

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



---

---

# Trabajo Monográfico

"COMPUESTOS INTERHALOGENADOS"

Nombre del Sustentante: MA: ASUNCION CASTILLO SIERRA

Carrera: QUIMICO

1983



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

- 1.- INTRODUCCION
- 2.- ESTRUCTURA
- 3.- PROPIEDADES FISICAS
- 4.- PROPIEDADES QUIMICAS
- 5.- SINTESIS
- 6.- USOS
- 7.- DISCUSION
- 8.- CONCLUSION
- 9.- BIBLIOGRAFIA

## P R O L O G O

En este trabajo se hace una revisión de los compuestos interhalogenados, se resumen sus propiedades y métodos de preparación; el objetivo es tener reunidos los datos con que hasta hoy se cuenta acerca de estos compuestos, esperando que tal material aporte ayuda cuando se hagan estudios posteriores -- sobre sus propiedades y sobre lo más importante que sería ampliar el campo de aplicación de los mencionados compuestos, -- los cuales presentan muchas ventajas en reacciones de síntesis tanto en Química Orgánica como en Química Inorgánica, -- aparte de que tienen otras aplicaciones más directas como se menciona en el capítulo de usos.

## I N T R O D U C C I O N

Se sabe de la existencia de los compuestos formados por la --  
unión de un halógeno con otro, a tales compuestos se les cono-  
ce como compuestos interhalogenados; los cuales han sido cla-  
sificados en forma general según su composición en:  $AB$ ,  $AB_3$ ,  
 $AB_5$  y  $AB_7$ . Todos los interhalógenos excepto el  $I_2Cl_6$  tienen --  
un solo átomo A y contienen un número par de átomos en total,  
por lo tanto; un número par de electrones. Compuestos interha-  
logenados ternarios no se conocen, los compuestos de este ti-  
po sólo existen como iones polihalogenuro.

En todas las clases de interhalógenos el átomo B (el más lige-  
ro) es siempre impar. Todos estos compuestos son diamagnéti-  
cos.

Los compuestos interhalogenados que existen se encuentran ta-  
bulados en la tabla 1. El  $ICl$ ,  $IBr$  e  $ICl_3$  son sólidos a tempe-  
ratura ambiente;  $BrF_3$ ,  $BrF_5$  e  $IF_5$  son líquidos, mientras que  
los demás son gases. En general ellos conducen la electrici-  
dad, algunos en fase sólida y algunos en fase líquida y dilu-  
ídos; lo cual indica que se ionizan.

Casi siempre son sintetizados a partir de sus elementos, aun-  
que existen otros procedimientos.

Poseen un alto poder oxidante, son muy reactivos y tóxicos; --  
tienen sus propiedades muy parecidas a las de los halógenos --

TABLA 1 (1)

	Tipo AB	Tipo AB <sub>3</sub>	Tipo AB <sub>5</sub>	Tipo AB <sub>7</sub>
P.f	ClF -156°	ClF <sub>3</sub> - 83°	ClF <sub>5</sub> -103°	IF <sub>7</sub> +5° (2 atm)
P.eb	-100	+ 12	- 14	+4 (v.p = 1 atm)
P.f	BrF - 33	BrF <sub>3</sub> + 9	BrF <sub>5</sub> - 61	
P.eb	+ 20	+127	+ 40	
P.f	IF	IF <sub>3</sub> - 35	IF <sub>5</sub> + 8	
P.eb		Descomp.	+ 97	
P.f	BrCl- 66	ICl <sub>3</sub> +101		
P.eb	+ 5	Descomp.		
P.f	ICl+ 27.2			
	+ 13.9			
P.eb	+ 97.4			
P.f	IBr+ 36			
P.eb	+116			

constituyentes. En seguida se resumen las propiedades de los halógenos:

Flúor: Gas diatómico (F<sub>2</sub>) de color amarillo pálido, es el elemento más reactivo, se combina directamente con todos los elementos excepto con el oxígeno y los gases nobles más livianos, también reacciona con un gran número de compuestos, casi todas sus reacciones son violentas debido a que el enlace F-F es débil y tiene una elevada electronegatividad, sus reacciones producen gran cantidad de calor, su energía de —

unión es débil,  $37.7 \pm 0.2$  Kcal/mol.

Los demás halógenos con respecto al flúor tienen o presentan cierta estabilidad, lo que resulta de la formación de enlaces con cierto carácter doble ya que pueden utilizar para ese fin orbitales "d". El flúor es el elemento más electronegativo, - su afinidad electrónica es de 83.5 Kcal/at-g.

El único isótopo estable es el  $^{19}\text{F}$ . El valor de su potencial de reducción para el par  $\text{F}^0/\text{F}^-$  es  $E^0 = 2.85$  V. (2)

Cloro: A temperatura ambiente es gas de color verde amarillento, está ligeramente dissociado a  $1000^\circ\text{C}$  y en un 50% a más de  $1700^\circ\text{C}$ , la molécula no es fácilmente polarizable, en estado atómico contiene en cada átomo una sola vacante en orbital y un solo electrón desapareado por lo que forma moléculas diatómicas estables con enlaces covalentes; su potencial de reducción para el par  $\text{Cl}^0/\text{Cl}^-$  es  $E^0 = 1.36$  V. (2)

Bromo: A temperatura ambiente es un líquido denso, móvil, de color café rojizo, moderadamente soluble en agua, miscible en disolventes no polares. Los átomos se combinan entre sí para formar moléculas de  $\text{Br}_2$  mediante enlaces sencillos. El  $\text{Br}_2$  natural consiste de 50% de  $^{74}\text{Br}$  y 49.43% de  $^{81}\text{Br}$  (2).

Iodo: El iodo es un sólido violeta oscuro que posee ligero -- brillo tipo metálico, cada átomo tiene siete electrones en la capa más externa y puede formar enlaces covalentes sencillos,

presentándose en consecuencia como  $I_2$ . Las moléculas de yodo son voluminosas y relativamente polarizables. El cristal en el que persisten moléculas  $I_2$  tiene baja energía.

El vapor está disociado aproximadamente en un 3% a  $275^\circ C$  y — 90% a  $1725^\circ C$ . A presión atmosférica sublima sin fundir, formando un vapor color violeta; es poco soluble en agua.

En resumen, los elementos del grupo VII "A" se componen de — moléculas diatómicas con un enlace sencillo elemento-elemento por ser homonucleares no poseen polaridad eléctrica permanente.

Las fuerzas de atracción entre las moléculas de los halógenos dependen principalmente de su tamaño; aumentan con el incremento de tamaño de los átomos, la magnitud de dichas atracciones moleculares influyen en los puntos de fusión y ebullición ya que la fusión y la ebullición implican la desagregación de las moléculas y estas constantes físicas aumentan al descender en la tabla periódica. La mayoría de las propiedades de los elementos y de sus compuestos varía en forma regular a medida que disminuye la electronegatividad dentro del grupo, tabla 2.

Todas las propiedades individuales de los halógenos, imparten las propiedades tan características a los halogenuros de los elementos del grupo VII "A"; ellos son:  $ClF$ ,  $BrF$ ,  $IF$ ,  $BrCl$ , —  $ICl$ ,  $IBr$ ,  $ClF_3$ ,  $BrF_3$ ,  $IF_3$ ,  $ICl_3$ ,  $ClF_5$ ,  $BrF_5$ ,  $IF_5$  e  $IF_7$ .

TABLA 2 (2), (3)

Elemento	F	Cl	Br	I
Número Atómico	9	17	35	53
Configuración Electrónica	2-7	2-8-7	2-8-18-7	2-8-18-18-7
Estructura Electrónica	$1s^2 2s^2 2p^5$	$(Ne)3s^2 3p^5$	$(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^5$	$(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^5$
Afinidad Electrónica Kcal/mol	79.6	83.3	77.5	70.6
Electronegatividad según Allred y Rochow	4.10	2.83	2.74	2.21
Electronegatividad (SR)	5.75	4.93	4.53	3.84
Punto de eb. °C	-188	-34.6	58.76	184.35
Punto de f. °C	-223	-103	-7.2	113.5
Radio Cristalino $\bar{X}$	1.31	1.81	1.96	2.219
Radio Covalente $\bar{X} \text{ \AA}$	0.64	0.99	1.14	1.33
Densidad g/ml (Liq. a eb.) (Liq. a eb.)	1.108	1.57	3.14	4.942
Estructura Cristalina	( $F_2$ )	Hexagonal ( $Cl_2$ )	Red Ortorrómbica en capas ( $Br_2$ )	Red Ortorrómbica en capas ( $I_2$ )
Color del gas	amarillo nálido	amarillo verdoso	café rojizo	violeta
Volumen Molecular del líq. a eb. ml	34	45	51	65
Calor de Fusión Kcal/mol	0.061	0.77	1.26	1.37
Calor de Vaporización Kcal/mol	0.332	0.493	0.80	1.09
Calor de Atomización Kcal/mol	19	21.67	20.71	20.452
$I^E$ Energía de Ionización Kcal/mol	409	300	297	307
Radio Iónico $\text{\AA}$ (R)	1.36	1.97	2.04	2.16

En ellos los estados de oxidación más altos se observan en los elementos más pesados; la estabilidad de los compuestos interhalogenados parece depender más de las energías de promoción, las cuales disminuyen progresivamente al descender en el grupo VII, que de la fuerza del enlace covalente.

## E S T R U C T U R A

Hasta ahora las estructuras de casi todos los interhalógenos son conocidas; las únicas excepciones son el IF, que ha sido únicamente obtenido en pequeñas concentraciones en fase gaseosa, el IF<sub>3</sub> e IF<sub>5</sub> para los que solo se dispone de algunas indicaciones.

A continuación se observan las figuras que pueden representar las estructuras de las moléculas de los compuestos interhalogenados. También se dan las distancias que existen entre los átomos, en Å<sup>o</sup>; la suma D<sub>c</sub> de los radios covalentes de los halógenos constituyentes y los ángulos (en grados).

Todos estos datos han sido determinados con gran precisión por métodos espectroscópicos y por difracción electrónica, loc.cit. (4). Para obtener la suma D<sub>c</sub>, se han considerado los siguientes valores de los radios covalentes de los halógenos, tabla 3.

TABLA 3 (4)

RADIOS COVALENTES (r<sub>c</sub>) Y RADIOS DE VAN DER WAALS (r<sub>w</sub>)  
DE HALOGENOS

Halógeno	r <sub>c</sub> (Å <sup>o</sup> )	r <sub>w</sub> (Å <sup>o</sup> )
F <sub>2</sub>	0.709	1.35
Cl <sub>2</sub>	0.994	1.80
Br <sub>2</sub>	1.142	1.95
I <sub>2</sub>	1.333	2.15

## INTERHALÓGENOS DEL TIPO AB

CLF

La estructura del monofluoruro de cloro es lineal, a continuación se dan los valores medios de las distancias atómicas de este compuesto en fase vapor:

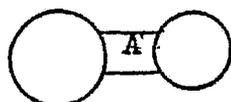


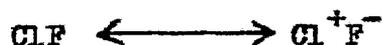
Figura 1

CLF (g)

$$A = 1.628 \pm (0.001)$$

$$D_c = 1.703$$

El enlace en este interhalógeno puede ser representado en términos de resonancia:



El ClF es polar, ya que el producto  $Qq$  es mayor que en el cloro libre, a continuación se presentan las constantes de acoplamiento cuadrupolo nuclear.

TABLA 4 (5)

CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO CUADRIPOLO NUCLEAR  
Y CARGA SOBRE EL ATOMO DE CLORO

Núcleo Cl <sup>35</sup>	Qq		Carga sobre el cloro
	gas	sólido	
ClF	-146,0	-141,4	0,09
Cl	-109,74	---	0
Cl <sub>2</sub>	---	-108,5	0

BrF

Como todos los interhalógenos diatómicos, el BrF tiene una estructura molecular lineal:

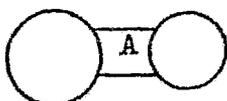


Figura 2

BrF (g)

$$A = 1.756 \pm (0.001)$$

$$D_c = 1.851$$

IF

El IF es del que se tiene menor información acerca de su estructura; debido a que es muy inestable y no se ha podido estudiar.

