

SZERVETLEN KÉMIA I.

Az s- és p-mező elemeinek kémiája

Rohonczy János
BUDAPEST 1995-2012.

3. Főcsoportbeli elemek – vegyértékhéj: $ns^{1-2}np^{1-6}$

3.1. Hidrogén ($1s^1$)

Oxidációs szám: +1, -1

Sűrűség(ρ): legkisebb ($9,0 \cdot 10^{-5}$ g/cm³) - léghajó

Fajhő: nagy (14,304 J/gK) Párolgáshő: 0,45 kJ/mol Kov. sugár: kicsi (0,32Å)

Név: hidor-gennan (vízképző). Felfedezés: Henry Cavendish (angol)

Izotópok: prócium (H), deutérium D, trícium T

Izotóp:	¹ H	² H ill. D	³ H ill. T
Op:(K)	14	19	21
Fp:(K)	20	24	25

Op./Fp. nagyon alacsonyak, de egymástól eltérőek. Elméleti és gyakorlati jelentőségük miatt a hidrogén nuklidjait – kivételesen - külön névvel is jelölik. Egy proton mellett maximum egy neutron lehet stabil a magban, ezért a hidrogénnek csak két stabil nuklidja van: H és D. A H/D arány 5300/1, ami azt jelenti, hogy a hidrogén kémiai reakcióiban a prócium tulajdonságai dominálnak. A trícium radioaktív, kis energiájú β^- részecskét bocsát ki, $t_{1/2} = 12,4$ év, és ³He-má alakul: ${}^3\text{T} \rightarrow {}^3\text{He} + e^-$

Előfordulás: *Univerzum* 87%-a. Csillagok, Jupiter típusú bolygók, csillagközi gázfelhők.

Föld: kéreg kb. 17 atom% (2. hely): óceánok, kőzet (kristályvíz), kőolaj és földgázban kötött; a legfelsőbb légkörben nagyon kevés, de elemi formában.

Ipari előállítások:



A termék *vízgáz*, melyből a szén-monoxid konverziójával további H₂ nyerhető:



4) Víz elektrolízisével (lúg- vagy sav-oldat), tiszta termék. Palack: piros, 150 bar.

Laboratóriumi előállítás:



3) Na₂SO₄ vizes oldatának elektrolízise, negatív póluson (katód) tiszta H₂ gáz, anódon O₂.

Tisztítás: a H₂ atomosan oldódik a Pd-ban és átdiffundál rajta.

Felhasználás: NH₃ gyártás, katalitikus hidrogénezés - pl. margaringyártás (kat.: Pd, Pt, Raney-Ni, Fe, RhCl(PPh₃)₃ benzolban – homogén kat.), ballontöltés, buborékkamra, fémek előállítása (Mo, W), rakéta, forró láng, metanol, HCl, LiH, LiAlH₄.

Deutérium előállítása: víz elektrolízise során a maradékban feldúsul a D₂O - elektrolizáló kaszkád.

Felhasználása: D-vel jelzett szerves oldószerek NMR vizsgálathoz D₂O, CDCl₃, C₆D₆, stb.

Trícium dúsítása: H/T arány = $10^{18}/1$. A T mennyisége igen csekély a természetes vízben, hosszadalmas elektrolízissel dúsítják a T-tartalmat, majd a $(H/T)_2O$ -t diffúzióval választják szét. T₂ humán nyomjelzés, β sugárzó, nem toxikus (98% tisztát is előállítanak), T₂O (max. 1%, mert bomlik, közben világít). T tárolás: UH₃-ban dúsított formában. NaT, LiAlH₃T kereskedelemben kapható.

T keletkezése: légkörben: $^{14}_7N + ^1_0n \rightarrow ^3_1H + ^{12}_6C$ vagy $^2_1H + ^2_1H \rightarrow ^3_1H + ^1_1H$

reaktorban: $^6_3Li + ^1_0n \rightarrow ^4_2He + ^3_1H$

H₂ allotrópia:

Kétféle H₂ (prócium) molekula: különbség a molekulában lévő két atommag spinjének iránya.

Antiparallel: *para*-H₂ 0K közelében csak ez.

Nem antiparallel: *orto*-H₂ 300K-en: 75% orto-H₂ / 25% para-H₂ (Fermi-Dirac statisztika)

A spinkonverzió lassú folyamat, katalizátorai: Pt, Pd, Fe₂O₃.

