

Cz. XV Charakterystyka fluorowców

1. WYSTĘPOWANIE

Żaden z fluorowców nie występuje w stanie wolnym. Do najważniejszych związków spotykanych w przyrodzie należą: wśród związków fluoru CaF_2 (fluoryt) i Na_3AlF_6 fluoroglinian sodu (kriolit), wśród związków chloru NaCl (sól kamienna) i KCl (sylwin). Brom i jod towarzyszą pokładą soli kamiennej w postaci NaBr , KBr , NaI , KI . Ponadto wody mórz i oceanów zawierają brom i jod w postaci jonów bromkowych Br^- i jodkowych I^- .

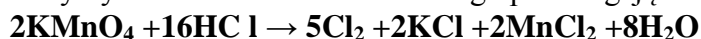
2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

Wszystkie fluorowce są niemetalami. Fluor i chlor są w zwykłych warunkach żółto zielonymi gazami o charakterystycznej, ostrej woni; brom jest ciemnobrunarną lotną cieczą, a jod ciałem stałym o metalicznym połysku. Astat nie występuje w przyrodzie; jest pierwiastkiem promieniotwórczym o krótkim okresie półtrwania.

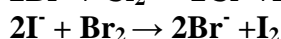
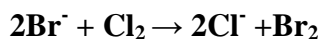
3. OTRZYMYWANIE

Jednym z najtrudniejszych do otrzymywania w stanie wolnym pierwiastków jest fluor. Znaczna elektroujemność fluoru czyni rozkład jego związków procesem wybitnie endoenergetycznym. Jedynie anodowe utlenienie fluorków prowadzi do wolnego fluoru. Elektroliza nie może być prowadzona w roztworze wodnym ze względu na reagowania fluoru z wodą. Zarówno w laboratoriach jak i w przemyśle fluor otrzymuje się na anodzie grafitowej w procesie elektrolizy stopionego wodorofluorku potasu KHF_2 .

Wolny chlor otrzymuje się w laboratoriach z chlorków dwiema metodami : przez działaniem utleniaczem (najczęściej MnO_2 lub KMnO_4 w środowisku kwaśnym) albo przez elektrolizę wodnego roztworu HCl , podczas której na anodzie zachodzi utlenianie jonów Cl^- . Również na skalę przemysłową chlor otrzymuje się elektrolitycznie (z chlorku sodu). Reakcje otrzymywania chloru z kwasu solnego przebiegają według równań :



Brom i jod otrzymuje się z bromków i jodków przez wypieranie aktywniejszym chlorowcem:



4. ZASTOSOWANIE

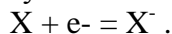
Fluor w stanie ciekłym jest używany jako składnik ciekłych paliw raketowych, w stanie gazowym ma zastosowanie w przemyśle jądrowym do otrzymywania sześćfluorku uranu UF_6 substancji lotnej, w postaci której rozdziela się izotopy uranu. Od niedawna wykorzystuje się fluor do produkcji freonów - związków fluoroorganicznych stosowanych w chłodnictwie i przemyśle kosmetycznym (freony stanowią gaz nośny w rozpylaczach aerozolowych). Chlor stosuje się do bielenia tkanin w przemyśle włókienniczym, jako środek dezynfekcyjny do odkażania wody w pływalniach. Ponadto chlor stanowi substrat do syntezy

środków owadobójczych. W czasie pierwszej wojny światowej użyto chloru jako gazu bojowego.

Z bromu otrzymuje się różnorodne związki bromoorganiczne i materiały fotograficzne. Jod ma szerokie zastosowanie w lecznictwie (jodyna i inne leki).

5. WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE

Fluorowce są grupą typowych, bardzo reaktywnych niemetalów o dużej elektroujemności. Ich atomy mają siedem elektronów walencyjnych i- zgodnie z regułą helowca- każdy z nich stara się pozyskać jeden elektron, żeby mieć oktet. Atomy fluorowców(oznaczone dalej ogólnym symbolem X) łatwo pobierają elektron i przechodzą w proste aniony:



W miarę wzrostu liczby atomowej fluorowca zwiększa się liczba powłok elektronowych, maleje energia uwalniania przy pobieraniu elektronu, zmniejsza się więc elektroujemność i w konsekwencji reaktywność.