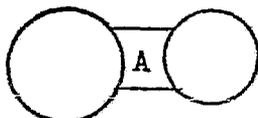
BrCl

Figura 3

BrCl (g)

$$A = 2.138 \pm (0.005)$$

$$D_c = 2.136$$

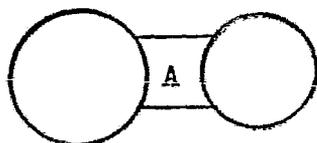
ICl

Figura 4

ICl (g)

$$A = 2.321 \pm (0.001)$$

$$D_c = 2.327$$

La estructura del ICl también se ha estudiado en el estado sólido; en la cual se presenta la modificación alfa; las molé--

cular aquí están acomodadas en cadenas plegadas en zig-zag. Las distribuciones intermoleculares indican claramente que — existen interacciones entre las moléculas de los elementos en contacto por radios de Van der Waals.

Las distancias atómicas en las moléculas son menos grandes — que las observadas en el ICl en fase vapor (4).

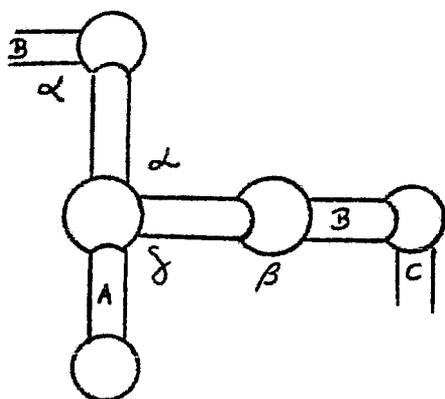


Figura 5  
(4)

$\angle$ ICl (s)

$$A = 2.37 \pm (0.04)$$

$$B = 2.44 \pm (0.04)$$

$$C = 3.00 \pm (0.04)$$

$$D = 3.08 \pm (0.02)$$

$$\alpha = 102 \pm (2)$$

$$\beta = 179 \pm (2)$$

$$\gamma = 85 \pm (2)$$

$$\delta = 94 \pm (2)$$

$$\epsilon = 179 \pm (2)$$

$$D_c(I-Cl) = 2.327$$

$$D_c(I-I) = 2.667$$

$$D_w(I...Cl) = 3.95$$

$$D_w(I...I) = 4.30$$

El ICl cristaliza por debajo de 14°C en fase beta, la estructura del cristal es monoclinica y las moléculas son acomodadas en cadenas en zig-zag como se muestra en la figura 6.

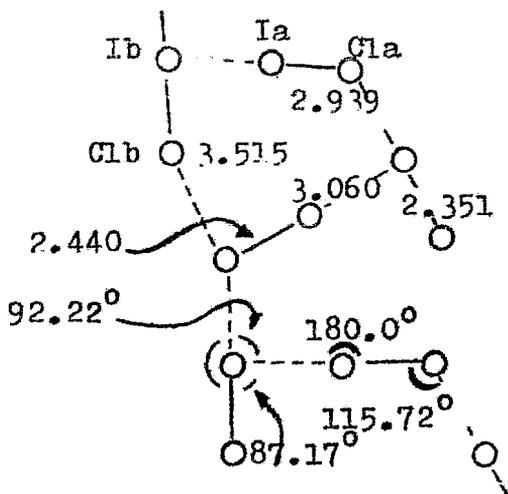


Figura 6 (6)

Disposición de las moléculas de ICl en fase  $\beta$

Las distancias Ia-Cl<sub>1a</sub> e Ib-Cl<sub>b</sub>, no son idénticas. El enlace Ia-Cl<sub>1a</sub> es en dirección del eje "Z" (enlace sigma), es de  $2.94 \text{ \AA}$  el cual es más corto que la distancia típica de Van der Waals (I-Cl de  $3.9 \text{ \AA}$ ).

El ICl tiene enlaces formados principalmente por electrones "p" sin hibridación " $sp^3$ " (6).

### IBr

Las distancias atómicas en el IBr en fase vapor son las siguientes:

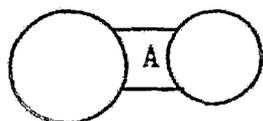


Figura 7

IBr (g)

$$A = 2.470 \pm (0.005)$$

$$D_c = 2.475$$

La única información disponible concerniente a la estructura cristalina del IBr es que es ortorrómbica e isomorfa al  $I_2$ , con las moléculas acomodadas en planos o capas como lo ilustra la figura 8.

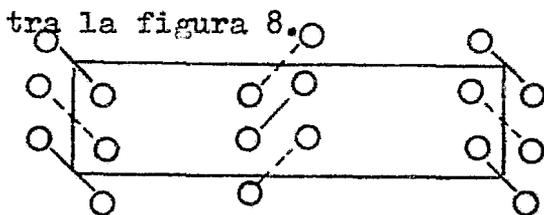


Figura 8

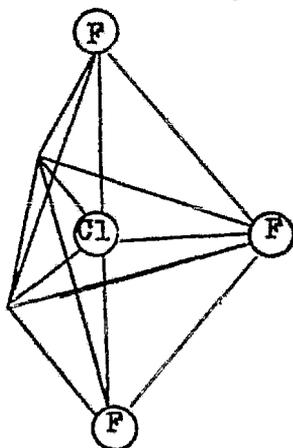
Acomodo de las moléculas del IBr, en una celda unitaria ortorrómbica. Las líneas punteadas indican moléculas que están sobre y abajo del plano del papel.

También en este compuesto existen enlaces formados por electrones "p" sin hibridación " $sp^3$ ".

### INTERHALOGENOS DEL TIPO $AB_3$



La estructura del  $ClF_3$  es difícil de explicar en términos — simples. Como una primera aproximación, puede considerarse — la hibridación " $sp^3d$ ", como es ilustrado en la figura 9.



Aproximación de los orbitales " $sp^3d$ " de la configuración — del trifluoruro de cloro.

Figura 9  
(7)

En el estado basal del cloro hay dos electrones "3s" y cinco electrones "3p", se obtienen orbitales híbridos "sp<sup>3</sup>d"; seguida de una promoción electrónica, de dichos orbitales híbridos tres están disponibles para formar enlaces, mientras que dos están ocupados con un par de electrones no compartidos. Los orbitales "sp<sup>3</sup>d" son dirigidos a las esquinas de una bipirámide trigonal; siendo esa la configuración del ClF<sub>3</sub>, lo cual es aproximado, por lo que se ha postulado que dos orbitales son axiales y uno es ecuatorial. Para los enlaces Cl-F sin embargo, este postulado no parece ser razonable cuando se considera la siguiente figura 10.

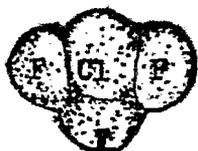


Figura (a).- La molécula del ClF<sub>3</sub> con radios de Van der Waals sombreados.

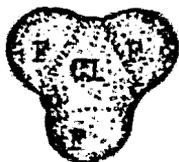


Figura (b).- Una molécula de ClF<sub>3</sub> hipotética con radios de Van der Waals sombreados.

Figura 10  
(7)

En la figura del inciso (a), se presenta la molécula de ClF<sub>3</sub> mostrándose los radios de Van der Waals sombreados, en donde la distancia entre F-F es únicamente de 2.3 Å<sup>0</sup>, y puede darse una gran distribución de la repulsión entre estos átomos.

En la figura del inciso (b), se muestra una molécula hipotética en la cual los átomos ocupan la posición ecuatorial en los orbitales híbridos " $sp^3d$ ", en donde la distancia Cl-F es de  $1.62 \text{ \AA}$  que es una distancia más corta que la de la molécula real. Ahora, la distancia F-F es de  $2.8 \text{ \AA}$  y puede esperarse que no haya repulsión entre estos átomos; sin embargo, en el  $\text{ClF}_3$  no existe esta configuración y cabe preguntarse si existe la acción de otras interacciones aparte de las fuerzas de Van der Waals entre los átomos de flúor. R. D. Burbank y F. N. Bensey (7), por difracción de rayos "X" deducen que el  $\text{ClF}_3$  es una molécula que tiene forma de "T" exactamente plana, misma que se ilustra en la figura 11.

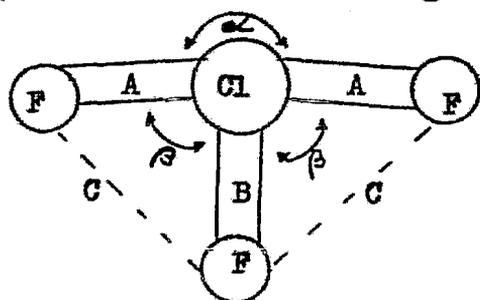


Figura 11 (7)

$\text{ClF}_3$ (g)	
A =	$1.698 \pm (0.005)$
B =	$1.598 \pm (0.005)$
C =	$2.30 \pm (0.005)$
$\alpha$ =	$185.0 \pm (0.2)$
$\beta$ =	$87.5 \pm (0.2)$

También el doctor D. F. Smith (8), hizo estudios de análisis espectroscópicos por microondas en el  $\text{ClF}_3$  en fase vapor obteniendo resultados similares a los anteriores. Además realizó estudios de los momentos de inercia por difracción de rayos "X", encontrando resultados que están de acuerdo con los anteriores.



BrF<sub>3</sub>

En el BrF<sub>3</sub>, el bromo emplea un conjunto de orbitales híbridos "sp<sup>3</sup>d" (bipirámide trigonal) para alojar tres pares de electrones ligantes y dos pares no ligantes, éstas últimas ocupan los orbitales ecuatoriales.

La promoción de electrones en los niveles del bromo, para la formación de la hibridación "sp<sup>3</sup>d" es la indicada en la figura 14.

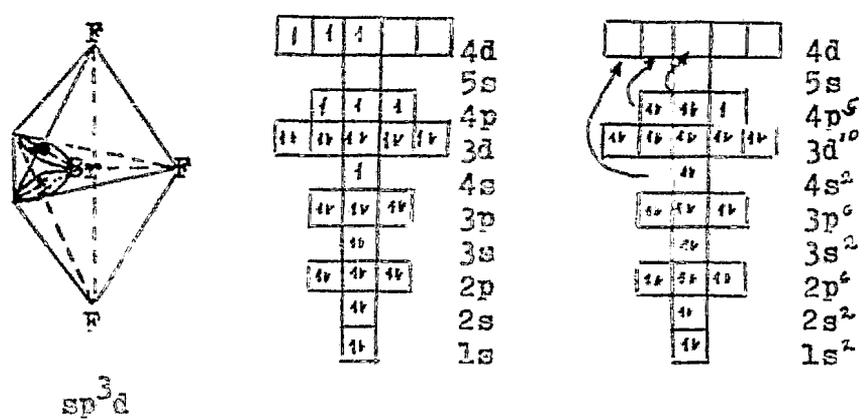
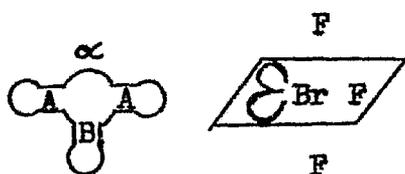


Figura 14

Así como el ClF<sub>3</sub>, el BrF<sub>3</sub> entre todas las moléculas de fórmula general XY<sub>3</sub> son los únicos que tienen estructura plana en forma de "T" (simetría D<sub>3h</sub>). Esta estructura para el BrF<sub>3</sub> ha sido establecida por Smith y Ferguson (9), por medio de estudios espectroscópicos de microondas. Gleason, Weinstein y Malm. (10), apoyan esta evidencia por estudios de espectros

vibracionales. En la figura 15, (4); aparece la estructura - del  $\text{BrF}_3$ . Las distancias atómicas indican que dos de los enla- ces son más débiles que en el  $\text{BrF}$  y el tercer enlace puede -- ser ligeramente más fuerte.



$$\begin{aligned} & \text{BrF}_3 \text{ (g)} \\ A &= 1.810 \pm (0.005) \\ B &= 1.721 \pm (0.005) \\ \alpha &= 187.58 \pm (0.2) \\ \beta &= 86.21 \pm (0.2) \end{aligned}$$

Figura 15

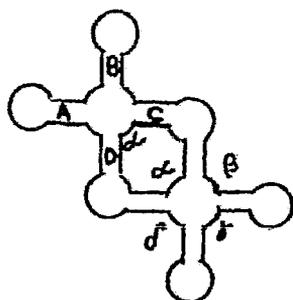
Estructura plana en forma de "T"



Del  $\text{IF}_3$  no se conoce la estructura, ya que se descompone muy fácilmente.



Este compuesto existe únicamente como sólido y posee la es-- tructura dimérica  $(\text{ICl}_3)_2$  indicada en la figura 16.