Kétféle D₂ allotróp: 0K közelében: 100% orto-D₂, (anti-parallel)

300K: 2/3 orto-D₂ és 1/3 para-D₂ (Bose-Einstein statisztika)

Homolitikus disszociáció: H₂ ↔ 2 H. A rekombináció: exoterm folyamat.

Heterolitikus disszociáció, ionok:

Kationok: H⁺/D⁺/T⁺: proton, deuteron, triton. Ionizációs energia: 13,60 eV = 1311 kJ/mol (nagy), erős elektronakceptor, [(H/D/T)₃]⁺, ónium- és közönséges [(H/D/T)₃O]⁺ oxónium-ion:

Anionok: H⁻/D⁻/T⁻: hidrid, deuterid, tricid. He-hoz hasonlóan elektronpár van bennük.

Ionos vegyületek: NaH, CaH₂, NaBH₄.

Olvadékelektrolízis során a H₂ az anódon fejlődik.

Kémiai reakciók

A H₂ stabilis, a Pd/Pt katalizátor: atomosan oldja, az atomos H nagyon reaktív.

Reakciók:

Halogénnel H₂ + F₂ = 2 HF hidegben, sötétben is robban, indítás: F₂ → 2 F·
 H₂ + Cl₂ = 2 HCl klór-durranógáz (kék fényre robban),
 H₂ + Br₂ = 2 HBr csak melegítésre reagálnak,
 H₂ + I₂ = 2 HI egyensúlyi folyamat. A HI előállítása: lásd PI₃ reakciói.

Oxigénnel: Vigyázz! Néhány tf% H₂ a levegőben már ROBBAN! (*durranógáz próba*)

2H₂ + O₂ = 2 H₂O (gyökös reakció). Indító lépés: H₂ → 2H·
 $\Delta H = 255$ kJ/mol, tehát nagy energia kell, pl. szikra, láng.

A láncreakció: ·H + O₂ = ·OH + ·O

Lánczárás: ·H + ·OH = H₂O

·OH + H₂ = H₂O + ·H

·H + ·H = H₂

·O + H₂ = ·OH + ·H,

2 ·OH = H₂O₂

A H₂O₂ jéggel lehűtve kimutatható: TiO²⁺ + H₂O₂ = H₂O + TiO₂²⁺ (élénk sárga)

Kénnel: H₂ + x S = H₂S_x (kb.600°C, magasabb hőfokon az S_x kötés felszakad)

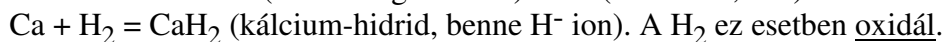
Nitrogénnel: 3 H₂ + N₂ = 2 NH₃ (Haber-Bosch szintézis) exoterm, egyensúlyi folyamat:

Le Chatelier-Braun elv:

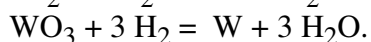
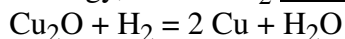
1. exoterm - a magas hőmérséklet nem kedvez az NH₃ képződésének,
2. mólszámcsökkenés - a nagy nyomás kedvezően hat.

Ma az iparban az NH₃ gyártás 300-550°C-on, 60-180 Bar nyomáson folyik. Kb. 15 tf % ammónia képződéséhez vezet az egyensúly. Fe hidrogénátvivő katalizátor: gyorsabb reakció.

Reakció fémekkel: Ha a fém EN(elektronegativitása) kicsi (alkálifém, stb.) a hidrid sószerű:



Ha a fém EN-a nagy, akkor a H₂ redukál:



3.1.1. Hidrogén vegyületei, hidridek

a) Kovalens hidridek: (p-mező, 14-17 oszlop). A 14. oszlop hidridjei nem mutatnak savas/ /bázisos karaktert, a 15. oszlopban lévők Lewis-bázisok, a 16.oszlop hidridjei gyenge savak/ /bázisok, a 17. oszlop hidridjei savak. A kötéserősség mindegyik oszlopban lefelé csökken, tehát a termikus stabilitás lefele csökken, a sáverősség és a disszociációs hajlam lefele nő, a bázicitás pedig lefele csökken.

