

Uorganisk kemi

Halogener

15.09.09

Uorganisk kemi 3

1

Noter 47

	H	F	Cl	Br	I
Forekomst	.87%	.07%	1.4%	2.5ppm	.3ppm
Ionisationsenergi /kJmol ⁻¹ (cf.)	1312 517(Li)	1681 493(Na)	1254 416(K)	1143 401(Rb)	1009 373(Cs)
Elektronaffinitet /kJmol ⁻¹	72	333	349	325	296
Elektronegativitet	2.2	4	3.2	3.0	2.7
Atomradius/Å	.32	.72	.99	1.14	1.33
E ₀ /V (X ₂ + 2e ⁻ → 2X ⁻)	-2.25	2.87	1.36	1.09	.54
Ionradius X ⁻ r/Å	1.5	1.36	1.81	1.85	2.16
Kp/°C X ₂	-253	-188	-34	59	184
Smp/°C X ₂	-259	-220	-101	-7.3	113
15.09.09		Uorganisk kemi 3			2

noter 48

	HF	HCl	HBr	HI
Navn	Hydrogen- fluorid	Hydrogen- chlorid	Hydrogen- bromid	Hydrogen- iodid
Kp/°C HX	19.5	-84	-67	-35
Dipolmoment/μD	1.74	1.07	0.78	0.38
Bindingsstyrke HX (kJ/mol)	574	428	363	295
Afstand H-X /Å	.92	1.27	1.41	1.61
Vandig opløsning	Flussyre	Saltsyre		
Opløselighed af HX liter HX(1atm)pr liter vand 25 °C	836+	470	600	420
Azeotrop/1 atm g/100 g opløsning	38	20.2	47.6	56.7
Densitet(25 °C)	1.138	1.096	1.482	1.708
concentration/M	21.6	6.1	8.7	7.6
Kp/°C af azeotrop	112	109	124	126
15.09.09		Uorganisk kemi 3		3

Halo genos – salt dannere

Reaktion med metaller

- Stor elektronegativitetsforskel → ladningsseparation

Salte: Ionisk opbygning, faste stoffer

- NaCl AgCl
- CaCl_2 CoCl_2 PbCl_2
- AlCl_3 CrCl_3



15.09.09

Uorganisk kemi 3

4

Chlorforbindelser i p-blokken

13	14	15	16	17
BCl_3 (12.5) $\rightarrow \text{B}(\text{OH})_3$ AlCl_3^* (s) $\rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	CCl_4 (76.7) - SiCl_4 (57.6) $\rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$	NCl_3 (71) $\rightarrow \text{HNO}_2$ PCl_5 (160) $\rightarrow \text{POCl}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}$ PCl_3 (76) $\rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3$	ClO_2 (11) $\rightarrow \text{HClO}_2 + \text{ClO}_3^-$ S_2Cl_2 (14) $\rightarrow \text{H}_2\text{S}$ SCl_2 (59) $\rightarrow \text{H}_2\text{S}_x\text{O}_y$	FCl (-100) - Cl_2 (-34)
	GeCl_4 (83) $\rightarrow \text{Ge}(\text{OH})_4$ SnCl_4 (114) $\rightarrow \text{SnCl}_x(\text{OH})_{6-x}^{2-}$	AsCl_3 (130) $\rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3$ SbCl_3 (223) $\rightarrow \text{SbCl}_4^-$ SbCl_5 (140 d°) $\rightarrow \text{SbCl}_6^-$	Se_2Cl_2 (130 d°) Te_4Cl_6 (s°)	ClBr (5) I_2Cl_6 (s°)
	PbCl_2 (953, s°) $\rightarrow \text{PbCl}_3^-$	BiCl_3 (441, s) $\rightarrow \text{BiCl}_4^{2-}$		Noter 53

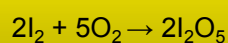
15.09.09

Uorganisk kemi 3

5

Højere oxidationstrin

fx



15.09.09

Uorganisk kemi 3

6

HXO_n

- HOF (mægtig ustabil → HF + ½O₂)
- HClO hypochlorsyrning ClO⁻ hypochlorit
- HClO₂ chlorsyrning ClO₂⁻ chlorit
- HClO₃ chlorsyre ClO₃⁻ chlorat
- HClO₄ perchlorsyre ClO₄⁻ perchlorat
- HBrO HIO
- HBrO₃ HIO₃
- HBrO₄ HIO₄ (meta)periodsyre
- H₅IO₆ orthoperiodsyre

15.09.09

Uorganisk kemi 3

7

Oxosyrers styrke

pK~8-5n (n: antal =O)

Meget svage (n=0)	Svage (n=1)	Stærke (n=2)	Meget stærke (n=3)
ClOH 7.2	NOOH 3.3	NO ₂ OH -1.4	ClO ₃ OH (-10)
BrOH 8.7	ClOOH 2.0	ClO ₂ OH -1	MnO ₃ OH (-meget)
IOH 10.0	CO(OH) ₂ 3.9	IO ₂ OH 0.8	
As(OH) ₃ 9.2	SO(OH) ₂ 1.9	SO ₂ (OH) ₂ <0	
Sb(OH) ₃ 11.0	SeO(OH) ₂ 2.6	SeO ₂ (OH) ₂ <0	
B(OH) ₃ 9.2	TeO(OH) ₂ 2.7		
Si(OH) ₄ 10.0	PO(OH) ₃ 2.1		
Ge(OH) ₄ 8.6	AsO(OH) ₃ 2.3		
Te(OH) ₄ 8.8	IO(OH) ₅ 1.6		
	HPO(OH) ₂ 1.8		
	H ₂ PO(OH) 2.0		

noter side 22

15.09.09

Uorganisk kemi 3

8

Halogener 1

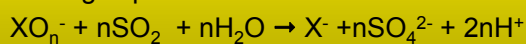
Noter 8

Følgende negative ioner kan komme på tale:

- Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, og tilsvarende BrO_n⁻ og IO_n⁻ incl. perbromat og periodat.

