

۱۱-۳ تهیه هالوژنها

منابع اصلی طبیعی هالوژن ها در جدول ۱۱-۷ داده شده است. فلئوژن بایستی

به طریق الکتروشیمیایی تهیه شود. زیرا هیچ عامل شیمیایی مناسبی قدرت

کافی برای اکسیدکردن یون فلئوژنید به فلئوژن را ندارد. علاوه بر این چون

آب آسانتر از یون فلئوژنید اکسید می شود. لذا فرآیند الکترولیز باید در

محیطی بی آب انجام شود. در عمل محلولی از پتاسیم فلئوژنید در هیدروژن

فلئوژنید بی آب الکترولیز می شود HF خالص رسانای جریان الکتریکی

نیست ولی یونهای (HF_2^-, K^+) حاصل از واکنش KF با HF می توانند حامل

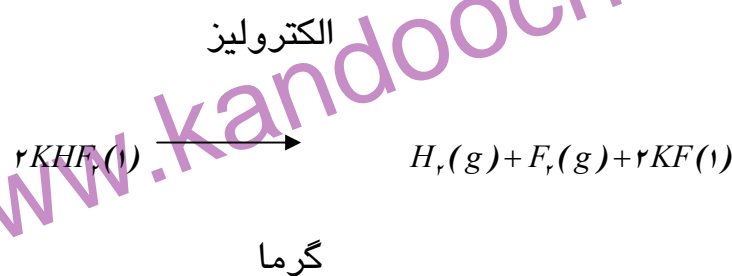
بار الکتریکی باشند. یون HF_2^- بر اثر تشکیل پیوند هیدروژنی بین یون F^- و

مولکول HF $(F-H...F^-)$ حاصل می شود. این پیوند هیدروژنی به قدری

قوی است که اتم H دقیقاً بین دو اتم F قرار می گیرد. هیدروژن فلئوژنید

موردنیاز الکترولیز، به طریق تجارتي از فلئوژنوسپار^۱ (CaF_2) بدست می

آید. (بخش ۱۱-۵)

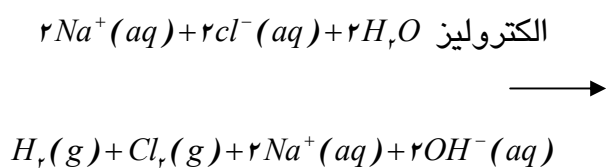


^۱-Fluorospa

جدول ۷-۱۱ منابع طبیعی هالوژنها

عنصر	درصد پوسته زمین	منبع
فلوئور	۰/۸	CaF_2 (فلوئوروسپار) Na_3AlF_6 (کریولیت ^۲)
کلر	۰/۲	Cl^- (آب دریا و آبهای شور زیرزمینی) $NaCl$ (نمک سنگی)
برم	۰/۰۰۱	Br^- (آب دریا و آبهای شور زیرزمینی و بسترهای املاح جامد)
ید	۰/۰۰۱	I^- (آب شور چاههای نفت و آب دریا)؛ $NaCl$ و NaI (بصورت ناخالصی درشوره شیلی ^۳ $NaNO_3$).

منبع اصلی صنعتی کلر الکترولیز محلول آبی سدیم کلرید است که در آن فرآیند سدیم هیدروکسید و هیدروژن نیز حاصل می شود.



²-Cryolite
³-chilean Saltpeter

کلر همچنین بعنوان یک محصول فرعی در فرآیند های صنعتی تهیه فلزات فعال (Na, Mg, Ca) بدست می آید. در هر یک از این فرآیند ها کلرید بی آب و

مذاب الکترولیز می شود و گاز Cl_2 در آند بدست می آید. مثلاً:

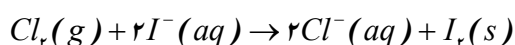
الکترولیز



برم را بطور تجارتي از اکسایش یون برمید موجود در آبهای شور یا آب دریا بوسیله کلر (بعنوان عامل اکسنده) بدست می آورند.



Br_2 آزاد شده توسط جریان هوا از محلول خارج شده و در مراحل بعدی از هوا جدا و خالص می شود. منبع تجارتي اصلی ید در ایالات متحده یون یدید موجود در آبهای شور چاههای نفتی است و ید آزاد، درواکنش جابجایی با کلر بدست می آید.



علاوه بر این ید تجارتي از ناخالصي یدات موجود در نیتراتهای شیلی بدست می آید. برای این منظور از سدیم بی سولفیت برای کاهش یون یدات استفاده می شود.



هالوژنهای آزاد (باستثنای فلوئور که بایستی با روش الکتروشیمیایی تهیه شود) معمولاً در آزمایشگاه در اثر عوامل اکسنده بر محلول های آبی هیدروژن هالیدها یا برم محلول شامل سدیم هالیدها و سولفوریک اسید تهیه می شوند.

با مراجعه به جدول پتانسیلهای الکتروود استاندارد می توان در مورد اینکه کدام عوامل اکسنده، برای اکسایش یون هالید معینی مناسبند، بطور تقریبی نظر داد.

