cl (см. рис.):  
три соединения:  $\text{SCl}_4$ ;  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$

T-х диаграмма системы S-Br:  
Фаза  $\text{S}_2\text{Br}_2$  – конгр. пл. ( $-40^\circ\text{C}$ ) и  
инконгр. пл.  $\text{SBr}_2$ ;

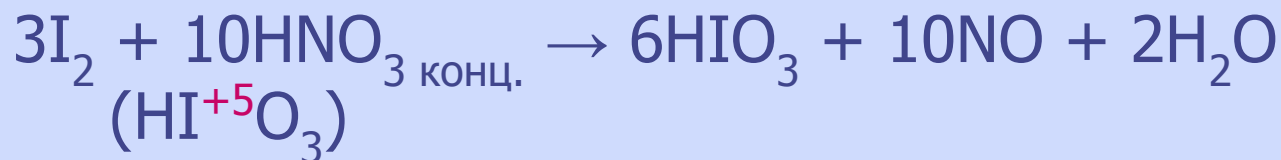
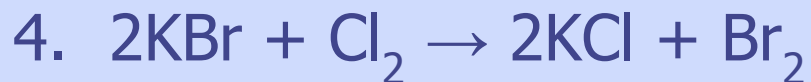
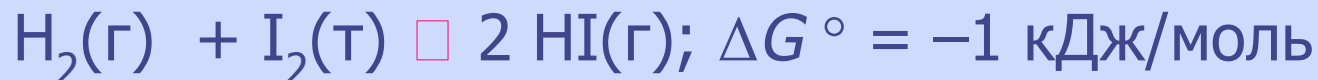
T-х диаграмма S-I – нет  
соединений, диаграмма  
эвтектического типа

Окисл. св-ва убывают



Неметаллич. св-ва убывают

Примеры (продолжение):



### 3. Взаимодействие с водой

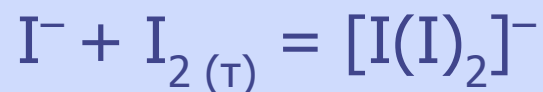
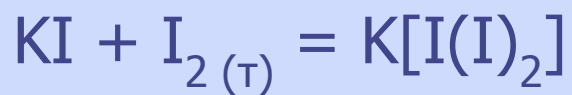
- $\Gamma_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (гидратация)
- $\Gamma_2 \cdot n \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}\Gamma + \text{H}\Gamma\text{O} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$  (дисмутация)

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

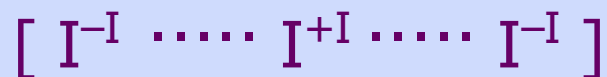


# Растворимость галогенов повышается:

В р-ре KI:



диiodoiodat(I)-ион





# В растворах щелочей

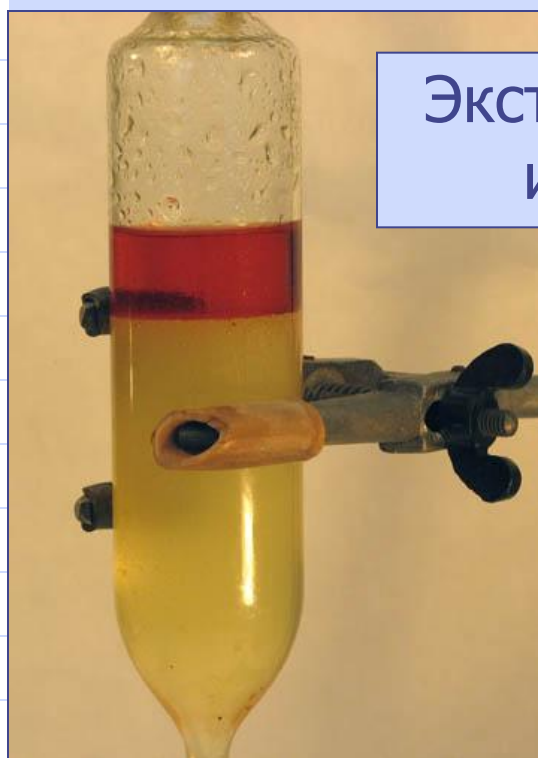


(при нагревании)