Figura 16  
(4)

$$\begin{aligned} & (\text{ICl}_3)_2 \text{ (s)} \\ A &= 2.38 \pm (0.02) \\ B &= 2.39 \pm (0.02) \\ C &= 2.72 \pm (0.02) \\ \alpha &= 84 \pm (1) \\ \beta &= 91 \pm (1) \\ \gamma &= 94 \pm (1) \\ \delta &= 90 \pm (1) \end{aligned}$$

Esta estructura puede ser explicada suponiendo que cada átomo de iodo posee doce electrones en su capa de valencia (siete - propios, uno de cada cloro terminal y tres de cloros puente)- y que los electrones solitarios ocupan posiciones trans del octaedro; figura 17.

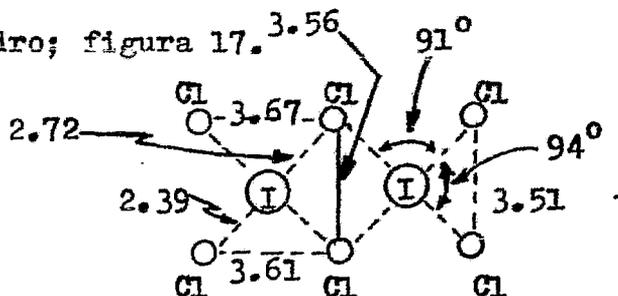


Figura 17 (6)

El  $\text{ICl}_3$  posee simetría  $D_{2h}$  (6)

La carga es igualmente distribuida a lo largo de los cuatro - enlaces I-Cl, mismos que son principalmente formados por electrones "p" sin hibridación " $sp^3$ ".

#### INTERHALOGENOS DEL TIPO $\text{AB}_5$

##### $\text{ClF}_5$

Se ha propuesto que la estructura del  $\text{ClF}_5$  es similar a la del  $\text{IF}_5$ , se han realizado estudios sobre la molécula del  $\text{ClF}_5$  (11) G. M. Begun y W. H. Fitcher; encontraron una estructura espacial bipyramidal cuadrada, cerrada en ángulos de  $90^\circ$ , que es - desusual en moléculas con seis átomos.

De acuerdo con D. F. Smith (12), el espectro infrarrojo del --

$\text{ClF}_5$  es similar al del  $\text{BrF}_5$ , dicho espectro indica que el  $\text{ClF}_5$  tiene una configuración bipyramidal cuadrada con el átomo de cloro casi en el plano de los cuatro átomos de flúor que forman la base de la pirámide y un par electrónico axial. Los cuatro átomos de flúor sufren una vibración asimétrica de estiramiento, dando una fuerte banda a  $732 \text{ cm}^{-1}$  a la cual se ha asignado una frecuencia de  $\sqrt{7}$ . La vibración de estiramiento  $\sqrt{1}$ , involucra el átomo de flúor del ápice de la pirámide lo cual da un pico a los  $786 \text{ cm}^{-1}$ . La vibración  $\sqrt{2}$  de estiramiento simétrico que involucra los cuatro átomos de flúor presenta un pico a  $544 \text{ cm}^{-1}$  que es muy débil comparada con  $\sqrt{7}$ , indicando que el ángulo de enlace es cerrado en  $90^\circ$ .

### $\text{BrF}_5$

-La estructura del  $\text{BrF}_5$ , es conocida por estudios espectroscópicos y por difracción de rayos "X"; estudios que sugieren firmemente que posee simetría  $C_4$ . El átomo central que es el bromo utiliza un conjunto de orbitales híbridos " $sp^3d^2$ ", uno de los cuales aloja al par electrónico solitario. Los ángulos son de  $85^\circ$ , la estructura puede representarse de la siguiente

manera:

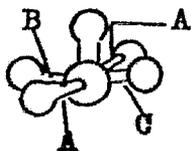


Figura 18  
cit. loc. (4)

$\text{BrF}_5$  (s)

A = 1.75

B = 1.82

C = 1.81

D = 1.68

ang. DA =  $85.4$

ang. DB =  $86.5$

ang. DC =  $80.5$

Uno de los enlaces (D) es significativamente más pequeño que los otros, la formación de estos enlaces se atribuye al máximo solapamiento (Principio de Pauling) o a la repulsión de Pauling entre pares electrónicos de unión.

La estructura típica de Lewis es la que a continuación se presenta:

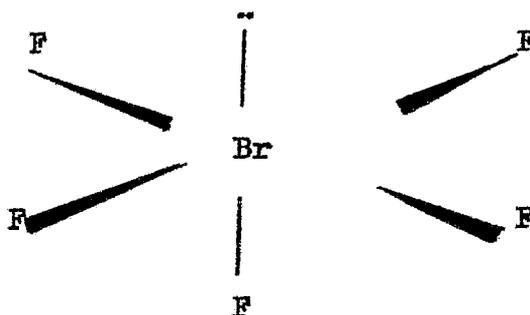


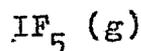
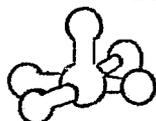
Figura 19

Como puede observarse, tiene un total de seis electrones de valencia, de los cuales cinco se encuentran compartidos y un par solitario. Según la orientación de los electrones este compuesto debe poseer una distribución en el espacio de octaédrico con ángulos de  $85^\circ$ .



La estructura molecular determinada por estudios espectroscópicos

picos del vapor de  $\text{IF}_5$  y por difracción de rayos "X", es la que se muestra en la figura 20:



longitud de enlace  $\approx 1.75$

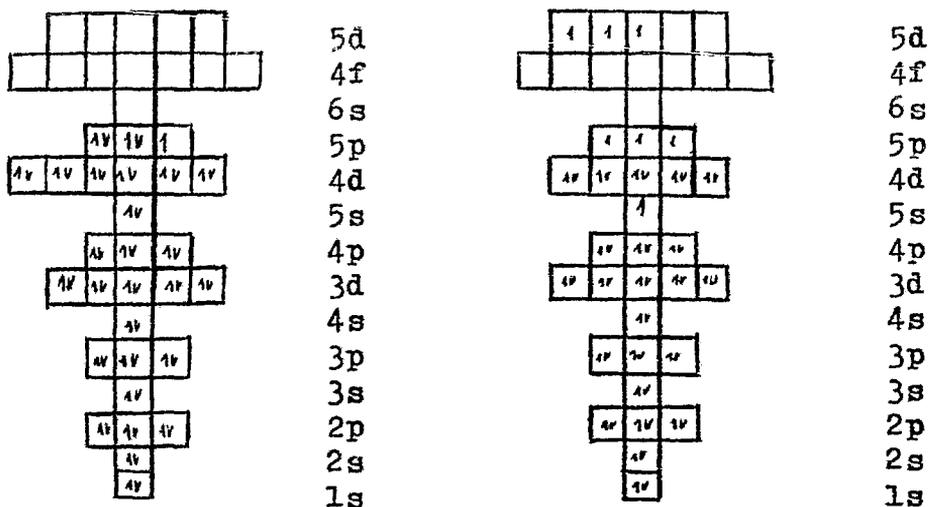
Figura 20

La estructura parece ser la de una bipirámide cuadrangular - con los vértices ocupados por los átomos de flúor y el iodo en el centro del cuadrado que forma la base. Cabe considerar que un vértice del octaédro se encuentra ocupado por un par de electrones solitario, los ángulos FIF, son aproximadamente de  $80-90^\circ$ . Dicha estructura es originada por la distribución electrónica en el átomo de iodo.

La estructura cristalina de este compuesto no ha sido determinada.



La evidencia más reciente supone una estructura de bipirámide pentagonal de simetría aproximadamente ( $D_{5h}$ ), con cinco átomos de flúor formando un cinturón que no es completamente coplanar; en esta estructura de bipirámide pentagonal, el iodo usa un orbital 5s, tres orbitales 5p, y tres orbitales 5d; por lo que los orbitales del tipo  $sp^3d^3$  son los que utiliza el iodo al formarse los enlaces en este compuesto. La longitud de los enlaces I-F es de un promedio de  $1.805 \text{ \AA}$ .



-Estado basal del yodo

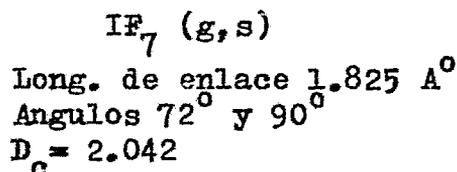
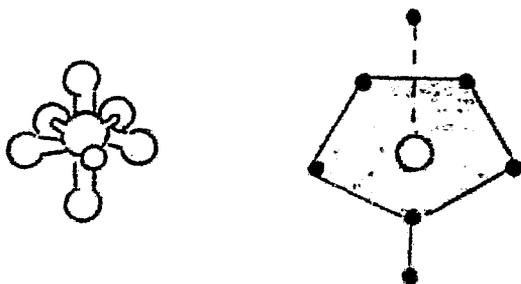
Hibridación  $sp^3d^3$ 

Figura 21

Estudios hechos por difracción de rayos "X", muestran que en estado sólido la bipirámide pentagonal se encuentra distorsionada (4). El promedio de la distancia I-F es de  $1.825 \text{ \AA}$ ; esto muestra que hay una considerable contracción, ya que comparada con la suma de los radios covalentes del yodo y del flúor ( $2.04 \text{ \AA}$ ) es muy corta. La estructura de este compuesto ha sido propuesta por George H. Duffey (13) y por H. H. Claassen (14).

P R O P I E D A D E S      F I S I C A S

Los interhalógenos  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$  e  $\text{ICl}_3$  son sólidos a temperatura ambiente, el  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$  e  $\text{IF}_5$  son líquidos y los otros compuestos interhalogenados son gases. Su color varía entre ellos desde incoloro hasta café rojizo.

La conductividad eléctrica es muy pequeña en estado sólido; en estado líquido algunos muestran también conductividad, lo cual ha sido explicado por que se entiende que dichos líquidos están ionizados.

Algunas propiedades físicas importantes de los interhalógenos están dadas en la tabla 5.

INTERHALOGENOS DEL TIPO AB

ClF

TABLA 5 (3), (2)

Nombre del compuesto.....	monofluoruro de cloro
Fórmula .....	ClF
Color	
gas .....	---
líquido .....	amarillo
sólido .....	---
Calor de formación Kcal/equiv...	-257 (G) -13.3
Punto de fusión .....	-155.6
Punto de ebullición .....	-100.3
Calor de vaporización Kcal/mol..	5.34, 4, 8
Carga sobre el cloro.....	0.09
Carga sobre el flúor .....	-0.09
Long. de enlace A .....	163
Constante de Trouton's.....	28.0

La constante de Trouton es la relación entre el calor de vaporización en cal/mol en el punto de ebullición normal en  $^{\circ}\text{K}$  representa a la entropía de vaporización en el punto de ebullición y se utiliza como medida del grado de asociación del líquido respecto a la fase gaseosa, los líquidos "normales" - es decir, aquellos que no se asocian apreciablemente en cualquiera de las dos fases tienen una constante de Trouton de -17-21. Valores mayores indican una asociación en fase gaseosa. En la tabla 6 se resumen las propiedades termodinámicas y el momento dipolar del ClF.

TABLA 6 (4)

Estado en condiciones normales... gas	
$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 13.4
$\Delta G^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 13.8
$\Delta S^{\circ}$ cal/grado/mol.....	1.2
$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 13.4
$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 13.8
$\Delta S^{\ddagger}$ cal/grado/mol.....	1.2
-D Kcal/mol.....	- 60.3
$\mu$ debyes.....	0.88

$\Delta H^{\ddagger}$ ,  $\Delta G^{\ddagger}$ ,  $\Delta S^{\ddagger}$  son constantes a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm. al formarse el compuesto en estado gaseoso.

### BrF

A temperatura ambiente, el monofluoruro de bromo es gas, la conductividad eléctrica en este compuesto es muy pequeña; algunas de sus propiedades físicas se indican en la tabla 7.

TABLA 7 (2),(3)

Nombre del compuesto.....	monofluoruro de bromo
Fórmula.....	BrF
Color	
gas.....	marrón pálido
líquido.....	rojo oscuro
sólido.....	anaranjado
Calor de formación Kcal/equiv.....	- 18.4
Punto de fusión.....	- 33
Punto ebullición.....	20
Calor de vaporización Kcal/mol.....	- 6.0
Carga sobre el bromo.....	0.13
Carga sobre el flúor.....	- 0.13
Long. de enlace A°.....	1.76
Constante de Trouton.....	20.5

TABLA 8 (4)

## DATOS TERMODINAMICOS DEL BrF

Estado en condiciones normales....	gas
$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 14.7
$\Delta G^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 18.3
$\Delta S^{\circ}$ cal/grado/mol.....	- 12.4
$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 18.4
$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 18.7
$\Delta S^{\ddagger}$ cal/grado/mol.....	1.2
-D Kcal/mol.....	- 59.4
$\mu$ debyes.....	1.29

$\Delta H^{\ddagger}$ ,  $\Delta G^{\ddagger}$  y  $\Delta S^{\ddagger}$  son constantes a 25°C y 1 atm. al formarse el compuesto en estado gaseoso.

