جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

۱۱- ۳ تهیه هالوژنها

منابع اصلی طبیعی هالوژن ها در جدول ۱۱-۷ داده شده است. فلوئور بایستی به طریق الکتروشیمیایی تهیه شود. زیرا هیچ عامل شیمیایی مناسبی قدرت کافی برای اکسیدکردن یون فلوئورید به فلوئور را ندارد. علاوه بر این چون آب آسانتر از یون فلوئورید اکسید می شود. لذا فرآیند الکترولیز باید در محیطی بی آب انجام شود. در عمل محلولی از پتاسیم فلوئورید در هیدروژن فلوئورید 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^- براثر 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 فلوئورید موردنیاز الکترولیز، به طریق تجارتی از فلوئوروسپار[1] (CaF_2) بدست می آید.(بخش ۱۱-۵)

$$2KHF_2(l) \xrightarrow{\text{الکترولیز}} H_2(g)+F_2(g)+2KF(l)$$

گرما

[1] -Fluorospar

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

جدول ۱۱-۷ منابع طبیعی هالوژنها

عنصر	درصد پوسته زمین	منبع
فلوئور	۰/۱	CaF_2 (فلوئوروسپار) Na_3AlF_6 (کریولیت[2])
کلر	۰/۲	Cl^- (آب دریا و آبهای شور زیرزمینی) $Nacl$ (نمک سنگی)
برم	۰/۰۰۱	Br^- (آب دریا و آبهای شور زیرزمینی و بستر های املاح جامد)
ید	۰/۰۰۱	I^- (آب شور چاههای نفت و آب دریا)، $NaCl_3$ و $NaIo_3$ (بصورت ناخالصی درشوره شیلی[3] $NaNo_3$).

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

$$2Na^+(aq)+2cl^-(aq)+2H_2O \xrightarrow{\text{الکترولیز}} H_2(g)+Cl_2(g)+2Na^+(aq)+2OH^-(aq)$$

[2] -Croyolite
[3] -chilean Saltpeter

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

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

$$2NaCl(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g)$$

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

$$Cl_2(g) + 2Br^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + Br_2(l)$$

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

$$Cl_2(g) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + I_2(s)$$

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

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

$$2IO_3^-(aq)+5HSO_3^-(aq)\rightarrow I_2(S)+5SO_4^{2-}(aq)+3H^+(aq)+H_2O$$

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 برمحلول شامل سدیم هالیدها و سولفوریک اسید تهیه می شوند.

با مراجعه به جدول پتانسیلهای الکترود استاندار 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 الکترود استاندارد که در جدول ها داده می شود، مربوط به نیم واکنشها در $25^\circ c$.و برای حالت

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

استاندارد موارد است. لذا اگرچه پتانسیل الکترود 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 $KMnO_4, K_2Cr_2O_7, PbO_2$ و MnO_2 استفاده می شود.

$$MnO_2(S)+4H^+(aq)+2Cl^-(aq) \rightarrow Mn^{2}+(aq)+Cl_2(g)+2H_2O$$

$$2MnO_4^-(aq)+16H^+(aq)+10Br^-(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq)+5Br_2(l)+8H_2O$$

$$Cr_2O_7(aq)+14H^+(aq)+6I^-(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq)+3I_2(s)+7H_2O$$

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

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

جدول ۱۱-۸ برخی از واکنشهای هالوژنها ($X_2 = F_2, Cl_2, Br_2$ یا I_2)

واکنش کلی	توضیحات
$nX_2 + 2M \rightarrow 2MX_n$	F_2 و Cl_2 عملاً با همه فلزات Br_2 و I_2 با همه فلزات باستثنای فلزات نجیب
$X_2 + H_2 \rightarrow 2HX$	با p پیش از حد لازم واکنشهای مشابهی با As, Sb و Bi
$3X_2 + 2P + 2PX_3$	با X_2 بیش از حد لازم باستثنای I_2.
$5X_2 + 2P + 2PX_5$	$AsF_5, AsCl_5, BiF_5, SbF_5, SbCl_5$ را نیز می توان به همین طریق تهیه کرد.
$X_2 + 2S + S_2X_2$	با Cl_2 و Br_2
$X_2 + H_2O \rightarrow H^+ + x^- + HOX$	باستثنای F_2
$2X_2 + 2H_2O \rightarrow 4H^+ + 4X^- + O_2$	با F_2 به سرعت و با Cl_2 و Br_2 درمعرض نور خورشید به کندی انجام می شود.
$X_2 + H_2S \rightarrow 2HX + S$	با Cl_2 و Br_2
$X_2 + Co \rightarrow COX_2$	با Cl_2 و Br_2

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

$X_2 + SO_2 \rightarrow SO_2X_2$

با F_2 و Cl_2

$X_2 + 2X'^- \rightarrow X'_2 + 2X^-$

$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

$X_2 + X'_2 \rightarrow 2XX'$

تشکیل ترکیبات بین هالوژنی(باستثنای

(IF

۱۱- ٤ ترکیبات هالوژنی

ترکیبات بین هالوژنی از ترکیب هالوژنها با یکدیگر حاصل می شوند. تمام این ترکیبات باستثنای IF با فرمول XX' (مثل BrCl) شناخته شده اند. چهار ترکیب با فرمول xx'_3 تهیه شده ($IF_5, ICl_3, BrF_3, ClF_3$) تنها ترکیب ساخته شده با فرمول xx'_7 است.

باستثنای ICl_3 تمام مولکولهایی که برای آنها مقدار n در فرمول xx'_n بزرگتر از یک است. فلوئوریدهای هالوژنند که در آنها اتمها فلوئور(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_7 شناخته شده است، ولی BrF_7 و ClF_7

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

تاکنون تهیه نشده اند. ClF_5 به سهولت به ClF_3 و F_2 تجزیه می شود حال آنکه BrF_5 و IF_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'_5 و IF_7 ؛ زوج الکترونهای غیرمشترک در مورد مولکولهای xx'_2 ، xx'_5 سبب میشود که ساختمانهای منظم T شکل و هرمی مربع القاعده تا حدی مختل می شود.

در ترکیبات xxx'_2 برای تشکیل پیوند از اوربیتالهای هیپریدی dsp^3 استفاده می کند و این مولکولها به شکل T هستند.

جهت خرید فایل word به سایت www.kandoocn.com مراجعه نمایید یا با شماره های ۰۹۳۶۶۰۲۷۴۱۷ و ۰۹۳۰۳۵۲۲۸۸۶ تماس حاصل نمایید

مولکولهای xxx'_5 هرمی مربع القاعده است و اتمهای مرکزی آنها از اوربیتالهای هیپریدی مولکو تا حدی شکل منظم آنها را مختل می کنند. مولکول IF_7 ساختمان دو هرمی مخمس – القاعده دارد و پیوند های آن با استفاده از اوربیتالهای هیبریدی d^2sp^2 اتم I تشکیل می شوند.