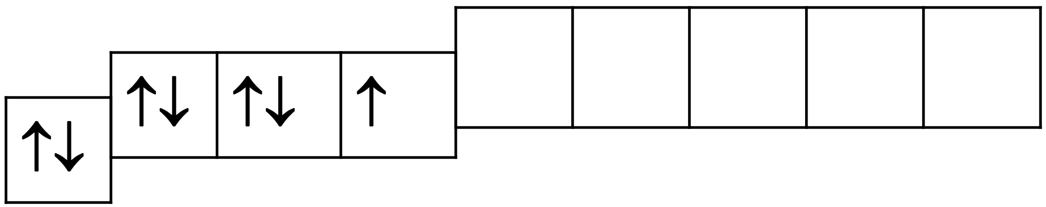
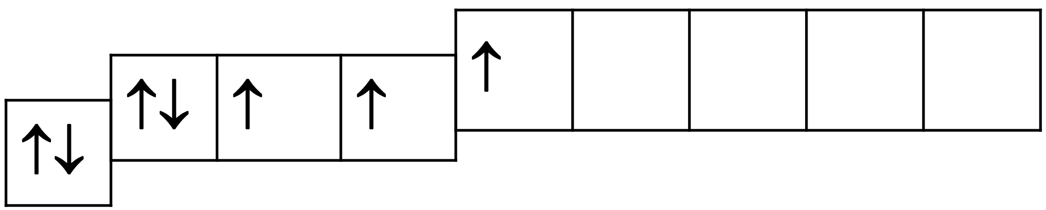

Соединения галоген
в положительных ст.
ГАЛОГЕНЫ - 2

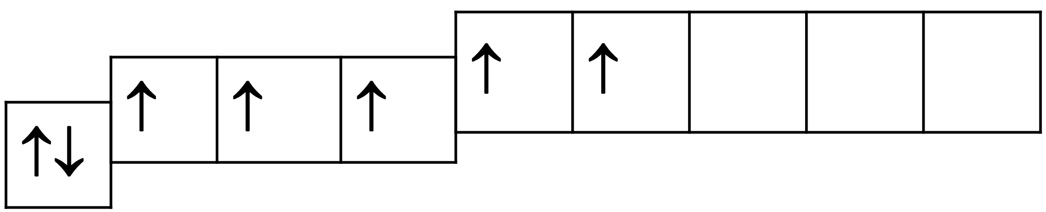
Степени окисления



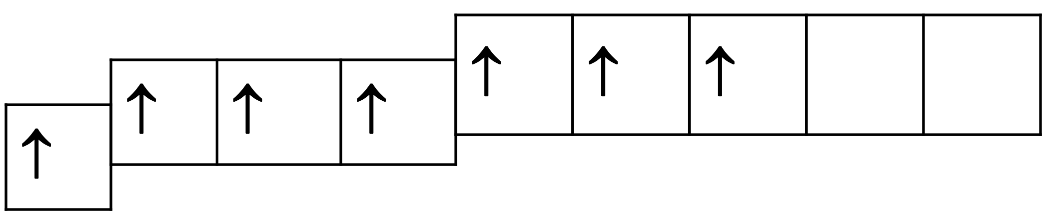
+1, -1



+3



+5



+7

Кислородсодержащие кислоты галогенов

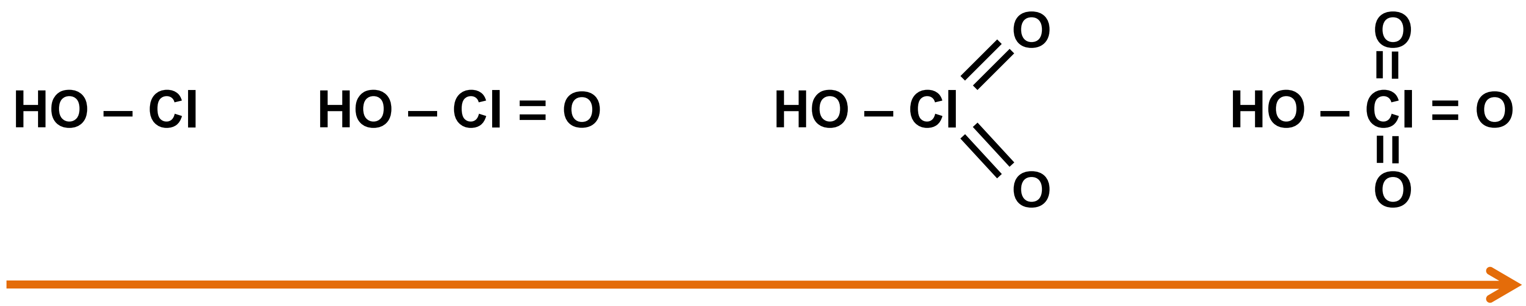
С.О.	Хлор	Бром	Иод
+1	HOCl хлорноватистая (гипохлориты)	HOBr бромноватистая (гипобромиты)	HOI иодноватистая (гипоиодиты)
+3	$HClO_2$ хлористая (хлориты)	($HBrO_2$) бромистая (бромиты)	(HIO_2) иодистая (иодиты)
+5	$HClO_3$ хлорноватая (хлораты)	$HBrO_3$ бромноватая (броматы)	HIO_3 иодноватая (иодаты)
+7	$HClO_4$ хлорная (перхлораты)	$HBrO_4$ бромная (перброматы)	H_5IO_6 (HIO_4) иодная (периодаты)