El BrF, es un compuesto muy inestable, se descompone en Br<sub>2</sub>, BrF<sub>3</sub> y BrF<sub>5</sub>. Las entalpías estándar para la descomposición -

en  $\text{Br}_2 + \text{BrF}_3$  y  $\text{BrF}_5$  son:  $-2.1$  y  $-10.4$  Kcal. respectivamente. Otras propiedades del  $\text{BrF}$  son la energía de disociación y la constante de fuerza:

TABLA 9 (15)

$K \text{ dinas} \times 10^5$ .....	4.10
$D_0$ (e.v.).....	2.58 ó 2.17
$D_0/K$ alto D.....	0.63
$D_0/K$ bajo D.....	0.53

IF

Del IF, por ser tan inestable no se tienen datos sobre sus propiedades físicas.

BrCl

El  $\text{BrCl}$  se encuentra disociado:  $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ ; su constante de equilibrio en  $\text{CCl}_4$  es de  $0.145 \pm 0.006$ . Aproximadamente los mismos valores fueron obtenidos a  $15^\circ$  y  $10^\circ$ .

TABLA 10 (3)

Propiedades físicas del  $\text{BrCl}$ 

Nombre del compuesto...	Cloruro de bromo
Fórmula.....	$\text{BrCl}$
Color.....	---
$\Delta H_f^\circ 25^\circ$ Kcal/equiv....	3.51 (G)
Carga sobre el bromo...	0.04
Carga sobre el cloro...	-0.04

TABLA 11 (4)

## DATOS TERMODINAMICOS

Estado bajo condiciones normales.... gas		
$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol.....		3.46
$\Delta G^{\circ}$ Kcal/mol.....	-	0.24
$\Delta S^{\circ}$ cal/grado/mol.....		12.5
$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	-	0.21
$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	-	0.62
$\Delta S^{\ddagger}$ cal/grado/mol.....		1.4
-D Kcal/mol.....	-	51.5

$\Delta H^{\ddagger}$ ,  $\Delta G^{\ddagger}$  y  $\Delta S^{\ddagger}$  son constantes a  $25^{\circ}\text{C}$  y 1 atm. al formarse el compuesto en estado gaseoso.

Las constantes termodinámicas para la reacción de formación en  $\text{CCl}_4$  se dan en la tabla 12.

TABLA 12 (16)

$1/2\text{Br}_2(\text{CCl}_4)$	+	$1/2\text{Cl}_2(\text{CCl}_4)$	$\longrightarrow$	$\text{BrCl}(\text{CCl}_4)$
$H^{\circ}_{298}$ , cal.....				-312
$G^{\circ}_{298}$ , cal.....				-572
$S^{\circ}_{298}$ , cal.....				+ 0.872

ICl

El ICl existe en dos formas, la forma beta que consiste de -- tabletas de color café rojizo ( $m. 13.4^{\circ}\text{C}$ ), las cuales son -- inestables y pasan rápidamente a la forma alfa que consiste de agujas de color rojo rubí ( $m. 7.19^{\circ}\text{C}$ ). El ICl se disocia al hervir a presión atmosférica, su punto de ebullición no --

tura da valores de  $94.7 - 102^{\circ}\text{C}$ .

A temperatura ambiente es sólido. La conductividad es muy pequeña en estado sólido; en estado líquido muestra una mayor conductividad, lo cual ha sido explicado por que se entiende que en estado líquido se ioniza.

Este compuesto fusionado, conduce la corriente eléctrica como ya se dijo, un valor reciente de la conductividad específicas de  $4.58 \times 10^{-3} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  y  $4.57 \times 10^{-3} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  (ambos a  $35^{\circ}$ )

(17). Fialkov y Shor loc. cit. (1), también estudiaron que la variación de la conductividad con la temperatura se extiende en un máximo rango de  $50-70^{\circ}$  y sobre ésta temperatura decrece la conductividad lo cual ha sido atribuido a la disociación termica. H. J. Emeléus y N. N. Greenwood (17), han confirmado los resultados anteriores y además confirmaron que no es debido a descomposición potencial.

En la electrólisis de la sal fundida, ambos iodo y cloro aparecen en el ánodo. Determinaciones mediante el uso de electrodos de plata indican que cerca de 1.5 eq. de cloro y menos de un equivalente de iodo por Faraday son liberados en el ánodo y parece ser que la disociación ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación química



F. Fairbrother loc.cit. (1), encontró que el momento dipolar del ICl en  $\text{CCl}_4$  y ciclohexano es 1.47 y 1.49 D, respectivamente

te lo cual es casi el doble del momento dipolar en fase gaseosa y sugiere que en disolventes de alta constante dieléctrica debería estar libre de formación de iones, esta sugerencia parece ser correcta, aún cuando el ion cloruro es probablemente solvatado produciendo ( $\text{ICl}_2^-$ ). Se dispone de pocos datos sobre la conductividad del  $\text{ICl}_3$ , pero se cree que la conductividad del  $\text{ICl}$  es la mitad de la del  $\text{ICl}_3$ .

TABLA 13 (4)

DATOS TERMODINAMICOS DEL  $\text{ICl}$ 

Estado en condiciones normales....	sólido
$\Delta H^\circ$ Kcal/mol.....	- 7.67
$\Delta G^\circ$ Kcal/mol.....	- 3.36
$\Delta S^\circ$ cal/grado/mol.....	-14.5
$\Delta H^\ddagger$ Kcal/mol.....	- 3.35
$\Delta G^\ddagger$ Kcal/mol.....	- 3.76
$\Delta S^\ddagger$ cal/grado/mol.....	1.4
$-D$ Kcal/mol.....	-49.6
$\mu$ debyes.....	0.63

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  son constantes a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. al formarse el compuesto en estado gaseoso.

De acuerdo con la regla de Trouton la entropía de vaporización de un líquido no asociado es de 21 calorías. Los valores que se dan a continuación, indican que el  $\text{ICl}$  es un líquido asociado o polar.

TABLA 14 (18)

## PRESION DE VAPOR Y OTROS DATOS CONCERNIENTES AL ICl

Temp. °C	Temp. °C	Presión de vap.	$\Delta H$ , calor molar de vaporización	$\Delta H/T$ entalpía de vaporización (ebullición) cal.
35	308.1	48.0		
			10.140	27.18
40	313.1	62.5		
			10.290	27.50
45	318.1	81.0		
			10.080	27.02
50	323.1	103.6		
			10.200	27.34
55	328.1	131.9		
			10.100	27.08
60	333.1	166.0		
			10.302	27.66
65	338.1	209.0		
			10.460	28.00
70	343.1	261.7		

Tales valores son el promedio de cuatro determinaciones de presión de vapor (las medidas individuales no variaron en más de 0.25 mm.)

Los datos de la columna cuatro de la tabla anterior, fueron obtenidos con la ecuación de Clausius Clapeyron:

$$2.302 \log P_2/P_1 = H/R \cdot T_2 - T_1 / T_2 T_1$$

$P_2$  y  $P_1$  son las presiones de vapor a las temperaturas  $T_2$  y  $T_1$  respectivamente.  $\Delta H$  es el calor molar de vaporización.

Ya se hizo mención de que el ICl no tiene un punto de ebulli-

ción bien definido, entonces el valor usado para obtener los valores de la columna cuatro fue de  $100^{\circ}$  ó  $373.1^{\circ}\text{K}$ . Los valores de la columna cinco indican que el ICl es un líquido asociado o polar.

Jacob. Cornog y R. A. Korges (18), hicieron el siguiente estudio: El ICl contenido en un recipiente expuesto a la humedad del aire, formó en el fondo del recipiente un sedimento de  $\text{IO}_5$ , dicha exposición del ICl influyó en su conductividad.

Al destapar el recipiente que contenía el ICl por dos minutos no ocurrió cambio medible en la conductividad, la exposición del ICl al aire húmedo por veinte minutos, causó un incremento en la conductividad específica de 0.004589 a 0.00521 y quitando el tapón del recipiente por 100 minutos, el incremento en la conductividad fue de 0.01327 ohms.

De los resultados de presión de vapor, se infiere que el ICl es un líquido asociado; por lo que puede esperarse que actúe como disolvente ionizante.

La validez de lo anterior puede ser comprobado experimentalmente con soluciones de KCl y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; midiendo la conductividad a diferentes diluciones.

TABLA 15 (18)

## CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES EN ICl a 35°

Conc. Molal del soluto	Conduct. Esp. de la celda	K, Conduct. Esp. del soluto	Equiv. de conductividad
Cloruro de potasio como Solutio			
0	4583 x 10 <sup>-6</sup>	...	...
0.5	18,975	14,387 x 10 <sup>-6</sup>	28.76
.25	12,140	7,522	30.21
.125	8,494	3,996	31.20
.0625	6,491	1,903	30.43
.02083	3,230	642	30.81
.00993	4,797	84	31.19
Cloruro de amonio como Solutio			
0	4588	...	...
1	24,175	19,650	19.65
0.5	15,770	10,982	21.96
.33 <sup>1/3</sup>	12,100	7,852	22.64
.16 <sup>2/3</sup>	8,558	3,970	23.82
.08 <sup>1/3</sup>	6,642	2,034	24.64

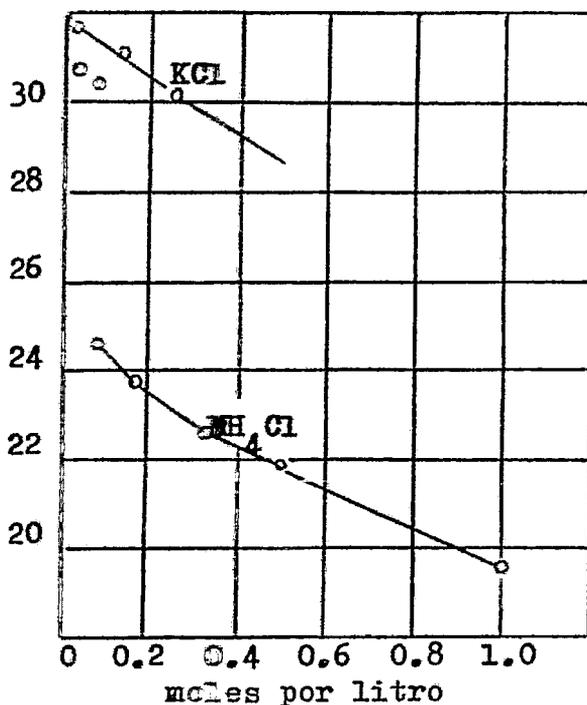
Las columnas uno y cuatro de la anterior tabla son graficadas, en la figura 22, se observan los resultados;

(1).- El KCl disuelto en ICl incrementa la conductividad marcadamente; sin embargo después de la primera dilución el equivalente de conductividad no muestra más incremento.

(2).- El NH<sub>4</sub>Cl diluido en ICl también muestra evidencia de disociación en la solución, aunque el equivalente de conductividad es

menor que en el agua, este incremento con la dilución es enteramente análogo al comportamiento de una disolución de algún electrólito en agua.

Figura 22



Puede entonces concluirse que el ICl actúa como un disolvente disociante en KCl y en NH<sub>4</sub>Cl

### IBr

Como se dijo ya, el IBr a temperatura ambiente es sólido, su punto de fusión es +15° y su punto de ebullición es de +116°.

De este compuesto no se tiene mucha información ya que es inestable. La conductividad específica que presenta el monobromuro de yodo es de  $6.4 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 45°.

TABLA 16 (4)

## CONSTANTES TERMODINAMICAS DEL IBr

Estado en condiciones normales....	sólido
$\Delta H_f^\ddagger$ Kcal/mol.....	- 1.42
$\Delta G_f^\ddagger$ Kcal/mol.....	- 1.83
$\Delta S_f^\ddagger$ cal/grado/mol.....	1.4
-D Kcal/mol.....	-41.9
$\mu$ debyes.....	1.26

$\Delta H_f^\ddagger$ ,  $\Delta G_f^\ddagger$  y  $\Delta S_f^\ddagger$  se refieren a la formación del compuesto a 25° y a una atmósfera de presión.

ClF<sub>3</sub>

El ClF<sub>3</sub> es líquido a temperatura ambiente, es menos volátil - que el flúor lo cual facilita su manejo a pesar de que es más reactivo que el mismo flúor.

A continuación se resumen las propiedades físicas más importantes.