A kovalens hidridek összetétele, elnevezése és a központi atom vegyértékheja

14.oszlop – s ² p ²	15. oszlop – s ² p ³	16. oszlop – s ² p ⁴	17. oszlop – s ² p ⁵ osz.
metán – CH ₄	ammónia – NH ₃	víz – H ₂ O	hidrogén-fluorid – HF
szilán – SiH ₄	foszfin – PH ₃	kénhidrogén – H ₂ S	hidrogén-klorid – HCl
germán – GeH ₄	arzin – AsH ₃	szelénhidrogén – H ₂ Se	hidrogén-bromid – HBr
sztannán – SnH ₄	stibin – SbH ₃	tellurhidrogén – H ₂ Te	hidrogén-jodid – HI

Autoprotolízis:



b) Polimer hidridek: B_mH_n (m~25), C_mH_n (m>40), Si_mH_{2m+2}(m≤8), Ge_mH_{2m+2}(m≤5), BeH₂ (polimer)

c) Ionrácós hidridek: a fém EN-a kicsi, pl. LiH (NaCl-rácúsú), NaH, KH, RbH, CsH, CaH₂, SrH₂, BaH₂, UH₃. Olvadékelektrolízis során a H₂ az anódon(+) fejlődik.

d) Fémes (intersticiális) (d- és f-mező elemeivel). A hidrogén a fématomok közötti rácsközi pozícióban atomosan helyezkedik el. Az intersticiális hidridek: nem teljesen sztöchiometrikusak:

3.oszlop: ScH₂ / YH₂ / LaH₂

4.oszlop: TiH₂ / ZrH₂ / HfH₂

5.oszlop: VH₂ / VH / NbH / NbH₂ / TaH

6.oszlop: CrH 10.oszlop: (NiH) / PdH_x (x<1)

11.oszlop: CuH

12.oszlop: ZnH₂

Ritkaföldfém: CeH₂ / PrH₂

Aktinidák: ThH₂ / UH₂ / NpH₂

e) Komplex hidridek: LiBH₄ / LiAlH₄ / NaBH₄ / Al(BH₄)₃



(utóbbi a legnagyobb koordinációs számú komplex ion).

3.2. Halogének: F, Cl, Br, I, At – vegyértékháj: ns^2np^5

Elektronháj: F – $[\text{He}]2s^22p^5$, Cl – $[\text{Ne}]3s^23p^5$, Br – $[\text{Ar}]4s^24p^5$, I – $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$,
At – $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$

Halogén	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Atomsugár (Å)	Kovalens sugár (Å)	EN
F	2	7					0.57	0.72	3.98
Cl	2	8	7				0.97	0.99	3.16
Br	2	8	18	7			1.12	1.14	2.96
I	2	8	18	18	7		1.32	1.33	2.66
At	2	8	18	32	18	7	1.43	1.45	2.2

Kovalens X_2 molekulák fizikai-kémiai jellemzői, felfedezésük és elnevezésük

X_2	Op(°C)	Fp(°C)	Halmazállapot	1. ionizációs en. (eV)	Oxidációs szám
F_2	-220	-188	Gáz	17.4	-1
Cl_2	-101	-35	Gáz	13.0	$\pm 1,3,5,7$
Br_2	-7	59	Folyadék	11.8	$\pm 1,5$
I_2	114	184	Szilárd	10.5	$\pm 1,5,7$
At	302	337	Szilárd/fém	9.5	$\pm 1,3,5,7$

X_2	Évszám	Felfedező	Elnevezés
F_2	1886	Moissan	Fluoros
Cl_2	1774	Scheele	Khloros
Br_2	1826	Balard	Bromos
I_2	1804	Courtois	Iodes
At	1940	Corson, MacKenzie, Segre	Astatos

Fontos stabilis nuklidok: ^{19}F , $^{35/37}\text{Cl}$, $^{79/81}\text{Br}$, ^{127}I , ^{206}At ($t_{1/2}=30$ min)

Instabil izotópok a F-At sorban: 1/2/2/8/14/24 db, radioaktív nyomjelzés; kereskedelmi termékek

IUPAC nevezéktan

Na^+Cl^- - nátrium-klorid, H-Cl - hidrogén-klorid, NaClO_3 - nátrium-[trioxo-klorát]

KClO_4 - kálium-[tetraoxo-klorát], $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - [hexaakva-alumínium(III)]-triklorid

Általános jellemzés

Fluor. Gyakoriság: 13. a földkéregben, óceánban 1,2 ppm.

Előfordulás: fluorit CaF_2 , kriolit Na_3AlF_6 , fluor-apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, topáz $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$

Élettani hatás: 2-3 ppm F_2 , kb.150 mg NaF mérgező, < 1ppm nem ártalmas (fogkrém-adalék)

Klór. Gyakoriság: 20. elem, NaCl tengervízben 3,5%.