Тенденции, однако… (зависимость от галогена)

С.О.	Хлор	Бром	Иод
+1	$HOCl$	$HOBr$	HOI
+3	$HClO_2$	$(HBrO_2)$	(HIO_2)
+5	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
+7	$HClO_4$	$HBrO_4$	H_5IO_6 (HIO_4)

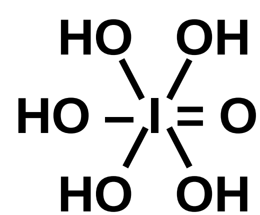
Радиус атома?	0,099	0,114	0,133	(нм)
Электроотрицательность?	2,83	2,74	2,21	(Оллред)
Сила кислот?				
Окислительная способность?				

Тенденции, однако…
(зависимость силы кислот от ст.ок.)



Сила кислот?

$ЭO_n(OH)_m$ n, m - ?



$HClO$ K = $2{,}95\cdot10^{-8}$

$HClO_2$ K = $1{,}1\cdot10^{-2}$

$HClO_3$ K = 10

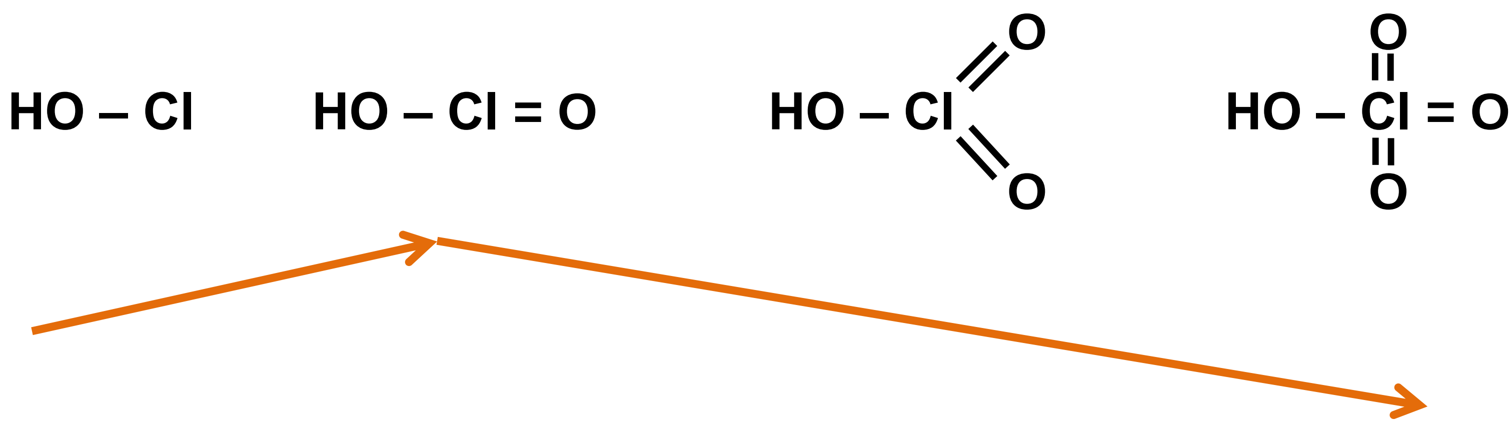
$HClO_4$ K = 10^{10}

H_5IO_6 $K_1 = 3{,}1\cdot10^{-2}$

$K_2 = 7{,}1\cdot10^{-9}$

$K_3 = 2{,}5\cdot10^{-13}$

Тенденции, однако… (зависимость окислительных свойств от ст.ок.)