TABLA 17 (2),(3)

Fórmula .....	ClF <sub>3</sub>
Color	
gas.....	ninguno
líquido.....	verde pálido
sólido.....	blanco
Calor de formación Kcal/equiv.....	- 14.0
Punto de fusión.....	- 82.6
Punto de ebullición.....	12.1
Calor de fusión Kcal/mol.....	1.82
Calor de vaporización Kcal/mol.....	6.58

Continuación de tabla:

Densidad g/ml.....	1.98 (L),181
Carga sobre el cloro.....	0.13
Carga sobre el flúor.....	-0.04
Longitud de enlace A <sup>o</sup> .....	1.60 (1) 1.70 (2)
Conductividad esp. a 25 <sup>o</sup> C. ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> .....	3.9X10 <sup>-9</sup>
Constante dieléctrica del líquido a 25 <sup>o</sup> C	4.304
Constante de Trouton.....	23.1

TABLA 18 (4)

DATOS TERMODINAMICOS DEL ClF<sub>3</sub>

Estado en cond. normales.. gas

$\Delta H^o$  Kcal/mol.....- 38.8

$\Delta G^o$  Kcal/mol.....- 29.5

$\Delta S^o$  cal/grado/mol.....- 31.3

$\Delta H^\ddagger$  Kcal/mol.....- 38.8

$\Delta G^\ddagger$  Kcal/mol.....- 29.5

$\Delta S^\ddagger$  cal/grado/mol.....- 31.3

-D Kcal/mol.....-122.4

$\mu$  debyes..... 0.554

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  son mediciones efectuadas a 25<sup>o</sup>C. y a 1 atm. de presión en la formación del gas.

BrF<sub>3</sub>

A temperatura ambiente es líquido, de color amarillo con un punto de ebullición de 125.8<sup>o</sup>C. a 760 mm., es el menos volátil de todos los fluoruros de halógeno, tiene un punto de fusión de 8.8<sup>o</sup>C., su densidad es de 2.8030 g/ml, presenta una conduc-

tividad de  $8.1 \times 10^{-3} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . En estado sólido también presenta conductividad; lo cual indica que es un enrejado iónico. Tiene un índice de refracción de 1.4536. Su calor de vaporización es de 4.03 Kcal/mol.

En la tabla 19 se presentan algunos datos termodinámicos del trifluoruro de bromo.

TABLA 19 (4)

DATOS TERMODINAMICOS DEL  $\text{BrF}_3$

Estado en condiciones normales..	líquido
$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 75
$\Delta G^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 57
$\Delta S^{\circ}$ cal/grado/mol.....	- 60
$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 67.1
$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 54.9
$\Delta S^{\ddagger}$ cal/grado/mol.....	- 40.9
-D Kcal/mol.....	-144.9
debyes.....	1.0

$\Delta H^{\ddagger}$ ,  $\Delta G^{\ddagger}$  y  $\Delta S^{\ddagger}$  son mediciones efectuadas a  $25^{\circ}\text{C}$ . y 1 atm. de presión en la formación del gas.

La constante dieléctrica del  $\text{BrF}_3$ , no puede ser determinada con equipo convencional por ser tan reactivo, pero se supone que es elevada; sin embargo la conductividad es mucho más pequeña que la de las sales fundidas; por lo que puede ser considerado el  $\text{BrF}_3$  como un compuesto molecular.

El  $\text{BrF}_3$ , es un compuesto que obedece la ley de Ohm, cuando --

se aplica un voltaje de corriente directa, son obtenidos los siguientes resultados:

TABLA 20 (19)

Voltaje.....	0.0336	0.0664	0.098	0.144	0.177	0.212	0.266
Corriente X $10^6$	30	60	90	130	160	190	240
$10^{-3}$ V/C.....	1.12	1.11	1.09	1.11	1.11	1.12	1.11
Voltaje.....	0.306	0.394	0.518	0.620	0.702	0.810	0.875
Corriente X $10^6$	280	360	480	560	640	740	800
$10^{-3}$ V/C.....	1.09	1.09	1.08	1.11	1.10	1.10	1.09

Como se observa, la resistencia puede considerarse constante. Los datos dados en la tabla veinte, se obtuvieron al aplicar un voltaje de corriente directa a una celda que contenía  $\text{BrF}_3$  y las medidas se tomaron con un potenciómetro y un circuito normales. Similares resultados han sido obtenidos con el  $\text{BrF}_3$  sólido.

Cuando se aplicó un potencial de 25 volts al  $\text{BrF}_3$ , a  $25^\circ\text{C}$  por una hora, no hubo evolución de gas; pero en el líquido, alrededor del cátodo hubo un cambio de coloración de amarillo a café, mientras que en el ánodo permaneció la coloración amarilla; lo que sugiere que el  $\text{BrF}_3$  es disociado en los iones  $(\text{BrF}_2)^+$  y  $(\text{BrF}_4)^-$ .

Como la conductividad de una solución es una función de la concentración y movilidad de las especies iónicas presentes,

se han hecho varios estudios de la conductividad de soluciones en  $\text{BrF}_3$ . Emeléus y A. Woolf (19), realizaron mediciones de la conductividad específica adicionando bromo libre, con lo cual se observó un decrecimiento en la misma conductividad como puede verse a continuación:

TABLA 21 (19)

Gramos de $\text{Br}_2$ adicionados a 27g. de $\text{BrF}_3$	0	1.07	2.93	3.82
Tiempo en minutos.....	0	165	200	335
Conductividad $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^3$ a $25^\circ\text{C}$ .....	8.0	7.02	7.0	7.72

También hicieron mediciones de la conductividad, variando la temperatura (Para dos muestras)

TABLA 22 (19)

Temperatura.....	$10.1^\circ$	$14.8^\circ$	$25.0^\circ$	$35.0^\circ$	$45.0^\circ$	$55.0^\circ$
Conduct. $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ (A)..	8.12	8.11	8.00	7.78	7.48	7.08
Temperatura.....	$9.0^\circ$	$10.0^\circ$	$20.0^\circ$	$30.0^\circ$	$40.0^\circ$	$50.0^\circ$
Conduct. $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ (B)..	8.13	8.14	8.09	7.87	7.58	7.14

También Herbert y H. Hyman y Joseph (20), realizaron experimentos de este tipo. La tabla 23 muestra que hay en la conductividad un decrecimiento, poniendo de manifiesto la reducción del contenido de  $\text{BrF}_3$  por formación de  $\text{BrF}$ .

TABLA 23 (20)

CONDUCTIVIDAD ESPECIFICA ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )  $\times 10^{-3}$ 

Temp. °C % moles de BrF	25	30	35	40	45	50
0.00	8.01	7.92	7.80	7.65	7.47	7.27
0.88	7.88	7.77	7.62	7.44	7.25	7.05
2.61	7.39	7.28	7.14	6.96	6.73	6.49
3.99	7.21	7.03	6.83	6.61	6.38	6.15
4.73	7.26	7.02	6.77	6.50	6.23	5.96
6.14	7.66	7.32	6.98	6.65	6.30	5.95
7.78	8.26	7.45	7.00	6.52	6.32	6.05
9.41	8.68	8.22	7.74	7.25	6.77	6.30
12.68	10.52	9.68	8.86	8.11	7.43	6.80
16.09	11.97	10.98	10.10	9.23	8.39	7.53
16.40	12.52	11.61	10.64	9.62	8.59	7.64

El coeficiente de temperatura negativo, es atribuido a la inestabilidad termica de los iones, como ya se dijo, las especies iónicas son menos estables a elevadas temperaturas, concluyendo que la reacción:  $\text{BrF}_2^+ + \text{BrF}_4^- \rightleftharpoons (\text{BrF}_2\text{BrF}_4) \rightleftharpoons 2\text{BrF}_3$ , procede más hacia la derecha que la disociación hacia la izquierda. En la tabla 24 se enlistan los resultados obtenidos de soluciones de bromo en  $\text{BrF}_3$ , en dicha lista se observan los incrementos de la conductividad originados por el  $\text{BrF}_3$ . Las mediciones se hicieron en celdas de clorotrifluoroetileno con electrodos de polietileno y aisladores de teflón.

TABLA 24 (20)

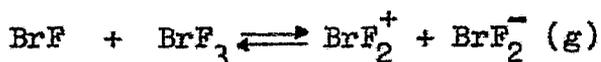
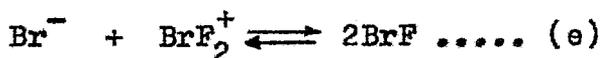
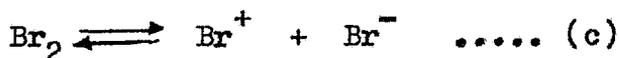
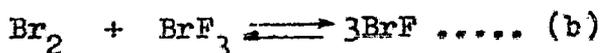
## CONDUCTIVIDAD DEL TRIFLUORURO DE BROMO EN BROMO A 25°C.

Conc. (mol/l)	Conductividad Especifica		(ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
0.499	0.073	0.03	
0.621	0.31	0.02	
0.712	0.81	0.03	
0.838	0.85	0.09	
0.903	2.11	0.07	
0.905	2.32	0.19	
1.017	4.38	0.38	
1.089	6.04	0.36	
1.257	10.1	1.05	
20.5 <sup>a</sup>	8020.0		

<sup>a</sup> Trifluoruro de bromo puro.

Fluoruros intermediarios y especies iónicas pueden ser postulados para la mezcla de bromo y trifluoruro de bromo. Se cree que las observaciones experimentales pueden ser explicadas satisfactoriamente en terminos de la especie molecular BrF, la especie iónica Br<sup>+</sup> y el par iónico Br<sup>+</sup>BrF<sub>4</sub><sup>-</sup>, en adición a los componentes iónicos BrF<sub>2</sub><sup>+</sup> y BrF<sub>4</sub><sup>-</sup> ya identificados en BrF<sub>3</sub> puro. Se han establecido las siguientes ecuaciones para la mezcla -

$$\text{Br}_2 + \text{BrF}_3:$$



(Aunque la existencia del  $\text{BrF}_2^-$ , no ha sido establecida)



Del  $\text{IF}_3$ , no se conocen propiedades químicas ni físicas; solamente se supone que es un polvo amarillo.



El  $\text{ICl}_3$  es un producto que es una especie de pelusa de color anaranjado y que se descompone rápidamente, de 47 a 62°C.

Se dispone de algunos datos sobre su conductividad; soluciones del compuesto en nitrobenzeno, ácido acético y bromo, loc.cit.

(1) han mostrado ser conductoras, la conductividad del  $\text{ICl}_3$  en su punto de fusión (101°C) es de  $8.4 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , casi el doble del valor del  $\text{ICl}$  a 35°C; conductividad que se incrementa sobre los 111°C y entonces decrece no existiendo descomposición potencial.

TABLA 25 (4)

DATOS TERMODINAMICOS DEL  $\text{ICl}_3$ 

Estado en condiciones normales.....	sólido
$\Delta H^\circ$ Kcal/mol.....	- 21.1
$\Delta G^\circ$ Kcal/mol.....	- 5.36
$\Delta S^\circ$ cal/grado/mol.....	- 52.9

INTERHALOGENOS DEL TIPO  $\text{AB}_5$  $\text{ClF}_5$ 

TABLA 26 (3)

PROPIEDADES FISICAS DEL  $\text{ClF}_5$ 

Color	
gas.....	incolore
líquido.....	blanco
sólido.....	blanco
Punto de fusión.....	$-103 \pm 4^\circ$
Punto de ebullición.....	- 14.0
Densidad g/ml.....	2.696
Constante de Trouton.....	- 21.8

Se ha medido la presión de vapor en el rango  $-79.0$  a  $+25^\circ\text{C}$ . —  
(21); la presión se ha calculado con la siguiente ecuación:

$$\log. P \text{ mm.} = 7.2683 - 1137.16/T^\circ\text{K}$$

La magnitud de la presión de vapor a la temperatura correspondiente es:

(T°C), (P mm): -79.2, 16.5; -63.2, 55.0; -50.0, 128.0; -45.3, 166.0; -35, 290.0; -26.2, 453.5; -23.7, 507; -17.9, 634.5; -14.5, 734.5; -0.2, 1293; +24.8, 2855.

El ClF<sub>5</sub> en estado líquido no se encuentra asociado.