- Hvor der er behov for en fælles betegnelse skriver vi X⁻ eller XO_n⁻

1. Bringes på reduceret form



11.09.09

Uorganisk kemi

9

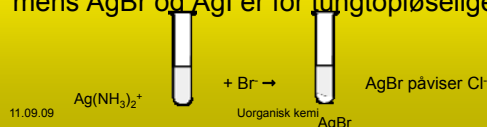
Halogener 2

Halogener i oxtrin -1 : X^-

2. $X^- + Ag^+ \rightarrow AgX(s)$ (kridhvidt, off-white, gulligt)
(de eneste tungtopl. sølv salte i sur væske)

Opløselighed falder i rækken Cl, Br, I

3. $AgCl + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$
mens AgBr og AgI er for tungtopløselige



Halogener 3

AgBr og AgI tilbage: Ag(I) reduceres med Zn

4. $2AgX + Zn \rightarrow 2Ag + Zn^{2+} + 2X^-$

Br^- og I^- har forskellig reducerende evne
(eller: lader sig ikke lige nemt oxidere)

5. $2I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_2 + 2Fe^{2+}$

Iod i opløsning $I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(tol)$; K er stor

Farve brun violet

Br^- oxideres kun med stærkere ox midler

11.09.09

Uorganisk kemi

11

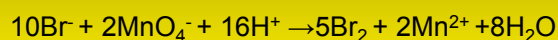
Oversættelse (her: prøve for I^-)



1. Oversæt den udførte operation (her: tilsæt et par dråber jern(III)sulfat og et par dråber toluen) vha. viden om partiklernes egenskaber i stoffet og vha. formålet med operationen til formel (her: jern(III) ioner og deres farve)
2. Huske stoffernes (her toluens) relevante egenskaber (her lavere densitet end vands og upolært opløsningsmiddel)
3. Kende til forskellige udfald af operationen formuleret i kemiske termer (formler og reaktionsligninger)
4. Oversætte forskellige udfald til hvordan de manifesterer sig i reagensglasset så de kan iagttages
5. Iagttage udfaldet korrekt og afgøre hvilket af de mulige det er (violet i øverste fase)
6. Slutte tilbage om hvad det iagttagede udfald betyder for tilstedeværelsen af en bestemt komponent i prøven (her:iodid)
7. Benytte denne og andre operationer til at afgøre hvilke komponenter prøven indeholder

12

Halogener 4



Brom i opløsning $\text{Br}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{tol})$; K er stor

Farve brun brun

Br påvist

11.09.09

Uorganisk kemi

13

Kvantitativt 1

Noter 8

1. Titration efter Mohr : Chlorid

- **Procedure:** Der titreres med AgNO_3 -opløsning med kendt koncentration indtil rødfarvning.
- **Indikator:** natriumchromat
- **Princip:** $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(\text{s-hvidt})$;
 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s-rødt})$
Opløselighed 10^{-5} mol/liter $\sim 3 \times 10^{-4}$ mol/liter
- **Støkiometri:**
 $V(\text{AgNO}_3) \cdot C(\text{Ag}^+) = n(\text{Ag}^+) = n(\text{Cl}^-) = m(\text{XCl})/M(\text{XCl})$

15.09.09

Uorganisk kemi 3

14

Kvantitativt 2

Noter 8

2. Titration efter Volhard: Bromid eller iodid.

- **Procedure:** Der tilsættes overskud af AgNO_3 -opløsning med kendt koncentration. Overskuddet af Ag^+ titreres med KSCN -opløsning med kendt koncentration indtil rødfarvning.
- **Indikator:** jern(III)sulfat
- **Princip:** $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}(\text{s-hvidt/gult})$;
 $\text{SCN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgSCN}(\text{s})$
 $x\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_x^{(3-x)+}(\text{intens rød})$
- **Støkiometri**
 $V(\text{AgNO}_3) \cdot C(\text{Ag}^+) - V(\text{KSCN}) \cdot C(\text{SCN}^-) = n(\text{X}^-)$

15.09.09

Uorganisk kemi 3

15

Noter 8

Kvantitativt 3

- **3. Potentiometrisk titrering :** Chlorid, bromid og /eller iodid
- **Procedure:** Der titreres med AgNO_3 -opløsning med kendt koncentration, idet potentialeforskellen mellem en sølv-elektrode og en standard-elektrode registreres løbende. Ækvivalenspunkter (aflæs volumen) ved potentialspring.
- **Princip:** AgI , AgBr og AgCl fældes rækkefølge i tre fraktioner fordi opløseligheden er forskellig
- **Støkiometri:** $V(\text{AgNO}_3) \cdot C(\text{Ag}^+) = n(\text{X}^-)$

15.09.09

Uorganisk kemi 3

16

Eksempel

- Br^- fundet.
- Til 5.00 ml opløsning sættes 25 ml 0.100 M sølvnitrat. Der tilsættes lidt jern(III) sulfat og der titreres med 9.45 ml 0.100 M kaliumthiocyanat.
- Hvad er $[\text{Br}^-]$?
- 0.311M

15.09.09

Uorganisk kemi 3

17