Előfordulás: kősóbánya.

Történet/felfedezés: NaCl - rómaiak, HCl/HNO₃ királyvíz - alkimisták, cc. HCl - Glauber 1648, Cl₂ – Scheele.

Bróm. Gyakoriság: 46. elem, óceánban Cl/Br=300/1.

Előfordulás: AgBr bromirit (Mexico).

Történet/felfedezés: bíbor(csiga): 6,6-dibróm-indigó – biblia, Montpellier-i ásványvíz, $\text{MgBr}_2 + \text{Cl}$ -os víz (1826, Balard).

Jód. Gyakoriság: 60. elem, ásványi sós víz (olajkút helyett): USA, Japán (100 ppm is!).

Előfordulás: lantarit $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (Chile)

Történet/felfedezés: tengeri moszat hamuja + cc. kénsav ibolya gőz (1811, Courtois)

Asztácium. Radioaktív, természetben nincs kinyerhető mennyiségben (kéregben max 44 mg), gyorsan feleződik. Eá: $^{209}\text{Bi} + ^4\text{He} \rightarrow ^{211}\text{At} + 2 ^1\text{n}$, $t_{1/2}=7,2$ óra

Előállítás, felhasználás

Fluor. Elektrolízis: KF:HF = 2:3 (acél katód, szén anód, 72°C, 10 A-6000 A, 8-12 V).

Világ termelés >10.000 t/év. Kapható: F₂ palackban, veszélyes! Célszerűbb a ClF₃ (fp: 12°C), alkalmazása. Szín: halvány zöldessárga gáz.

Fluor kémiai előállítására egyetlen eljárás ismert, mely ugyan gyakorlati célokra alkalmatlan de elméleti szempontból figyelemre méltó (mivel a fluor a legnagyobb elektronegativitású elem):



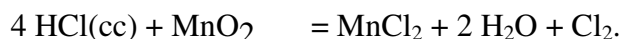
A reakció mechanizmusát meghatározza, hogy az erősebb Lewis-sav (SbF_5) kiszorítja a komplexből (K_2MnF_6) a gyengébb Lewis-savat (MnF_4), mely instabilis és gyorsan bomlik: $\text{MnF}_4 = \text{MnF}_3 + \frac{1}{2} \text{F}_2$.

Fluor felhasználása: UF₆ gyártására a teljes fluortermelés 70-80%-a. Egyéb fontos termékek:

SF₆, ClF₃, BrF₃, IF₅, WF₆, ReF₆. Szervetlen és szerves anyagok fluorozása nem F₂-al, hanem fluoridokkal (pl. SbF₅, CoF₃ stb) történik!

Klór. Ipari előállítás: NaCl-oldat elektrolízise. A katódon H₂, az anódon Cl₂ fejlődik, az oldatban NaOH marad. Az anódteret elválasztják a NaOH-oldattól, ill. a katódtértől. (azbeszt diafragma, Hg katód, Nafion-membrán), a termelés >35 millió tonna Cl₂/év. Acél palackban kapható. Szín: sárgászöld gáz.

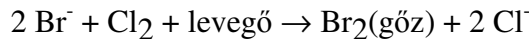
Laboratóriumi előállítás (a HCl oxidálása korábban ipari előállítás is volt):



Klór felhasználása: 70%-ban klórozott szénhidrogén előállítása (pl. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (etilén-diklorid); 20%-ban fehérítés, fertőtlenítés (pl. papír, textil, uszoda, ivóvíz); 10%-ban szervetlen vegyületek előállítása (pl. HCl, Cl₂O, HOCl, NaClO₃, AlCl₃,

SiCl₄, SnCl₄, PCl₃, PCl₅, POCl₃, AsCl₃, SbCl₃, SbCl₅, S₂Cl₂, SCl₂, SOCl₂, ClF₃, ICl, ICl₃, TiCl₄, MoCl₅, FeCl₃, ZnCl₂, Hg₂Cl₂, HgCl₂)

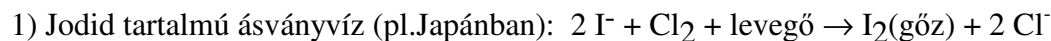
Bróm. *Ipari előállítás:* tengervíz/Br⁻-tartalmú ásványvíz:



(a klórozás ~3.5 pH mellett folyik, egyidejű levegő buborékolatással, majd a bróm kondenzálásával.) Termelés: 300 ezer t/év. A bróm szobahőmérsékleten sötétbarna folyadék.