TABLA 27 (3)

PROPIEDADES FISICAS

Color	
gas.....	incoloro
líquido.....	incoloro
sólido.....	incoloro
Punto de fusión.....	- 60.5
Calor de fusión Kcal/mol.....	1.74
Punto de ebullición.....	40.5
Calor de vaporización Kcal/mol.....	7, 20, 7, 31
Densidad g/ml.....	2.46 (L) 3.09 (S)
Carga sobre el bromo.....	0.23
Carga sobre el flúor.....	0.05
Índice de refracción molar Lorentz-Lorenz.	15.41 cc.
Conductividad específica a 25°C.....	$9.1 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Momento dipolar.....	1.51 D.
Constante dieléctrica del líquido a 25°C..	7.76
Constante de Trouton .....	23.2
C <sub>p</sub> a 313.7°K.....	24.49

TABLA 28 (4)

CONSTANTES TERMODINAMICAS DEL  $\text{BrF}_5$ 

Estado en condiciones normales... líquido	
$\Delta H^\circ$ Kcal/mol.....	- 127.5
$\Delta G^\circ$ Kcal/mol.....	- 101.9
$\Delta S^\circ$ cal/grado/mol.....	- 86.0
$\Delta H^\ddagger$ Kcal/mol.....	- 124.0
$\Delta G^\ddagger$ Kcal/mol.....	- 101.9
$\Delta S^\ddagger$ cal/grado/mol.....	- 74.0
-D Kcal/mol.....	- 238.5

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  son constantes a  $25^\circ\text{C}$ . y 1 atm. al formarse el compuesto en estado gaseoso.

En estado líquido el  $\text{BrF}_5$  muestra conductividad, lo que indica que se encuentra ionizado; es un líquido que no está asociado; si se mezcla con HF o con  $\text{BrF}_3$  la conductividad aumenta. En la tabla 29 se presenta el registro de mediciones de conductividad del  $\text{BrF}_5$  adicionado con HF, se aprecia que ambos compuestos aunque puros son escasamente conductores, al ser mezclados se ionizan ampliamente.

TABLA 29 (20)

CONDUCTIVIDAD DE LA MEZCLA  $\text{BrF}_5\text{-HF}$ 

$\frac{\% \text{HF}}{\text{mol}}$	-10	Conductividad Específica ( $10^{-3} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$10^0$
0		0.0001	
-4.0	0.0035	0.0029	0.0024
-9.6	0.40	0.35	0.33
53.5	1.25	1.2	1.0
72.0	7.8	9.2	10.4
82.7 (100)	4.2	4.6	4.7

 $\text{IF}_5$ 

El  $\text{IF}_5$  a temperatura ambiente es líquido incoloro, volátil, absorbe intensamente en la región del ultravioleta. En la tabla 30 se resumen las propiedades físicas de este compuesto

TABLA 30 (2),(3)

## RESUMEN DE PROPIEDADES FISICAS

Fórmula.....	$\text{IF}_5$
Color	
gas.....	incoloro
líquido.....	incoloro
sólido.....	incoloro
Calor de formación Kcal/equiv	-40.9
Punto de fusión.....	8.5
Punto de ebullición.....	97.0
Carga sobre el iodo.....	0.38
Carga sobre el flúor.....	- 0.08
Calor de vaporización Kcal/mol	9.9
Constante de Trouton.....	26.3

Continuación tabla:

Constante dieléctrica del líquido a 25°C....	36.14
Conductividad específica a 25°C.....	$5.4 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

TABLA 31 (4)

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Estado en condiciones normales....	líquido
$\Delta H^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 205.3
$\Delta G^{\circ}$ Kcal/mol.....	- 180.3
$\Delta S^{\circ}$ cal/grado/mol.....	- 84.0
$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 202.6
$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal/mol.....	- 180.6
$\Delta S^{\ddagger}$ cal/grado/mol.....	- 73.6
-D Kcal/mol.....	- 312.1

$\Delta H^{\ddagger}$ ,  $\Delta G^{\ddagger}$  y  $\Delta S^{\ddagger}$  son constantes a 25°C. y 1 atm. al formarse el compuesto en estado gaseoso.

La conductividad eléctrica es muy pequeña en estado sólido, - en el estado líquido es más conductor; lo que es atribuido a - que en estado líquido se ioniza de acuerdo a la siguiente —



La evidencia de que en estado líquido existen iones se ha tenido con los estudios hechos por Emeléus y Sharpe (22), quienes han aislado el compuesto  $\text{KIF}_6$ , por lo que es posible que los iones  $\text{IF}_6^+$  e  $\text{IF}_6^-$  estén contenidos en el  $\text{IF}_5$  líquido. La conductividad específica tiene un coeficiente de temperatura positivo, el incremento en ella es debido al incremento en la movi-

lidad de los iones más que a la compensación de su inestabilidad termica.

La Ley de Ohm no es obedecida por este compuesto, a este respecto hay evidencias de un efecto de polarización que sucede por una baja difusión de los productos formados en los electrodos; hay pocas interacciones de dichos productos para re-formar  $IF_5$ .

TABLA 32 (19)

CONDUCTIVIDAD TIPIGA DEL  $IF_5$   
PARA DOS MUESTRAS (A Y B)<sup>5</sup>

Temperatura.....	10.0°	15.0°	20.0°	25.0°	31.0°	39.0°	40.0°
Conductividad ( $ohm^{-1}cm^{-1} \times 10^5$ ) (A)	1.61	1.89	2.08	2.30	2.52	2.78	2.81
Temperatura.....	9.8°	25.0°	35.0°	10.2°(C)	13.3°(C)	19.0°(C)	25.0°(C)
Conductividad ( $ohm^{-1}cm^{-1} \times 10^5$ ) (B)	1.78	2.45	3.12	1.91	2.05	2.28	2.55

$IF_7$

TABLA 33 (3)  
PROPIEDADES FISICAS DEL  $IF_7$

Color	
gas.....	incolero
líquido.....	incolero
sólido.....	blanco
Punto de fusión.....	4.5
Punto de ebullición.....	5.5
Calor de vaporización Kcal/mol...	7.37
Densidad g/ml.....	3.75 (L)
Carga sobre iodo.....	0.40
Carga sobre flúor.....	-0.36

TABLA 34 (4)

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL  $\text{IF}_7$ 

Estado en condiciones normales.....	gas
$\Delta H^\circ$ Kcal/mol.....	-224.3
$\Delta G^\circ$ Kcal/mol.....	-194.3
$\Delta S^\circ$ cal/grado/mol.....	-100.8
$\Delta H^\ddagger$ Kcal/mol.....	-231.7
$\Delta G^\ddagger$ Kcal/mol.....	-196.6
$\Delta S^\ddagger$ cal/grado/mol.....	-118.0
-D Kcal/mol.....	-378.0
$\mu$ debyes.....	< 0.03

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  son constantes a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm. al formarse el compuesto en estado gaseoso.

## P R O P I E D A D E S   Q U I M I C A S

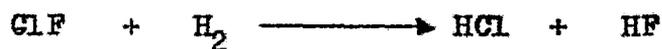
En general las propiedades químicas de los compuestos interhalogenados son similares a las propiedades químicas de los mismos halógenos. Todos son muy reactivos, son muy oxidantes; — reaccionan con la mayoría de los elementos; algunos se hidrolizan en forma explosiva; algunos reaccionan con los dobles enlaces olefinicos.

A continuación se describen las propiedades de éstos compuestos.

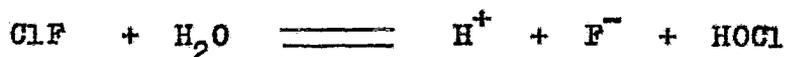
### INTERHALOGENOS DEL TIPO AB

#### ClF

El monocloruro de flúor posee una gran reactividad, ataca a — los metales; en este compuesto el cloro tiene un alto poder — oxidante. Al reaccionar, el flúor como es de esperarse desplaza al resto de los halógenos y a otros elementos; como en las siguientes reacciones:

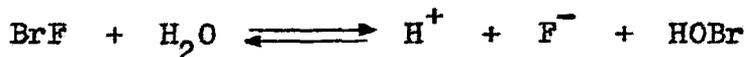


La reacción de hidrólisis es la siguiente:



BrF

El monofluoruro de bromo se dismuta muy fácilmente en  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrF}_3$  y  $\text{BrF}_5$ , estos productos de desproporción son más estables que el mismo  $\text{BrF}$ . El monofluoruro de bromo como todos los interhalógenos es muy reactivo, reacciona con la mayoría de los elementos formando los bromuros correspondientes (mezclas de bromuros). Se hidroliza de acuerdo a la siguiente ecuación:

IF

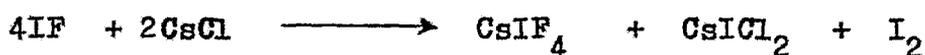
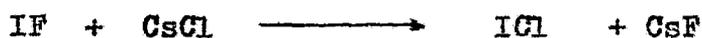
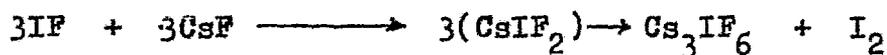
El monofluoruro de iodo es muy inestable, el más inestable de los compuestos interhalogenados; casi siempre se forma en su lugar los fluoruros superiores; no es fácil explicar la inestabilidad del  $\text{IF}$ , (3); sobre todo si se tiene en cuenta que el flúor en los fluoruros superiores no está tan reducido como en los monofluoruros.

Por regla general las energías de los enlaces individuales de un elemento determinado son siempre más bajas en sus estados de oxidación superiores.

Este compuesto se desproporciona así:

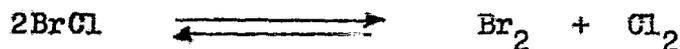


La estabilidad del IF se ha considerado en relación a los valores de la energía de disociación al obtener la energía de disociación se encontraron dos valores: 2.87 e.v que es igual a 66 Kcal/mol y 1.98 e.v que equivale a 46 Kcal/mol. El valor de 2.8 e.v sugiere que el IF es una molécula muy estable, sin embargo el valor de 1.98 e.v hace pensar que el IF no debería ser detectado químicamente. En realidad se ha estudiado poco acerca de la química del IF, solo algunos como Martín Schmei ber Peter Sartori, Naumann Dierter (23), han estudiado algunas propiedades químicas de este compuesto. Algunas de sus reacciones son las siguientes:



### BrCl

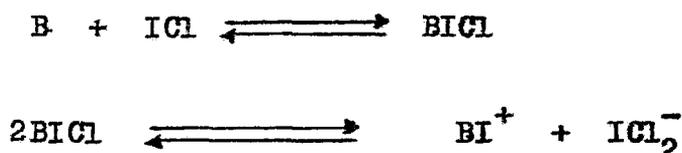
El BrCl existe solo en equilibrio con cloro y bromo, a la temperatura ordinaria está disociado en un 43%, en estado gaseoso es más inestable que en solución, (24).



El BrCl puede ser considerado como ácido de Lewis ya que reacciona con bases como lo son:  $\text{Br}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  y  $\text{H}_2\text{O} (\text{L})$ .

ICl

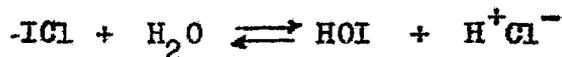
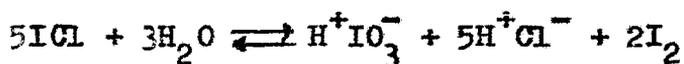
Así como el BrCl es considerado ácido de Lewis, el ICl también reacciona con "bases" ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $H_2O$ , etc.); los productos de tales reacciones son iones trihaluro. La ecuación general del ICl al reaccionar con cualquier sustancia donadora de electrones es la que se presenta a continuación:



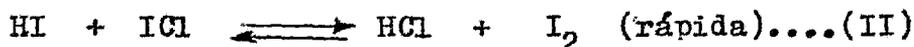
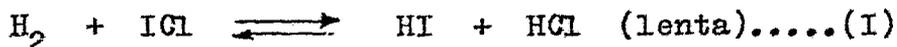
En donde "B" es cualquier sustancia donadora de electrones.

En contacto con el ion cloruro el ICl establece un equilibrio con el ion dicloroyoduro:  $ICl + Cl^- \rightleftharpoons ICl_2^-$

Las reacciones de hidrólisis son:



La reacción:  $H_2(g) + 2ICl(g) \rightleftharpoons 2HCl(g) + I_2(g)$ , ha atraído la atención, la reacción a una temperatura entre  $205^\circ$  y  $240^\circ$  ha sido seguida iodométricamente por W. D. Bonner, Gore y Yost. loc.cit.(1), quienes obtuvieron el valor de 33.9 Kcals. para la energía de activación de la reacción más lenta en el mecanismo sugerido:



Las energías de activación para estas reacciones fueron calculadas por A. Sherman y N. Li (25), siendo de 39 y 41 Kcals. - respectivamente; esto puede hacer la reacción (II) la más lenta; por lo tanto Sherman y Li sugirieron un mecanismo alternativo, de energía de activación baja que reemplace a la reacción (II).