$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$ $E^o = 1{,}49$ В

$HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2O$ $E^o = 1{,}57$ В

$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$ $E^o = 1{,}45$ В

$ClO_4^- + 8H^+ + 8e = Cl^- + 4H_2O$ $E^o = 1{,}38$ В

НОЭ

- $Э_2 + H_2O \rightleftharpoons HЭ + НОЭ$ **НОЭ** (охлаждение)

  Э = Cl $[Cl_2] = 0{,}1M$, $[HOCl] = 0{,}03M$

  Существуют только в растворах!

- $Э_2 + 2KOH = KЭ + KOЭ + H_2O$

HOCl

– **NaOCl** – средство тети Аси

$NaOCl + CO_2 + H_2O =$

$= NaHCO_3 + HOCl$

$2HOCl = 2HCl + O_2$ ($h\nu$)

- $3HOCl = 2HCl + HClO_3$ (t)
- $2HOCl = H_2O +$ **Cl_2O** (водоотнимающие средства)

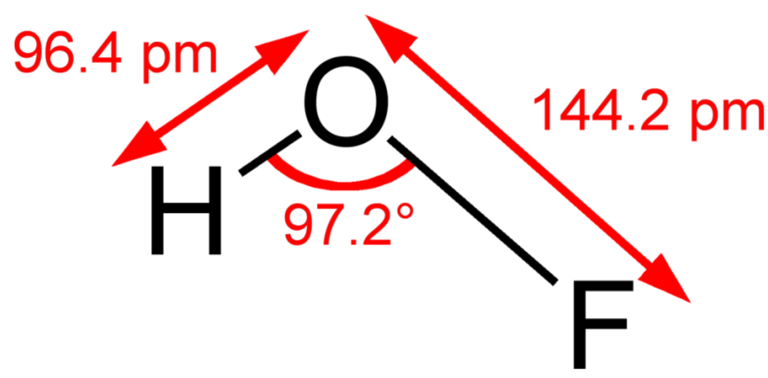
– **$CaOCl_2$** – хлорная известь Ca^{2+} Cl^- ClO^-

$Cl_2 + Ca(OH)_2 =$ **$CaCl(OCl)$** $+ H_2O$

HOF

св-ж. жидкость, «фторноватистая кислота»

- не кислота!
- степени окисления?
- получение: $F_2 + H_2O = HF +$ **HOF** (-40°C)
- $HOF = HF + ½ O_2$
- $HOF + F_2 = OF_2 + HF$
- $HOF + H_2O = H_2O_2 + HF$



$HClO_2$

- $2ClO_2 + 2NaOH = \mathbf{NaClO_2} + NaClO_3 + H_2O$

  Кислота существует только в растворе!

- $4\mathbf{HClO_2} = 2\mathbf{ClO_2} + HClO_3 + HCl + H_2O$

$HЭO_3$

- $3Э_2 + 3H_2O \rightleftarrows 5HЭ + \mathbf{HЭO_3}$
- $3Э_2 + 6KOH = 5KЭ + \mathbf{KЭO_3} + 3H_2O$
- $Э_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2\mathbf{HЭO_3} + 10HCl$

- Э = Cl, Br – существуют только в растворе!
- Э = I **HIO_3** б/ц кристаллы

- $HIO_3 = H_2O + \mathbf{I_2O_5}$ (б/ц кристаллы) (t)

$HClO_3$

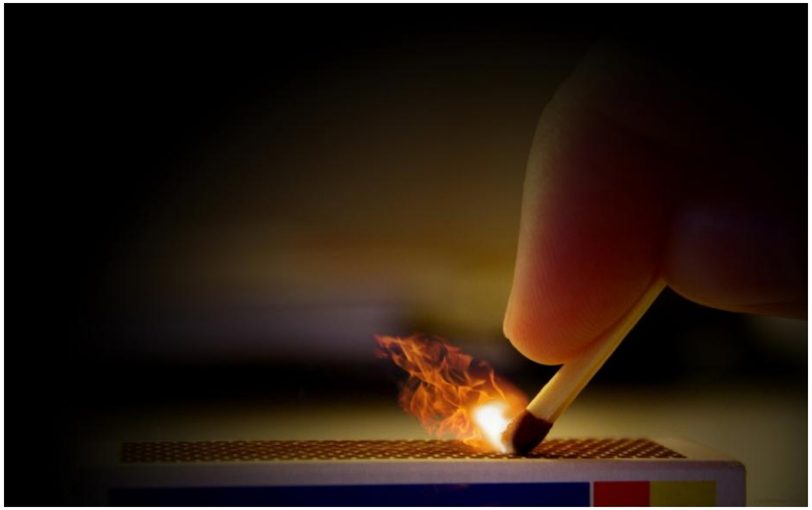
– **$KClO_3$** – бертолетова соль

$4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$ (t)

$KClO_3 = KCl + 3/2\ O_2$ (t, кат.)