Bróm felhasználása: gyógyszeripar: CH₃Br gombaölő; CH₂BrCH₂Br (korábban benzin adalék), C₃H₅Br₂Cl stb. tűzálló anyagok; AgBr fotoipar; festékipar; HBr, KBr, KBrO₃.

Jód. *Ipari előállítás* függvénye a kiindulásul szolgáló alapanyagoknak:

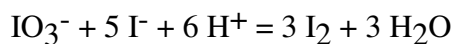


2) Jodid tartalmú természetes vizek, vagy ipari oldat: $\text{I}^- + \text{AgNO}_3 = \text{AgI} + \text{NO}_3^-$, további feldolgozás: $2\text{AgI} + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{FeI}_2$, $\text{FeI}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{I}_2$ (Az Ag oldással újrahasznosítható: $\text{Ag} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)

3) a 2) származású nyersanyagok újabb feldolgozása: $3 \text{I}^- + \text{Cl}_2 = 2 \text{Cl}^- + \text{I}_3^-$, majd a trijodid (I₃⁻)-tartalmat ioncserélőn megkötik és NaOH-oldattal eluálják (kioldják).

Az ioncserélő oszlopot NaCl-oldattal regenerálják.

4) Chilei salétrom szennyezőjéből (a jodid-tartalom NaIO₃ formájában van):



A jód szilárd fázisú fekete, enyhén fémes fényű elem. Légköri nyomáson ibolyaszínű gőz formájában szublimál.

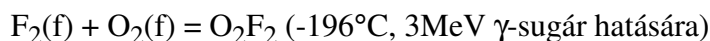
Jód felhasználása: 11 ezer t/év, a következő célokra:

50% szerves jódvegyületek, 35% gumiiipari katalizátor, festék, pigment, tinktura, fotonegatív, 15% I₂, KI, speciális: K₂HgI₄ (Nessler-reagens, NH₃ kimutatása), Mayer-reagens (alkaloida kimutatása), Cu₂HgI₄ termokolor festék, Ag₂HgI₄ (a legjobb ionos vezető 20°C-on).

Általános reaktivitás

A halogének a legerősebb oxidáló hatású elemek, az élő szervezetet roncsolják, mérgezőek.

Fluor: legraktívabb elem: majdnem mindennel reagál; kivétel: He, Ne, Ar.



Passziválódó fémek (tömör fluoridréteggépződés a felületen): Al, Fe, Ni, Cu, Mg

Fémek finom eloszlásban: $\text{Ag} + \text{F}_2 = \text{AgF}_2$ (heves égés, F₂ disszociációs energiája kicsi)

A F₂ nagy reaktivitása termodinamikai és kinetikai paraméterek alapján egyaránt várható.

Az oxidációs szám vegyületekben: -1.

Nemes gázzal is reagál: $\text{F}_2 + \text{Xe} = \text{XeF}_2$, továbbá XeF₄, XeF₆.

Extra erős oxidálószer: legnagyobb oxidációs számú vegyületek szintetizálhatók: IF₇, PtF₆, PuF₆, BiF₅, TbF₄, CmF₇, KAgF₄, AgF₂

F-hidas szerkezetű anyagok: $[\text{As}_2\text{F}_{11}]^-$ - (2-es koordináció), MgF_2 , MnF_2 - (3-as koord.), CaF_2 , SrF_2 , PbF_2 - (4-es koord.) NaF , CsF - (6-os koord.)

Kivételes atomszerkezet: kis atomtörzs, csekély polarizálhatóság, nincs alacsony fekvésű üres d-pálya.

Klór, bróm, jód: A reaktivitás csökken: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, amit jól illusztrálnak az alábbi reakciók: $\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{COCl}_2$ (foszgén), $\text{Cl}_2 + 2 \text{NO} = 2 \text{NOCl}$ (nitrozil-klorid), $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$ (szulfuril-klorid). Viszont $\text{Br}_2 / \text{I}_2 + \text{CO} / \text{NO} / \text{SO}_2 \rightarrow$ nincs reakció.

Koordinatív telítettség alakulását meghatározza az ionizációs potenciál és a ligandum méretének növekedése: $\text{Re} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ReCl}_6$, $\text{Re} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{ReBr}_5$, $\text{Re} + \text{I}_2 \rightarrow \text{ReI}_4$

X_2 oldódása: jó oldószer: EtOH , Et_2O , CS_2 benzol, EtBr , CHCl_3 , hexán, stb.

