# 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 NaCl·KCl)
- •Карналлит KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O



Галит

## Редкие минералы

- *Бромаргирит* AgBr
- *Иодаргирит* AgI
- Лаутарит Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- Диэтзеит 7Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·8CaCrO<sub>4</sub>



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 °C)	3,12 (ж, 20 °C)	4,93 (T)

<sup>\* -</sup> 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

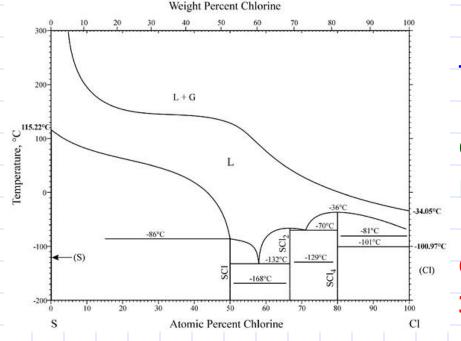
#### Окисл. св-ва убывают

# $\Gamma_2$ : Cl Br I (At)

Неметаллич. св-ва убывают

#### Примеры:

1. 
$$Cl_2(Br_2) + Cu \rightarrow CuCl_2(CuBr_2); S^{TB} + Cl_2^{\Gamma} \rightarrow SCl_4^{\Gamma}; SCl_2^{\Gamma}, S_2Cl_2^{\Gamma}$$
  
 $1/2 I_2 + Cu \rightarrow CuI; S^{TB} + Br_2^{\Gamma} \rightarrow SBr_2^{\Gamma}; S_2Br_2^{\Gamma};$   
 $S + I_2 \neq$ 



T-x диаграмма S-Cl (см. рис.): три соединения:  $SCl_4$ ;  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$  T-x диаграмма системы S-Br: Фаза  $S_2Br_2$  — конгр. пл. (-40°C) и инконгр. пл.  $SBr_2$ ; T-x диаграмма S-I — нет соединений, диаграмма эвтектического типа

Окисл. св-ва убывают

 $\Gamma_2$ : Cl Br I (At)

Неметаллич. св-ва убывают

#### Примеры (продолжение):

- 3.  $H_2(\Gamma) + Cl_2(\Gamma) \square 2 \ HCl(\Gamma); \ \Delta G^{\circ} = -95 \ кДж/моль$   $H_2(\Gamma) + Br_2(\Gamma) \square 2 \ HBr(\Gamma); \ \Delta G^{\circ} = -54 \ кДж/моль$   $H_2(\Gamma) + I_2(T) \square 2 \ HI(\Gamma); \ \Delta G^{\circ} = -1 \ кДж/моль$
- 4.  $2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$   $2KI + Br_2 \rightarrow 2KBr + I_2$   $3I_2 + 10HNO_3$  конц.  $\rightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$   $(HI^{+5}O_3)$

#### 3. Взаимодействие с водой

- $\Gamma_2 + n H_2 O \square \Gamma_2 \cdot n H_2 O$  (гидратация)
- $\Gamma_2$  · n  $H_2$ O  $\square$  HГ + HГО + (n-1)H $_2$ O (дисмутация)

	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	$I_2$
Растворимость в воде, моль/л	9.10-2	0,5	1.10-3
Степень превр. в Hal и OHal (нас.)	0,5	0,05	0,0017

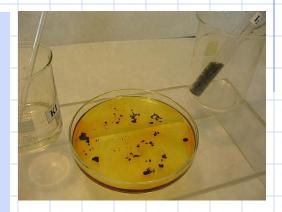
$$Cl_2 + 2H_2O = HCl + HClO (OBP)$$
  
 $Cl_2 + 2e^- = 2 Cl^-$   
 $Cl_2 + 2H_2O - 2e^- = 2H^+ + 2HClO$ 

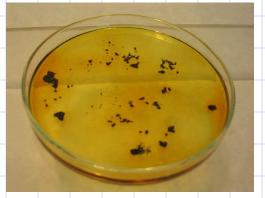
#### Растворимость галогенов повышается:

#### B p-pe KI:

$$KI + I_{2(T)} = K[I(I)_{2}]$$
  
 $I^{-} + I_{2(T)} = [I(I)_{2}]^{-}$ 

дииодоиодат(I)-ион 
$$[I^{-I} \cdots I^{+I} \cdots I^{-I}]$$





#### В растворах щелочей

$$Br_2 + 2KOH = KBr + KBrO + H_2O$$
 (на холоду)

 $Br_2 + 2e^- = 2 Br^ Br_2 + 4OH^- - 2e^- = 2BrO^- + 2H_2O$ 
 $3Br_2 + 6KOH = 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O$ 

(при нагревании)

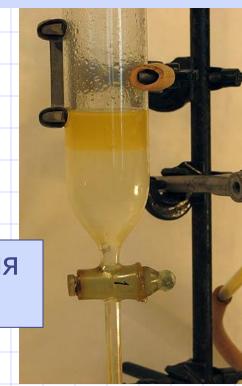
 $Br_2 + 2e^- = 2 Br^ Br_2 + 12OH^- - 10e^- = 2BrO_3^- + 6H_2O$ 

#### В органических растворителях

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



Экстракция брома

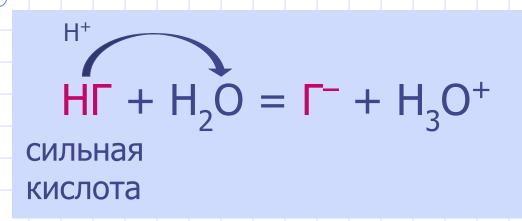


## Галогеноводороды НГ

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

 $H\Gamma_{(ж)}$  — бесцв., маловязкие неэлектролиты, неактивны, не реагируют с МО, МСО $_3$ , ЩМ !!!

### Водные растворы $H\Gamma$ ( $\Gamma$ – Cl, Br, I)











Pастворение HCl в воде

#### восстановит. св-ва растут

#### HCI

#### **HBr**

HΙ

• KCl + 
$$H_2SO_{4 \text{ конц}} = HCl\uparrow + KHSO_4$$
  
 $HCl + H_2SO_{4 \text{ конц}} \neq$ 

• 
$$KBr + H_2SO_{4 KOHL} = HBr \uparrow + KHSO_4$$
  
 $2HBr + H_2SO_{4 KOHL} \square Br_2 + SO_2 \uparrow + 2H_2O_4$ 

• 
$$8\text{KI} + 9\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{KHSO}_4$$
 $2\text{KI} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = \text{I}_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KHSO}_4$ 
 $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  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 HCI

- В промышл. прямым синтезом:
- $H_2 + Cl_2 = 2HCl$
- В лаборатории:
- NaCl +  $H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$  (без нагревания) или
- 2NaCl +  $H_2SO_4 = 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$  (при нагревании)

### Получение HBr и HI

- В лаборатории и в промышл. усл. синтез галогенидов фосфора с последующим их необр. гидролизом:
- $2P + 3\Gamma_2 = 2P\Gamma_3$
- $P\Gamma_3 + 3H_2O = 3H\Gamma\uparrow + H_2(PHO_3)$
- Восст. в водн. среде сероводородом:
- $\Gamma_2 + H_2S = S \downarrow + 2H\Gamma$

## Кислородные кислоты

Ст. ок.	- C1	Br	I
+I	HClO - слабая	HBrO - слабая	I(OH) – амфот.
+III	$HClO_2$ - средн.	_	
+IV	_		
+V	$HClO_3$ – сильн.	НВгО <sub>3</sub> –сильн.	$HIO_3$ – сильн.
+VI			
+VII	HClO <sub>4</sub> -сильн.	HBrO <sub>4</sub> -	HIO <sub>4</sub> - сильн.
		сильн.	$H_5IO_6$ - слаб.