Jednoujemne jony fluorowców (F^- , Cl^- , Br^- i I^-) mają konfigurację walencyjną helowca zamykającego okres, w którym znajduje się dany pierwiastek. Aniony te są składnikami wielu związków jonowych, powstających z fluorowca i metalu o małej elektroujemności. Jeżeli zbyt mała różnica elektroujemności między fluorowcem a drugim reagentem nie pozwala na utworzenie wiązania jonowego, to fluorowiec może uwspólnić elektrony i powstaje wiązanie kowalencyjne. Taką możliwość stwarza też przyłączenie dwóch jednakowych atomów, dlatego wszystkie fluorowce tworzą cząsteczki dwuatomowe (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) z wiązaniem pojedynczym.

Wszystkie fluorowce są utleniaczami, a jednoujemne aniony X^- - reduktorami. Właściwości utleniające fluorowców (X_2) maleje w szeregu od fluoru do jodu, właściwości redukujące wzrastają od F^- do I^- .

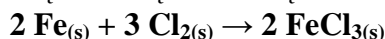
6. STOPNIE UTLENIEŃ

Fluor, najbardziej elektroujemny ze wszystkich pierwiastków, występuje zawsze na stopniu utlenienia -I. Pozostałe fluorowce mogą występować na różnych stopniach utlenienia w przedziale od -I do +VII, a głównie: -I, +II, +III, +V i +VII. Na dodatnich stopniach utlenienia występują one w tlenkach, kwasach tlenowych i w solach.

7. REAKCJE

- Z metalami

Najłatwiej i często gwałtownie przebiegają reakcje fluorowców z metalami lekkimi i większością metali ciężkich. Produktami tych reakcji są halogenki, na przykład:



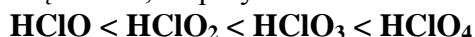
Reakcja ta pokazuje, jak silnym utleniaczem jest chlor. Żelazo w reakcjach z kwasami, siarką i wieloma innymi substancjami utlenia się do jonów Fe^{2+} , jednak chlor potrafi utlenić żelazo od razu do jonów Fe^{3+} .

- Z tlenem

Z tlenem fluorowce łączą się stosunkowo trudno. Chociaż znanych jest wiele tlenków, większość z nich to substancje nietrwałe, otrzymywane w sposób pośredni.

Fluor nie tworzy kwasów tlenowych, chlor tworzy **HClO**, **HClO₂**, **HClO₃**, **HClO₄**, brom tylko **HBrO** i **HBrO₃**, a jod **HIO**, **HIO₃**, **HIO₄**, **H₅IO₆**. Większość kwasów

tlenowych może istnieć tylko w postaci roztworów; często znane są wyłącznie ich sole. Moc kwasów tlenowych rośnie wraz ze wzrostem liczby atomów tlenu w cząsteczce, na przykład:



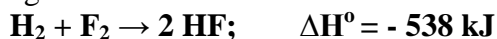
i maleje w miarę wzrostu liczby atomowej fluorowca:



A więc odwrotnie niż w przypadku kwasów HX(aq) .

- Z wodorem

Wszystkie fluorowce reagują z wodorem, tworząc wodorki typu HX o ogólnej nazwie fluorowcowodory. Podczas gdy reakcja fluoru z wodorem jest gwałtowna i silnie egzotermiczna:



Synteza HCl zachodzi po zainicjowaniu, najlepiej kwantem świetlnym o odpowiedniej energii:



W miarę wzrostu liczby atomej efekt cieplny reakcji tworzenia fluorowcowodorów ulega zmniejszeniu. Brom łączy się z wodorem jeszcze trudniej niż chlor. Nawet przy bezpośrednim działaniu promieni świetlnych i w podwyższonej temperaturze reakcja przebiega powoli:



Ogrzewanie par jodu z wodorem prowadzi do stanu równowagi:



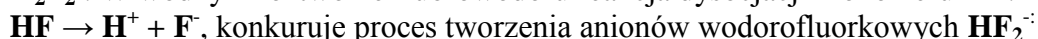
Przy czym proces jest endotermiczny.

Reakcje fluorowców z wodorem stanowią doskonałą ilustrację zjawiska zmniejszenia reaktywności niemetalu danej grupy wraz ze wzrostem liczby atomowej. Innym przykładem mogą być reakcje wzajemnego wypierania się fluorowców z roztworów .