A szolvólízist gyakran kíséri az oldószer halogénezése.

Hidrolízis: $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{F}^-$, emellett képződik : O_3 , H_2O_2 , HOF stb.

$E^0(\text{F}_2/\text{F}^-) = +2,866 \text{ V}$ és $E^0(1/2 \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,229 \text{ V}$

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$, savas/semleges közegben. A Br_2 és I_2 hasonlóan reagál.

$\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- = \text{OCl}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, lúgos közegben. A Br_2 és I_2 hasonlóan reagál.

Melegen: $3 \text{OCl}^- = \text{ClO}_3^- + 2 \text{Cl}^-$ (diszproporció)

Gázhidrátok - klatrátok: jeges vízben $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a vízmolekulák alkotta üregekben helyezkednek el az X_2 molekulák (sárga kristály).

I_2 apoláros szerves oldószerben (CCl_4) lila színű, aromás oldószerben (benzol) vörösbarna, I_2 alkoholban vagy éterben barna színű.

I_2 vízben rosszul oldódik, de I^- jelenlétében: $\text{I}_2 + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_3^-$ trijodidion képződik (*jód-tinktúra*). $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Br}_2$ (kristályos).

3.2.1. Hidrogén-halogenidek

HX vízmentesen molekula. Vízben disszociálnak, savas kémhatásúak.

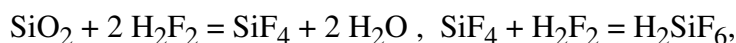
Előállítás, felhasználás

H_2F_2

Előállítás (40.000 t/év) kénsavas feltárás, az eljárás függ a nyersanytól:

a) fluorit: $\text{CaF}_2 + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{F}_2$ (200°C)

Nemkívánatos szennyező a SiO_2 , mely jelentős mennyiségű H_2F_2 köt meg:



b) fluor-apatit: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{cc. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{F}_2$

(az eljárás egyúttal a foszfátműtrágyagyártás célját is szolgálja).

Felhasználás. Cl-F-szénhidrogének gyártása: Freon(CCl_2F_2), CCl_3F ; Teflon(műanyag);

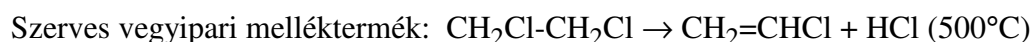
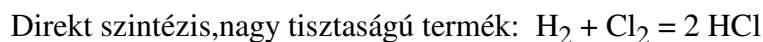
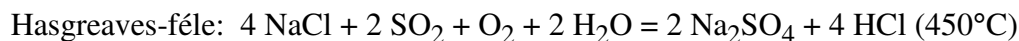
Na_3AlF_6 (kriolit)-gyártás; egyéb fontos fluortermékek: UF_4 , UF_6 , NaF , SnF_2 , HBF_4 , H_2SiF_6 .

Élettani hatás: HF: vízelvonás, $\text{Ca}^{2+}/\text{K}^+$ egyensúly borul (CaF_2 miatt).

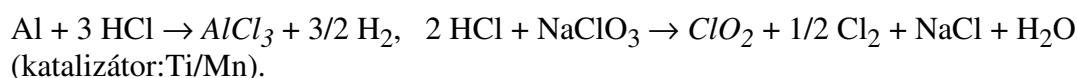
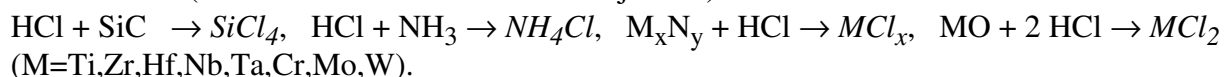
Bőrmarás esetén: 15 perc vizes mosás, MgSO_4 pép, Ca-glukonát injektálás bőr alá.