El monogloruro de iodo - hidrógeno ha sido estudiado potenciométricamente (26), deduciendo que primero ocurre la disociación del compuesto interhalogenado en átomos de iodo y cloro.

### IBr

El IBr se disocia:  $2\text{IBr} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{Br}_2$ , forma iones trihaluro

con "bases":  $\text{IBr} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{IBr}_2^-$ ,  $\text{IBr} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{IBrCl}^-$

Reacciona con bromuro de cesio:  $\text{CsBr} + \text{IBr} \rightleftharpoons \text{CsIBr}_2$

Reacciona con agua:  $\text{IBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{H}^+\text{Br}^-$

La constante de equilibrio es:  $(\text{HOI})(\text{Br}^-)(\text{H}^+)/(\text{IBr}) = 1.5 \times 10^{-7}$

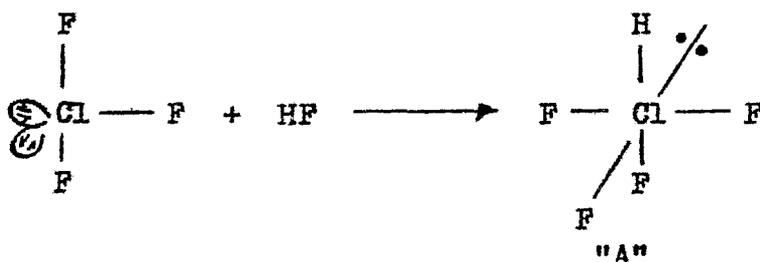
INTERHALOGENOS DEL TIPO  $\text{AB}_3$

### $\text{ClF}_3$

El trifluoruro de cloro se dimeriza:  $2\text{ClF}_3 \rightleftharpoons (\text{ClF}_3)_2$

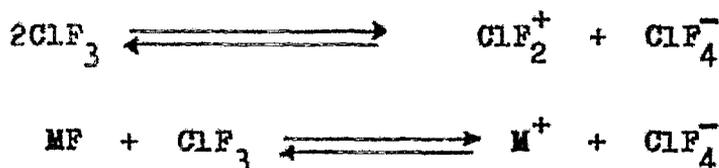
en un rango de temperatura de  $9 - 24^{\circ}$  y presión de 300-800mm. El grado de asociación a  $20^{\circ}$  es de 0.054; el dímero se forma mediante puentes de flúor. También el  $\text{ClF}_3$  sufre reacciones de intercambio iónico:

$\text{ClF}_3 + \text{BrF}_3 \rightleftharpoons \text{ClF}_2^+ + \text{BrF}_4^-$ ; en donde el  $\text{ClF}_3$  actúa como "base". Otro ejemplo es:  $2\text{HF} + \text{ClF}_3 \rightleftharpoons \text{ClF}_2^+ + 2\text{HF}_2^-$  que puede tener lugar via formación de complejos del tipo representado con la letra "A"; se cree que es relativamente estable.



Es importante mencionar que el intercambio de flúor entre el  $\text{ClF}_3$  y el  $\text{F}_2$  es esencialmente cero.

El trifluoruro de cloro reacciona con otros compuestos como son:  $\text{KF}$ ,  $\text{RbF}$  o  $\text{CsF}$ . La ecuación que representa la reacción general es:  $\text{MF} + \text{ClF}_3 \longrightarrow \text{MClF}_4$ ; en donde  $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Rb}$  o  $\text{Cs}$ ; dichas reacciones se verifican via solvólisis, como se expresa a continuación:



Algunas conversiones de fluoruros metálicos alcalinos en poli fluorohalatos mediante el uso de  $\text{ClF}_3$  se presentan a continuación:

TABLA 35 (27)

SOLVOLISIS DE FLUORUROS METALICOS  
CON TRIFLUORURO DE CLORO A  $100^\circ$

Fluoruro Metálico	Razon Molecular $\text{ClF}_3$ $\text{MF}_3$	Análisis del Producto		Observaciones
		Cl	F	
LiF	8	No reacciona		
NaF	8	No reacciona		
KF	8	14.7	64.7	Conversión de KF a $\text{KClF}_4$ en un 56.4%, Resultando un sólido blanco cristalino. Teóricamente es: $\text{KClF}_4 \cdot 0.8\text{KF}$ : Cl, 18.2; F, 46.5%
RbF	7	15.4	37.3	Conversión de Rb a $\text{RbClF}_4$ en un 85.2%, Resultando un sólido cristalino color rosa. Teóricamente es: $\text{RbClF}_4 \cdot 0.2\text{RbF}$ : Cl, 16.5; F, 36.9%
CsF	8	14.4	30.8	Conversión de CsF a $\text{CsClF}_4$ en un 91%. Resultando un sólido cristalino color rosa. Teóricamente es: $\text{CsClF}_4 \cdot 0.1\text{CsF}$ : Cl, 13.7; F, 30.0%

El  $\text{ClF}_3$  se disuelve en  $\text{IF}_5$  y  $\text{BrF}_3$ , formando una mezcla de ---  $60-70^\circ$ , aunque el  $\text{ClF}_3$  solo hierve a  $11.3^\circ$ ; este fenómeno es -- explicado lógicamente asumiendo que existe una mutua ionización de los compuestos que forman la mezcla.

El efecto de ionización de cada uno de los compuestos en la solvólisis de fluoruros metálicos alcalinos en mezclas de  $\text{ClF}_3$  y  $\text{BrF}_5$  o  $\text{IF}_5$  son las siguientes:

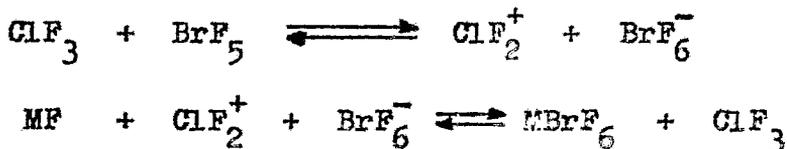
TABLA 36 (27)

REACCIONES SOLVOLITICAS EMPLEANDO  $\text{ClF}_3$  Y  $\text{BrF}_5$  o  $\text{IF}_5$ 

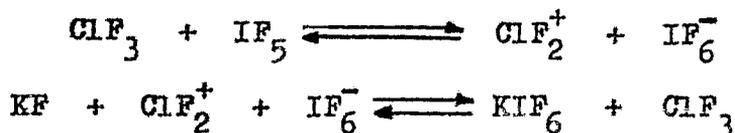
Fluoruro Metálico	Disolvente <sup>a</sup>	Temperatura °C	Producto
KF	$\text{ClF}_3$		
KF	$\text{BrF}_5$	25	$\text{KClF}_4 \cdot \text{KF}$
KF	$\text{BrF}_5$	100	$\text{KClF}_4 \cdot 0.7\text{KF}$
RbF	$\text{BrF}_5$	25	$\text{RbBrF}_6 \cdot 0.5\text{RbF}$
CsF	$\text{BrF}_5$	25	$\text{CsBrF}_6 \cdot 0.1\text{CsF}$
KF	$\text{IF}_5$	100	$\text{KIF}_6$

a = solución 1.1 molar.

Los anteriores son ejemplos de la relativa acidez de los fluoruros de halógeno; de los tres últimos experimentos, puede inferirse que el  $\text{BrF}_5$  y el  $\text{IF}_5$  son ambos más ácidos que el  $\text{ClF}_3$  ello puede comprobarse en las siguientes reacciones:



M = Rb o Cs

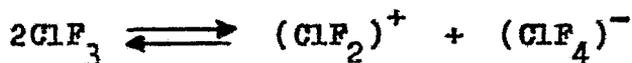


En previas investigaciones, se han hecho experimentos con  $\text{ClF}_3$  adicionado a soluciones de LiF, NaF, KF y CsF en HF anhi

dro a temperatura ambiente. Con LiF y con NaF únicamente se han obtenido bifluoruros (los respectivos), con KF y con CsF se han obtenido bifluoruros solvatados.

Es interesante también mencionar los resultados obtenidos al intentar llevar a cabo la formación de polihaluros de amonio a partir de  $\text{ClF}_3$  y fluoruros de amonio, se utilizó  $\text{NH}_4\text{F}$  cristalino y  $\text{ClF}_3$ , produciéndose una mezcla que es explosiva a temperatura menor de cero grados; es probable que se forme el  $\text{NH}_4\text{ClF}_4$ . Esta reacción la efectuaron Gardner, Knipe y Mackley loc.cit. (27).

El  $\text{ClF}_3$  se disocia:  $\text{ClF}_3 \rightleftharpoons \text{ClF} + \text{F}_2$ , esta reacción tiene un  $\Delta G^\circ$  de +15.7 Kcal. por lo que se considera que no es muy estable; aunque con la temperatura se incrementa la disociación. El  $\text{ClF}_3$  presenta una conductividad insignificante que muestra su carácter covalente, lo que es consistente con su bajo punto de ebullición ( $11.3^\circ$ ). Aunque conduce la corriente eléctrica en una proporción baja con respecto a otros compuestos tales como el  $\text{BrF}_3$ , se supone que existe desproporción iónica:



La existencia de esta desproporción puede ser demostrada, ya que al disolver  $\text{AsF}_5$  y  $\text{SbF}_5$  en  $\text{ClF}_3$  se forma:  $(\text{ClF}_2)^+(\text{AsF}_6)^-$  y  $(\text{ClF}_2)^+(\text{SbF}_6)^-$ , respectivamente. También el  $\text{BF}_3$  reacciona con el trifluoruro de cloro a  $-78^\circ$ :



#### PROPIEDADES TOXICAS DEL TRIFLUORURO DE CLORO.

La toxicidad del trifluoruro de cloro, está basada fundamentalmente en sus efectos corrosivos sobre superficies de contacto. El daño causado por este compuesto es en parte una función de sus diversos productos de hidrólisis, siendo los principales: ClF, Cl<sub>2</sub>, ClOF, ClO<sub>3</sub>F y HF; dependiendo del aprovechamiento del agua. A continuación se narra el estudio de la toxicidad del ClF<sub>3</sub> en ratas (28).

Fueron expuestas ratas a una atmósfera de ClF<sub>3</sub>, el cual tiene suficiente presión de vapor a la temperatura ambiente para — proveer un flujo adecuado de gas para que los animales lo pudieran inhalar, para intoxicar a las ratas el gas inicialmente fue diluido a una concentración del 10% en un flujo de nitrógeno seco dicha mezcla se diluyó en aire seco. El experimento se llevó a cabo en una cámara de teflón. Desde el principio del experimento las ratas se limpiaban excesivamente y su respiración se volvió pausada, después se registraron los siguientes efectos: inflamación en las mucosas, quemaduras en la piel, lagrimeo, el pelo se volvió quebradizo, ulceración — en las corneas, la liberación pulmonar de <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> proveniente — del NaHCO<sub>3</sub>(<sup>14</sup>C) inyectado anteriormente, fue decreciendo después de la inhalación del ClF<sub>3</sub>, el pH de la sangre disminuyó—

lo que indicó el daño pulmonar producido por los efectos de hidrólisis del  $\text{ClF}_3$ , la toxicidad de este compuesto a las concentraciones de 400ppm. y 800 ppm. (v/v) aplicados en diferentes períodos de tiempo en ratas macho Sprague-Duley, está indicada en la tabla 37.

TABLA 37

MORTALIDAD DE LAS RATAS AL INHALAR  $\text{ClF}_3$ 

	Min. de Exposición	Ratas muertas/ Ratas expuestas	Tiempo de supervivencia de las ratas mortífera- mente intoxicadas (min)
400ppm. 0.04%	40	8/8	55-100
	35	7/8	60-100
	30	4/6	90-140
	25	0/4	---
	20	0/8	---
800ppm. 0.08%	30	4/4	20-160
	25	6/6	20-100
	20	8/8	20-45
	15	10/10	45-90
	13	1/8	90
	10	0/10	---

Como puede observarse el  $\text{ClF}_3$  es más mortífero a mayor concentración y también si existe un mayor tiempo de contacto.

Los efectos del  $\text{ClF}_3$  por intercambio de gas pulmonar fueron:

El rendimiento de  $^{14}\text{CO}_2$  por las ratas que recibieron el -----  $\text{NaHCO}_3(^{14}\text{C})$  antes de la intoxicación con  $\text{ClF}_3$  fue rápido, durante los primeros 20 minutos, después de la inyección fue un poco lento y más tarde la evolución del  $^{14}\text{CO}_2$  fue gradualmente disminuida.

la inhalación del  $\text{ClF}_3$  también disminuyó el pH de la sangre.