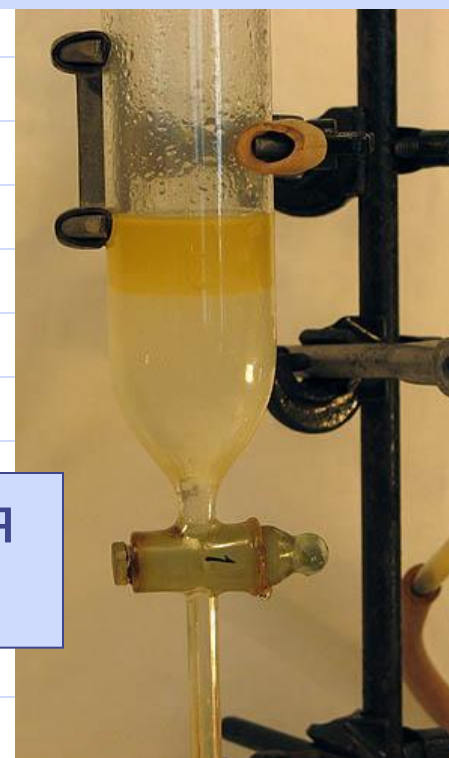


# В органических растворителях

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



Экстракция  
иода



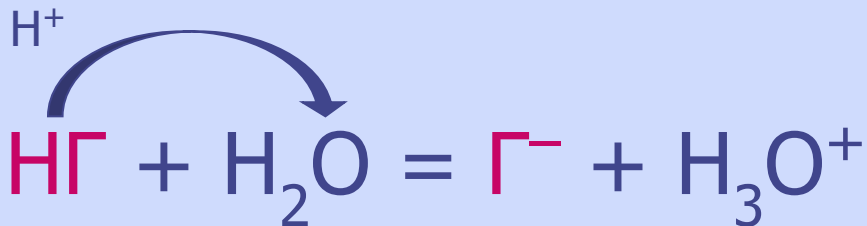
Экстракция  
брома

# Галогеноводороды HГ

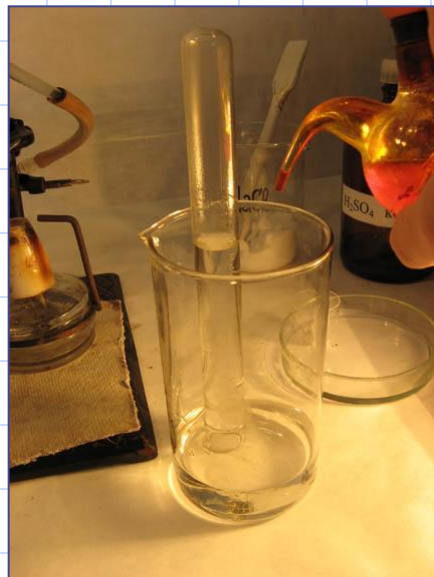
	HCl	HBr	HI
т. пл., °C	-114,0	-86,9	-50,9
т. кип., °C	-85,1	-66,8	-35,4
Р-римость, г/100 г воды	72,0 (20 °C)	198,2 (20 °C)	234 (10 °C)

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

# Водные растворы HГ (Г – Cl, Br, I)



сильная  
кислота



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 <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.



# Взаимодействие с водой

В водном растворе  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HBrO}$  и  $\text{H}_5\text{IO}_6$  – слабые кислоты:

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

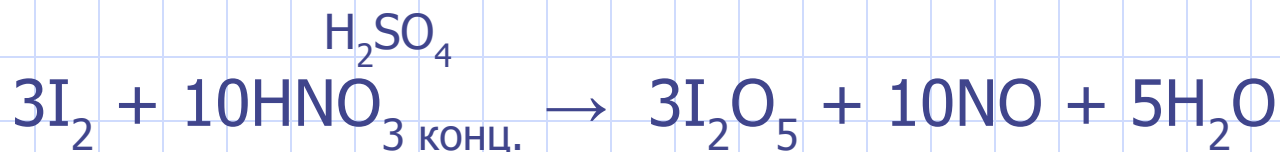
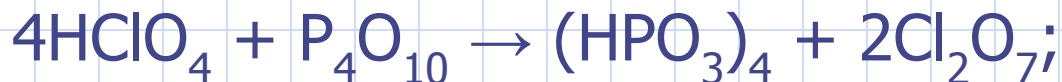
Остальные кислородсодержащие кислоты – сильные:

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

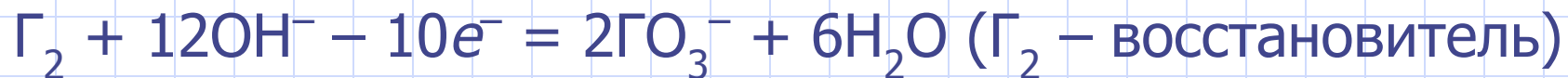
# Оксиды галогенов: все, кроме $I_2O_5$ метастабильны

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:

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