HCl

Előállítás (5 millió t/év) módjai:

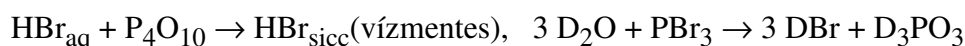
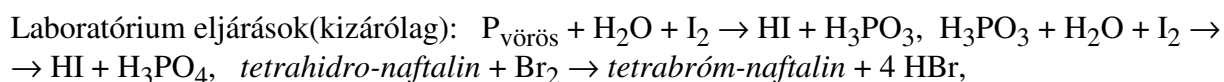
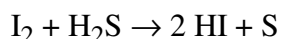
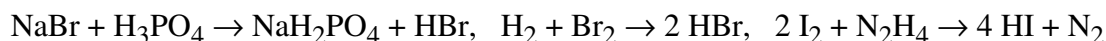


Felhasználás (a termékek *dőlt betűkkel* vannak jelölve):



HCl vizes oldatának felhasználása: általános sav, rozsdamaró, PVC-gyártás, zselatin kicsapása, petróleum kéntelenítése...

HBr / HI: *Előállítás:* az ipari és a laboratóriumi eljárások hasonlóak, a technikai szempontokat, különbségeket a gyártás volumene határozza meg.



Felhasználás: HBr - szervetlen bromidok, alkil-bromidok, HBr kis/nagy palackban kapható.

HI: - laboratóriumi felhasználás palackból.

HX fiz./kém. tulajdonságok

(HF)_x színtelen, kis viszkozitású folyadék. Fp: 19.5°C, kétdimenziós H-híd szerkezetű.

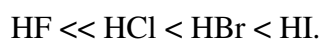
HCl (Fp: -84°C), HBr (Fp: -67°C), HI(Fp: -35°C).Színtelen gázok.

Vízzel azeotróp elegyeket alkotnak. Híg oldatból víz, töményből HX párolog inkább.

Az azeotróp elegy változatlan összetételben párolog

HX/H ₂ O azeotropok	HF	HCl	HBr	HI
Forráspont (°C)	112	109	124	127
Konc. (g HX/100 g oldat)	38	20	48	57
Sűrűség (g/cm ³)	1.14	1.1	1.5	1.7

Vízben disszociálnak, melynek mértéke, valamint a saverősség az alábbiak szerint alakul:



(HF)_x autoprotolízise: $3 \text{ HF} \leftrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$ (HF₂⁻ az alkáli-/alkáliföldfém-fluoridokat oldja)

Sav-bázis titrálás: $\text{BrF}_3 + \text{HF} \leftrightarrow \text{BrF}_2^+ + \text{HF}_2^-$, $\text{SbF}_5 + \text{H}_2\text{F}_2 \leftrightarrow \text{SbF}_6^- + \text{H}_2\text{F}^+ \rightarrow \text{BrF}_2^+ \cdot \text{SbF}_6^-$

3.2.2. Interhalogének

Az interhalogének a halogének egymással alkotott biner vegyületei. Négyféle alapvető típusuk ismert: **neutrális molekulák, kationok, anionok, kovalens szerves interhalogén származékok**

Neutrális molekulák

Stabilis termékek, összetételük: $\text{XY}, \text{XY}_3, \text{XY}_5, \text{XY}_7$ (X a nagyobb rendszámú központi atom).

XY₇

IF₇ előállítása: $\text{I}_2(\text{g}) + 7 \text{ F}_2 \rightarrow 2 \text{ IF}_7(300 \text{ }^\circ\text{C})$, $\text{PdI}_2 + 8 \text{ F}_2 \rightarrow \text{PdF}_2 + 2 \text{ IF}_7$ (PdI₂ nem nedvszívó). Szerkezet: közelítőleg pentagonális bipiramis AX₇ (lásd 1. fejezet, VSEPR)

Tulajdonságok. IF₇ erős fluórozó szer (4.8°C-on szublimál): $2 \text{ IF}_7 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{ IOF}_5 + \text{SiF}_4$

XY₅

Halogén-pentafluor	ClF ₅	BrF ₅	IF ₅
Op. (°C)	-103	-60	+9
Fp. (°C)	-13	+4	+105

Előállítás: $\text{KBr} + 3 \text{ F}_2 \rightarrow \text{KF}_{(\text{sz})} + \text{BrF}_5(25 \text{ }^\circ\text{C})$

IF₅, 20 °C-on: 4:1 arányú ¹⁹F NMR jel: szerkezete tetragonális piramis AX₅E,

115 °C-n: gyors pozíciócsere, **Berry-féle pszeudo-rotáció** : 1 ¹⁹F NMR-jel.

Tulajdonságok: $\text{ClF}_5 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{FClO}_2 + 4 \text{ HF}$, $\text{ClF}_5 + \text{AsF}_5 \rightarrow [\text{ClF}_4^+][\text{AsF}_6^-]$,

$\text{BrF}_5 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{HBrO}_3 + 5 \text{ HF}$ (robban!)