## Взаимодействие с водой

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

• HCIO + H<sub>2</sub>O 
$$\square$$
 CIO<sup>-</sup> + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>;  $K_{K} = 2.82 \cdot 10^{-8}$ 

• 
$$HCIO_2 + H_2O \square CIO_2^- + H_3O^+; K_K = 1,07 \cdot 10^{-2}$$

• HBrO + 
$$H_2O$$
  $\square$  BrO<sup>-</sup> +  $H_3O^+$ ;  $K_K = 2,06 \cdot 10^{-9}$ 

• 
$$H_5IO_6 + H_2O \square H_4IO_6^- + H_3O^+; K_K = 2,82 \cdot 10^{-2};$$

Остальные кислородсодержащие кислоты – сильные:

• 
$$HClO_3 + H_2O = ClO_3^- + H_3O^+$$

• 
$$HClO_4 + H_2O = ClO_4^- + H_3O^+$$

# Оксиды галогенов: все, кроме ${\rm I_2O_5}$ метастабильны

Ст. ок.	Cl	Br	I
+1	Cl <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> O	
+111	_	Br <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
+IV	ClO <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
+V	_	Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$I_2O_5$
+VI	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	_	I <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
+VII	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	_	I <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

#### Получение и реакции оксидов:

$$Cl_{2} + Ag_{2}O \rightarrow Cl_{2}O + 2AgCl$$
 (в неводном растворителе);   
  $3KClO_{3} + 2H_{2}SO_{4} \rightarrow ClO_{2}\uparrow + KClO_{4} + KHSO_{4};$    
  $2KClO_{3} + 3H_{2}C_{2}O_{4} \rightarrow ClO_{2}\uparrow + KHC_{2}O_{4} + CO_{2} + H_{2}O$    
  $4HClO_{4} + P_{4}O_{10} \rightarrow (HPO_{3})_{4} + 2Cl_{2}O_{7};$ 

$$_{2}^{\text{H}_{2}\text{SO}_{4}}$$
  $\rightarrow$   $_{3}^{\text{I}_{2}}\text{O}_{5}$  +  $_{2}^{\text{O}}\text{O}$  +  $_{2}^{\text{O}}\text{O}$ 

### В щелочной среде – дисмутация:

•  $3\Gamma_2 + 6NaOH = 5Na\Gamma + Na\GammaO_3 + 3H_2O$ 

$$\Gamma_2 + 2e^- = 2\Gamma^- (\Gamma_2 - \text{окислитель})$$
 $\Gamma_2 + 12\text{OH}^- - 10e^- = 2\Gamma\text{O}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} (\Gamma_2 - \text{восстановитель})$ 

- $\Delta \phi^{\circ} = \phi^{\circ} Br_2 / Br^- \phi^{\circ} BrO_3^- / Br_2 = 1,09 0,52$ = 0,57B
- $\Delta \phi^{\circ} = \phi^{\circ} I_{2} / I^{-} \phi^{\circ} IO_{3}^{-} / I_{2} = 0.54 0.20 = 0.34B$

## В кислотной среде – конмутация:

- $5Na\Gamma + Na\GammaO_3 + 3H_2SO_4 = 3\Gamma_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$
- $2\Gamma^{-} 2e^{-} = \Gamma_{2} (\Gamma^{-} восстановитель)$
- $2\Gamma O_3^- + 12H^+ + 10e^- = \Gamma_2^- + 6H_2^- O (\Gamma O_3^+ окислитель)$
- $\Delta \phi^{\circ} = \phi^{\circ} BrO_{3}^{-}/Br_{2} \phi^{\circ} Br_{2}/Br^{-} = 1,51 1,09 = 0,42B$
- $\Delta \phi^{\circ} = \phi^{\circ} IO_3^{-}/I_2 \phi^{\circ} I_2/I^{-} = 1,19 0,54 = 0,65B$