HCl , HBr i HI są gazami , HF zaś jest cieczą , wrzącą w temp. 19° . W stanie gazowym fluorowcowodory są związkami kowalencyjnymi , jednakże w roztworach wodnych ulegają dysocjacji jonowej ; roztwory wodne **HCl , HBr i HI** są mocnymi kwasami (moc rośnie w szeregu **$\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$**): **$\text{HX}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$**

Natomiast **HF** jest kwasem słabym. Z punktu widzenia zmian elektroujemności moc wodorków **HX** powinna zmieniać się w sekwencji odwrotnej. Jednak oprócz elektroujemności również promień atomowy decyduje o podatności wiązania na rozpad jonowy . W miarę wzrostu liczby atomowej fluorowca rośnie promień atomu., czyli zwiększa się długość wiązania **$\text{X}-\text{H}$** ; ułatwia to cząsteczką wody rozrywanie cząsteczek **HX** na jony , gdyż im dłuższe jest wiązanie , tym jest ono słabsze .

Ciekły fluorowódor zawiera, oprócz cząsteczek **HF** , również zasocjowane cząstki **H_2F_2** . W wodnym roztworze fluorowodoru reakcja dysocjacji monomeru **HF** :



Skroplone chlorowcowodory nie przewodzą prądu , nie są więc elektrolitami .

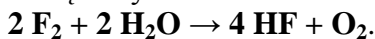
- Z innymi niemetalami

Fluorowce tworzą liczne związki z niemetalami, ale tylko niektóre z nich powstają w bezpośredniej syntezie. Fluor, z uwagi na bardzo małe rozmiary atomu i anionu F^- , wchodzi w skład wielu drobin, w których atom centralny jest otoczony stosunkowo

dużą liczbą ligandów. Znane są również związki międzyfluorowcowe, np. BrCl, IBr i inne. Większość tych związków można otrzymać przez bezpośrednią syntezę.

- Z wodą

Chlor i brom rozpuszczają się w wodzie dość dobrze, dając bezbarwną wodę chlorową i brunatną wodę bromową. Niezależnie od fizycznego procesu rozpuszczania w wodzie fluorowce wchodzi z nią w reakcje chemiczną. Fluor gwałtownie rozkłada wodę z wytworzeniem HF i wydzielaniem wolnego tlenu:



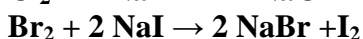
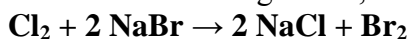
Chlor i brom reagują z wodą powoli i w roztworze ustala się równowaga.

Pod wpływem światła następuje powolny rozkład kwasów chlorowego(I) i bromowego (I) (słabych elektrolitów) z wytworzeniem tlenu atomowego:

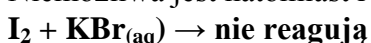
$\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$; $\text{HBrO} \rightarrow \text{HBr} + \text{O}$, który łączy się w cząsteczki O_2 . Jeżeli jednak wprowadzi się do wody chlorowej substancję podatną na utlenianie, to tlen atomowy pełni funkcję utleniacza. Tym właśnie tłumaczy się wybielające i dezynfekujące właściwości wody chlorowej.

- Z roztworem halogenku

Każdy chlorowiec wypiera chlorowce o większej liczbie atomowej z wodnych roztworów ich halogenków, na przykład:



Niemożliwa jest natomiast reakcja odwrotna:



W powyższym opisie został użyty termin □chlorowiec□, a nie □fluorowiec□, ponieważ fluor wprowadzony do wodnego roztworu halogenku reaguje z wodą, a nie z anionem X^- .

8. NAJWAŻNIEJSZE ZWIĄZKI

Do najważniejszych związków fluorowców należy przede wszystkim chlorek sodu, NaCl, oraz chlorowodór.

HCl chlorowodór, bezbarwny gaz o ostrej, duszącej woni, cięższy od powietrza, niepalny, dymiący w wilgotnym powietrzu, bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie (proces rozpuszczania jest egzotermiczny). Wodny roztwór chlorowodoru to kwas chlorowodorowy, zwany solnym. Maksymalne stężenie roztworu jest ograniczone rozpuszczalnością chlorowodoru w wodzie i nie przekracza 40%. Roztwór o takim lub zbliżonym stężeniu jest nazywany stężonym kwasem solnym. Jest to ciecz bezbarwna, dym