IF₅ gyengén vezet: $2 \text{ IF}_5 \leftrightarrow \text{IF}_4^+ + \text{IF}_6^-$

XY₃

Interhalogén	ClF ₃	BrF ₃	IF ₃	I ₂ Cl ₆
Op. (°C)	-76	9		101(16 bar)
F.p. (°C)	12	126	-28(bomlik)	-
Szín Halmazállapot	Színtelen folyadék	Szalma-sárga folyadék	Sárga kristályos	Élénk sárga szilárd

Előállítás. Direktszintézis: $\text{Cl}_2 + 3 \text{ F}_2 \rightarrow 2 \text{ ClF}_3$, $\text{I}_2 + 3 \text{ XeF}_2 \rightarrow 2 \text{ IF}_3 + 3 \text{ Xe}$

Szerkezet: AX₃E₂, tört T-alak

Reakciók: $\text{U}_{(\text{s})} + \text{ClF}_3(\text{f}) \rightarrow \text{UF}_6(\text{f}) + 3 \text{ ClF}(\text{g})(70 \text{ }^\circ\text{C})$

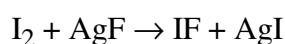
F-donor: $\text{AsF}_5 + \text{ClF}_3 \rightarrow [\text{ClF}_2^+][\text{AsF}_6^-]$, átfluorozás: $\text{AgCl} + \text{ClF}_3 \rightarrow \text{AgF}_2 + 1/2 \text{ Cl}_2 + \text{ClF}$

XYZ₂ IFCl₂, IF₂Cl, ismertek a terner-típusúak is.

XY

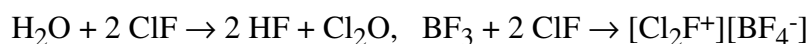
Interhal.	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
Szín	Színtelen gáz	Sárgás gáz	Nem stabilis	Vörösarna gáz	Vörös kristály	Fekete kristály
Op. (°C)	-	<-23	-	<-66	Kb. 20	41

Előállítás: $\text{Cl}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{ClF}$ (225 °C), $\text{Br}_2 + \text{BrF}_3 \rightarrow 3 \text{BrF}$ (magas hőm.)



Szerkezet: *lineáris* AXE₃

Reakciók: $\text{W} + 6 \text{ClF} \rightarrow \text{WF}_6 + 3 \text{Cl}_2$, $\text{SO}_2 + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl-SO}_2\text{-F}$, $\text{SF}_4 + \text{ClF} \rightarrow \text{SF}_5\text{Cl}$



Elektromos vezetés: $3 \text{ICl} \leftrightarrow \text{I}_2\text{Cl}^+ + \text{ICl}_2^-$

3.2.3. Polihalogén és interhalogén kationok és anionok, valamint szerves származékaik

Polihalogén kationok

Ezen ionok lehetnek homonukleárisak, például I_2^+ , Br_3^+ , heteronukleárisak, mint I_3Cl_2^+ , paramágnesesek mint I_2^+ , diamágnesesek, mint ICl_2^+ . Egyenlőre csak egyetlen terner kation ismert, a IBrCl^+

Előállítás, például: $\text{Br}_2 + \text{BrF} + \text{AsF}_5 \rightarrow \text{Br}_3^+ \cdot \text{AsF}_6^-$ Szerkezet: *lineáris*, AX₂E₃

Polihalogén anionok, ClF₂⁻: Cl₃⁻ BrF₂⁻ IF₂⁻

Nagyszámban előállították a I₃⁻ analógokat: Cl₃⁻, BrF₂⁻, IF₂⁻, ClF₂⁻. Szerkezetük lineáris, AX₂E₂. Ismertek a terner típusúak: IBrCl^- , IBrCl_3^- , valamint 6-os koordinációjúak is: IF_6^- .

Utóbbi előállítása: $\text{IF}_5 + \text{CsF} \rightarrow \text{Cs}^+\text{IF}_6^-$.

Kovalens szerves interhalogén származékok

Ismertek R(aril)XF_n összetételű szerves interhalogén vegyületek, ahol X=I, ill. Br, n=2, vagy 4, valamint az R(alkil, aril)XF₂, és az R(aril)XF származékok. Tipikus előállítási módszer az az alkil-X, vagy az aril-X vegyületek alacsony hőmérsékletű fluorozása (ahol X= Br és I).