$6P + 5KClO_3 = 5KCl + 3P_2O_5$

$3C + 2KClO_3 = 3CO_2 + 2KCl$



http://kinolife.tv/gdefon/filmfotos/full/101906-filmfotos

http://chemistry-chemists.com/N1_2013/U5/Potassium_chlorate-gun_powder-1.jpg

$HЭO_4$

- Анод: $ЭO_3^- + H_2O - 2e = \mathbf{ЭO_4^-} + 2H^+$

- **$HBrO_4$** – существует только в растворах
- $KBrO_3 + F_2 + 2KOH = \mathbf{KBrO_4} + 2KF + H_2O$

- **H_5IO_6** – б/ц кристаллы
- $KIO_3 + 6KOH + Cl_2 = \mathbf{K_5IO_6} + 2KCl + 3H_2O$
- $2H_5IO_6 + 5SO_3$ (олеум) $= 5H_2SO_4 + \mathbf{I_2O_7}$

(оранж.крист.)

$HClO_4$

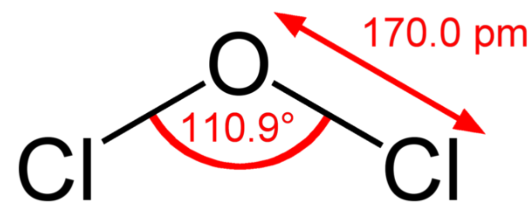
- $HClO_4$ – б/ц дымящая жидкость
- $4KClO_3 = KCl + 3KClO_4$ (t)
- $2HClO_4 + P_2O_5 = Cl_2O_7 + 2HPO_3$
- Перхлорат аммония NH_4ClO_4 – компонент ТРТ

  $6NH_4ClO_4 + 10Al =$

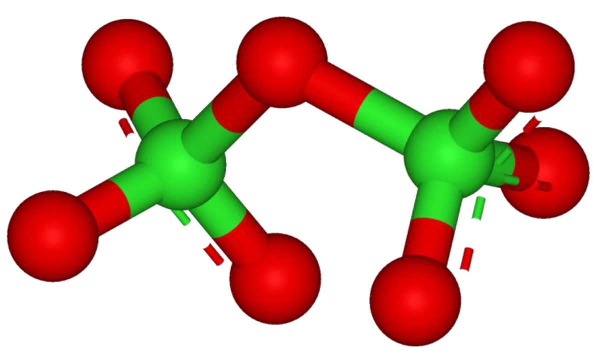
  $3N_2 + 9H_2O + 6HCl + 5Al_2O_3$

Оксиды галогенов

- Cl_2O – желто-коричневый газ с запахом
- $Cl_2O \rightarrow Cl_2 + O_2 + Q$ (t)
- $Cl_2O + H_2O = 2HOCl$
- $Br_2O \rightarrow Br_2 + O_2 + Q$ (-40°)

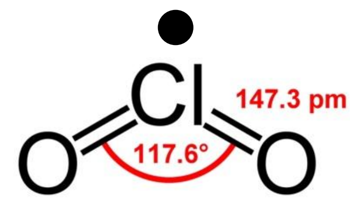


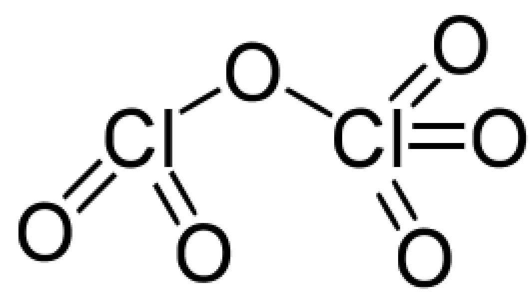
- Cl_2O_7 – б/ц летучая маслянистая жидкость
- $Cl_2O_7 \rightarrow Cl_2 + O_2 + Q$ (t)
- $Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$