مثلاً هر روجی که پتانسیل استاندارد آن مثبت تر از $+1/36$ باشد، می تواند یون کلرید و هم چنین یون برمید ($E^\circ = +1/07V$) و یون یدید ($E^\circ = 0/54V$) را اکسیده نماید. یادآوری می شود که پتانسیلهای الکتروود استاندارد که در جدول ها داده می شود، مربوط به نیم واکنشها در $25^\circ C$ و برای حالت

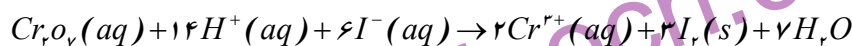
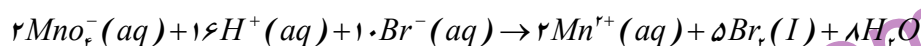
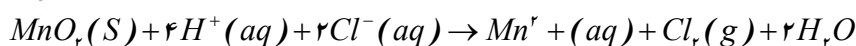
استاندارد موارد است. لذا اگرچه پتانسیل الکتروود استاندارد $MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$

فقط $+1/23V$ است ولی MnO_2 می تواند یون کلرید را اکسید کند، مشروط بر

اینکه HCl غلیظ (بجای HCl با فعالیت واحد) بکار رفته و مخلوط واکنشگرم

می شود. در عمل برای تهیه هالوژنهای آزاد از یونهای هالید غالباً از

MnO_2 و $PhO_2, K_2Cr_2O_7, KMnO_4$ استفاده می شود.



برخی از واکنشهای هالوژنها، در جدول ۸-۱۱ خلاصه شده است.

جدول ۱۱-۸ برخی از واکنشهای هالوژنها (I_r یا $Br_r, Cl_r, F_r = x_r$)

توضیحات

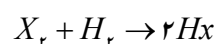
واکنش کلی

F_r و Cl_r عملاً با همه فلزات I_r و Br_r با

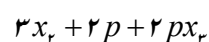


همه فلزات با استثنای فلزات نجیب

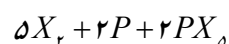
با p بیش از حد لازم واکنشهای



مشابهی با Bi, Sb, As و



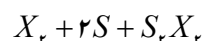
با x_r بیش از حد لازم با استثنای I_r .



$BiF_o, AsCl_o, AsF_o, SbCl_o, SbF_o$ را نیز می

توان به همین طریق تهیه کرد.

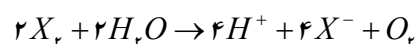
با Cl_r و Br_r



با استثنای F_r



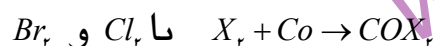
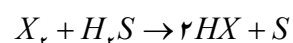
با F_r به سرعت و با Cl_r و Br_r



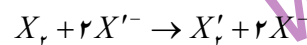
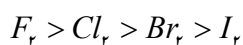
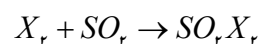
در معرض نور خورشید به کندی انجام

می شود.

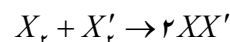
با Cl_r و Br_r



با F_r و Cl_r



تشکیل ترکیبات بین هالوژنی (باستثنای



(IF

۱۱- ترکیبات هالوژنی

ترکیبات بین هالوژنی از ترکیب هالوژنها با یکدیگر حاصل می شوند. تمام این

ترکیبات با استثنای IF با فرمول XX' (مثل BrCl) شناخته شده اند. چهار

ترکیب با فرمول xx'_r تهیه شده ($IF_r, ICl_r, BrF_r, ClF_r$) تنها ترکیب ساخته

شده با فرمول xx'_r است.

باستثنای ICl_r تمام مولکولهایی که برای آنها مقدار n در فرمول xx'_n بزرگتر

از یک است. فلئوریدهای هالوژنند که در آنها اتمها فلئور (کوچکترین و

الکترونگاتیو ترین اتمهای هالوژن) اتم Br, Cl یا I را احاطه می کنند. پایداری

این ترکیبات با افزایش اندازه اتم مرکزی افزایش می یابد. لذا گرچه IF_r

شناخته شده است، ولی ClF_r و BrF_r

تاکنون تهیه نشده اند. ClF_3 به سهولت به ClF_2 و ClF تجزیه می شود حال آنکه

IF_5 و BrF_5 در دماهای بالاتر از $400^\circ C$ پایدارند.

ساختمان ترکیبات بین هالوژنی بالاتر بسیار مورد توجه بوده است. زیرا

پیوند اتم مرکزی در هر یک از این مولکولها اصل هشت تایی را به هم می زند)

شکل (۱۱-۳) اتم X

شکل ۱۱-۳ ساختمانهای xx'_2 ، xx'_3 و IF_3 ؛ زوج الکترونیهای غیرمشترک در

مورد مولکولهای xx'_2 ، xx'_3 سبب میشود که ساختمانهای منظم T شکل و

هرمی مربع القاعده تا حدی مختل می شود.

در ترکیبات xxx'_3 برای تشکیل پیوند از اوربیتالهای هیبریدی dsp^2 استفاده می

کند و این مولکولها به شکل T هستند.

مولکولهای xxx' هرمی مربع القاعده است و اتمهای مرکزی آنها از

اوربیتالهای هیبریدی مولکو تا حدی شکل منظم آنها را مختل می کنند. مولکول

IF_5 ساختمان دو هرمی مخمس - القاعده دارد و پیوند های آن با استفاده از

اوربیتالهای هیبریدی $d^r sp^r$ اتم I تشکیل می شوند.