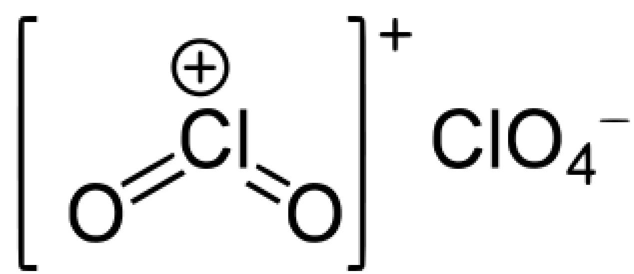
Оксиды галогенов

- **ClO_2** – зеленовато-желтый газ с запахом
- $2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$
- $ClO_2 \rightarrow Cl_2 + O_2$ (t)
- $ClO_2 + O_3 =$ **ClO_3** $+ O_2$
- **ClO_3 (Cl_2O_6)** – т.-кр. дымящаяся жидкость
- $2ClO_3 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$



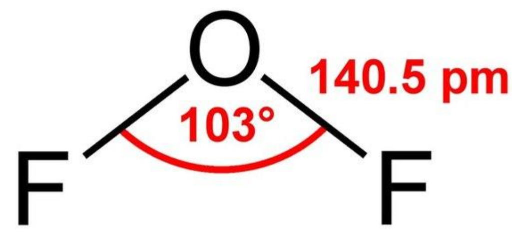


- $BrO_2 \rightarrow Br_2 + O_2$ (-50°)
- $BrO_3 \rightarrow Br_2 + O_2$ (-70°)



Фториды кислорода

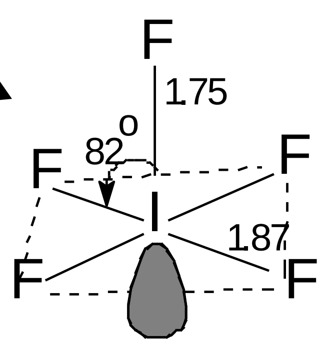
- **OF_2** – бледно-желтый газ с запахом
- $2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + OF_2$
- $OF_2 + H_2O = O_2 + 2HF + Q$

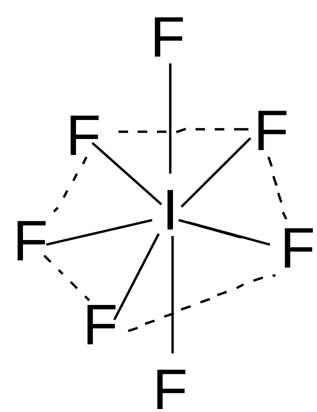


- **O_2F_2** – $T_{кип} = -57^o$
- $O_2 + F_2 \rightleftarrows O_2F_2$ (эл.разряд, ~ -200^o)
- $O_2F_2 = O_2 + F_2$

Интергалогениды

IF тв.	BrF ж.	ClF б/ц г.	ICl кр.ж.	BrCl	IBr
IF_3 тв.	BrF_3 б/ц ж.	ClF_3 св-з.г.	ICl_3 ор.тв.		
IF_5 б/ц ж.	BrF_5 ж.	ClF_5			
IF_7 г.					

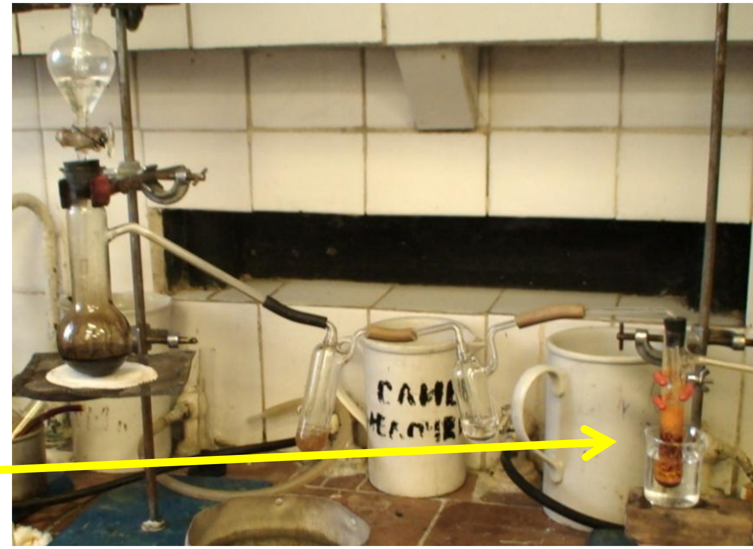




Интергалогениды

Получение:

- Прямой синтез:
  $I_2 + 3Cl_2 = 2ICl_3$



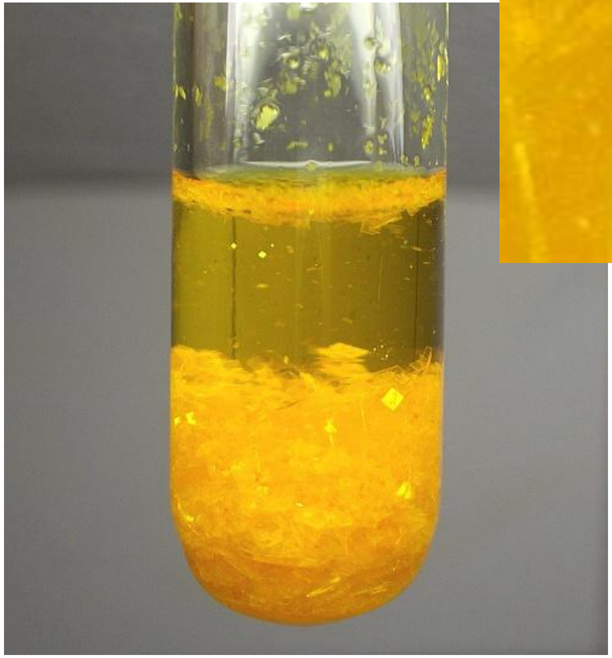
- Действие фтора на фторид: $ClF_3 + F_2 = ClF_5$

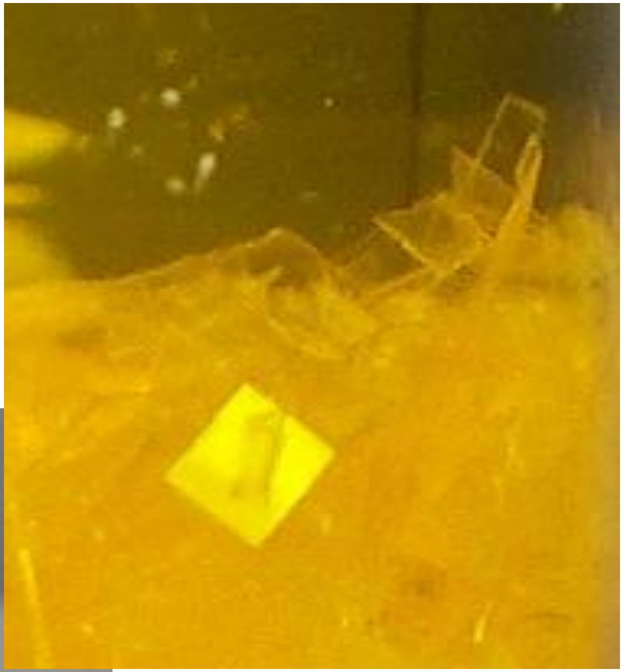
Свойства:

- Диспропорционирование: $3BrF = BrF_3 + Br_2$
- Гидролиз:
  $ClF_5 + 3H_2O = HClO_3 + 5HF$
- Образование комплексов:
  $KI + ICl_3 = K[ICl_4]$

Комплексы

- $RbICl_4$





- $CsICl_4$

	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
агрегатное состояние	газ	газ	газ	газ	крист.	крист.
$T_{пл.}$, °C	-155.6	-33	-	-66	27.2 α 13.9 β	41
$T_{кип.}$, °C	-101.1	20	-	5	97-100	116

	ClF_3	BrF_3	IF_3	ICl_3
$T_{пл.}$, °C	-76.3	8.8	-	101 (16 атм)
$T_{кип.}$, °C	11.8	125.8	-	-

	ClF_5	BrF_5	IF_5	IF_7
$T_{пл.}$,°C	-103	-60.5	9.4	6.5 (т.т.)
$T_{кип.}$, °C	-13.1	41.3	104.5	4.8

Окислительная способность в ряду HClO – HBrO – HIO

- $ЭO^- + H_2O + 2e = Э^- + 2OH^-$

  E^o, В: Cl 0,88 Br 0,76 I 0,49

- $HЭO + H^+ + 2e = Э^- + H_2O$

  E^o, В: Cl 1,49 Br 1,34 I 0,99

Сила кислот в ряду $HClO$ – $HBrO$ – HIO

- $HClO$ $K = 2{,}95 \cdot 10^{-8}$
- $HBrO$ $K = 2{,}2 \cdot 10^{-9}$
- HIO $K = 2{,}3 \cdot 10^{-11}$

$KClO_3$ + сахар