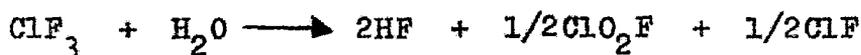
TABLA 38  
EFECTO DE LA INHALACION DEL  $\text{ClF}_3$  EN EL pH  
DE LA SANGRE DE LAS RATAS

Tratamiento	Duración de la Exposición(min.)	Tiempo de la Prueba después de la inhalación (min.)	Medidas del' pH
Ligeramente Anestesiadas (sin $\text{ClF}_3$ )			7.56
			7.73
			7.58
			7.51
			Prom.7.59
Profundamente Anestesiadas (sin $\text{ClF}_3$ )			7.63
			7.52
			Prom.7.57
Ligeramente Anestesiadas (0.08% $\text{ClF}_3$ )	15	20	7.00
	15	20	6.91
	20	15	6.88
	20	25	6.78
	30	instantaneamente	6.74
	30	instantaneamente	7.04
	25	instantaneamente	6.97
	25	instantaneamente	7.10
			Prom.6.92

El pH sanguíneo y la proporción del  $^{14}\text{CO}_2$  liberado no son alterados en forma notable con la anestesia pentobarbital o éter. El contenido de agua en la membrana pulmonar debe convertir rápidamente el  $\text{ClO}_2\text{F}$  en  $\text{ClO}_2$ , HF y aniones  $\text{ClO}_2^-$ , por lo

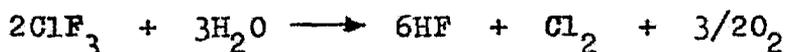
que la toxicidad del  $\text{ClF}_3$  solamente puede ser evaluada en terminos de estos productos.

Ha sido propuesto que el  $\text{ClF}_3$  en presencia de cantidades limitadas de agua reacciona de la siguiente manera:



con la subsecuente formación de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{ClO}_3\text{F}$

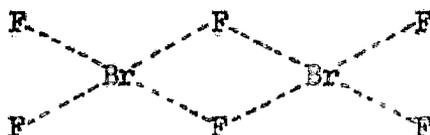
Cuando el agua está en exceso:



con la subsecuente formación de  $\text{ClO}_3\text{F}$

### $\text{BrF}_3$

El compuesto  $\text{BrF}_3$ , como todos los interhalógenos, tiene proiedades químicas similares a las de los halógenos que lo forman. Es un compuesto extremadamente reactivo, es altamente corrosivo; es casi tan activo como el  $\text{ClF}_3$  al que se asemeja en casi todas sus propiedades. A temperatura ambiente se encuentra asociado; dicha asociación tiene lugar mediante vuentes de flúor.



Por la conductividad de soluciones del  $\text{BrF}_3$ , se infiere la existencia de la autoionización de este compuesto. Lo que ha-

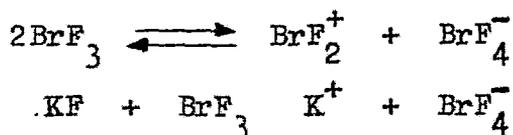
sido confirmado por A. A. Banks, H. J. Emeléus y A. A. Woolf (19), que han estudiado la electrólisis del  $\text{BrF}_3$  aplicando corriente directa en donde no hay evolución de gas; pero el líquido alrededor del cátodo cambia a color marrón; mientras que el color alrededor del ánodo es inalterable. La explicación sugerida para este fenómeno, es que el  $\text{BrF}_3$  es parcialmente disociado en los iones  $(\text{BrF}_2)^+$  y  $(\text{BrF}_4)^-$ ; el  $(\text{BrF}_2)^+$  es descargado en el cátodo, desproporcionando el amarillo pálido del  $\text{BrF}_3$  en marrón del  $\text{BrF}$ ; el  $(\text{BrF}_4)^-$  es descargado en el ánodo dando una desproporción del amarillo pálido del  $\text{BrF}_3$  produciendo un incoloro que corresponde al  $\text{BrF}_5$ .

Lawrence Stein (29), ha postulado una parcial desproporción del  $\text{BrF}_3$  en  $\text{BrF}$  y  $\text{BrF}_5$ ; esto ha sido confirmado por la aparición del  $\text{BrF}_5$  en muestras de  $\text{BrF}_3$  calentado a más de  $150^\circ$ .

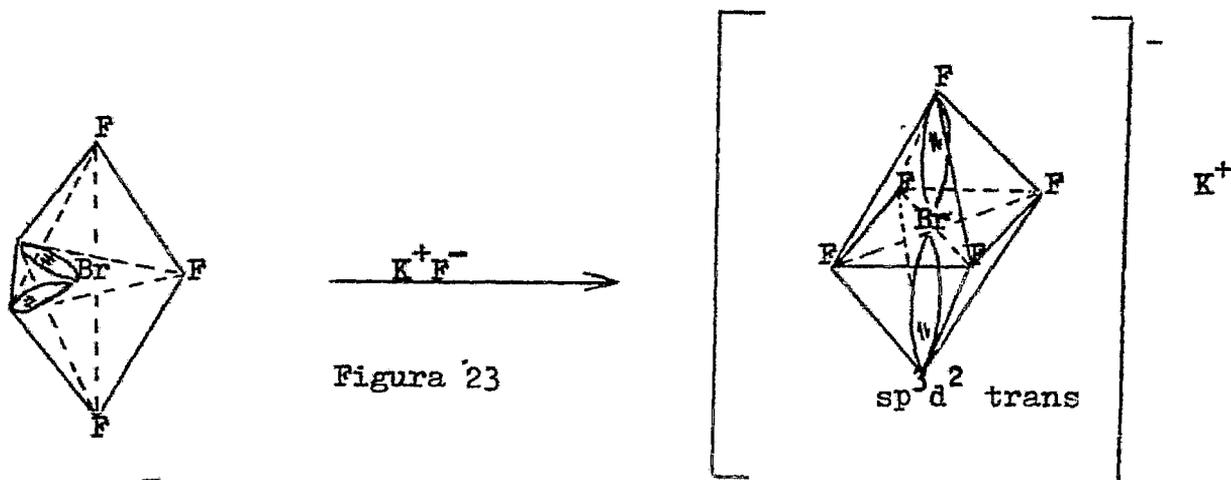


También una evidencia directa de la existencia de los iones  $(\text{BrF}_4)^-$  y  $(\text{BrF}_2)^+$  es que se han aislado "ácidos" y "bases" - conteniendo dichos iones. Adoptando la definición de "ácido" y "base" dada por H. P. Cady y H. M. Elsey (30), una sustancia que cede iones  $(\text{BrF}_2)^+$  es un ácido y una sustancia que cede iones  $(\text{BrF}_4)^-$  es una base. Como ejemplos de ácidos obtenidos:  $\text{BrF}_2\text{SbF}_6$  y  $(\text{BrF}_2)_2\text{SnF}_6$  y como bases:  $\text{KBrF}_4$ ,  $\text{AgBrF}_4$  y  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ . Así, el  $\text{BrF}_3$  reacciona con los metales alcalinos y alcalinotérreos para formar sales de los iones polihaloge-

nuro respectivos. Considerando el equilibrio de ionización la formación del  $\text{KBrF}_4$  tiene lugar através del siguiente equilibrio:



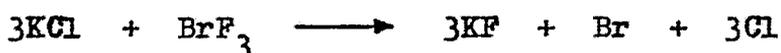
Esta y todas las propiedades químicas del  $\text{BrF}_3$ , así como en todos los compuestos son consecuencia del estado de sus átomos combinados depende de la polaridad de enlace, del entorno de la molécula; es decir depende de la estructura molecular.



El  $\text{BrF}_4^-$  es planar y contiene enlaces  $\text{Br-F}$ , ángulos equivalentes (simetría  $D_{4h}$ ), el átomo de bromo posee orbitales híbridos  $sp^3d^2$  y los pares solitarios ocupan posiciones trans del octaédrico. Los estudios que se han hecho de las interacciones del  $\text{BrF}_3$  con halogenuros metálicos, han demostrado que los productos obtenidos son de varios tipos; como el ioduro de cadmio y el cloruro de litio, típicos halogenuros de elementos de valencia constante que producen los correspondientes -

fluoruros, los cuales no son solubles en  $\text{BrF}_3$  líquido. Por otro lado, cloruros de aluminio y de hierro anhidros, reaccionan en forma similar pero muy lenta e incompletamente, los cloruros de talio, cobre, plomo, cobalto y los bromuros de plomo que son compuestos halogenuros de elementos con valencia variable, dan mezclas de fluoruros superiores y fluoruros inferiores; productos que no son solubles en  $\text{BrF}_3$ ; probablemente efectos de recubrimiento evitan la conversión completa en el fluoruro superior.

El tetrafluoruro de uranio, al ser tratado con  $\text{BrF}_3$ , se convierte en el hexafluoruro y similares conversiones completas suceden con halogenuros de otros elementos, por ejemplo de vanadio, de molibdeno y tungsteno; los cloruros de potasio, plata y bario reaccionan con  $\text{BrF}_3$  produciendo cloro y bromo.



De igual manera se obtienen los compuestos cuyas fórmulas empíricas son:  $\text{AgBrF}_4$  y  $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ , esta última sal se ha preparado por un camino similar, por tratamiento de  $\text{AgF}$  o  $\text{AgCl}$  anhidros con  $\text{BrF}_3$ . El trifluoruro de bromo, al reaccionar con cloruro de litio da el fluoruro de litio, que no es soluble en  $\text{BrF}_3$ , también con ioduro de cadmio, da fluoruro de cadmio-puro.

Cuando el  $\text{NaCl}$  se trata con un exceso de  $\text{BrF}_3$  en un crisol de platino calentado ligeramente, queda un residuo de  $\text{NaF}$ , cuan-

do el NaF se disuelve en  $\text{BrF}_3$  se obtiene NaBrF.

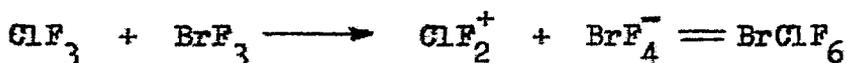
Los cloruros de calcio, cesio, rubidio, así como fluoruros de estroncio tratados con  $\text{BrF}_3$  dan productos no definidos en los cuales el contenido de bromo varía con la temperatura y con el tiempo de evacuación.

El cloruro cuproso, reacciona con  $\text{BrF}_3$  vigorosamente dando una mezcla insoluble de fluoruro cúprico y fluoruro cuproso.

También el cloruro de talio se convierte al reaccionar con un exceso de  $\text{BrF}_3$ . El fluoruro de amonio y el cloruro de amonio-

reaccionan explosivamente con  $\text{BrF}_3$ . Con el  $\text{ClF}_3$  el  $\text{BrF}_3$  también reacciona produciendo un sólido incoloro de fórmula

$\text{BrClF}_6$ .



El  $\text{BrF}_3$  reacciona con  $\text{SbF}_5$ :



La reacción de hidrólisis del  $\text{BrF}_3$  produce ácido bromoso, flúor e hidrógeno, aunque casi instantaneamente se descompone el ácido bromoso en bromo, ácido brómico y oxígeno; esta reacción se efectúa en forma explosiva:



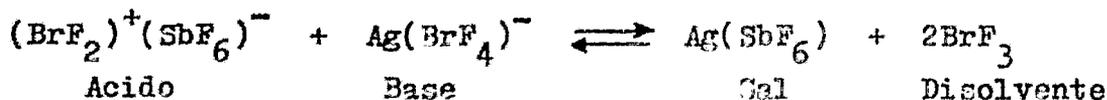
Las reacciones del  $\text{BrF}_3$  con óxidos y oxo-sales han sido estudiadas por H. J. Emeléus y A. A. Woolf, en compuestos de metales alcalinos aún cuando todo el oxígeno presente se libere,

no siempre son formados bromotetrafluoruros, por ejemplo: metafosfatos producen hexafluorfosfatos y bromofluoruros en - proporciones moleculares de 1:2.

Investigaciones de la acción del  $\text{BrF}_3$  en sales de potasio, so- dio y oxácidos de sulfuros, muestran que los peroxidisulfatos dan únicamente fluorsulfonatos; el piro sulfito, el tiosulfito y sulfatos producen mezclas de 1:1 de fluorsulfonato y bromo- tetrafluoruros. El hidrosulfito y sulfito dan únicamente bro- mofluoruros, aquí la cantidad de oxígeno disponible por la -- formación de iones  $(\text{SO}_3\text{F})^-$  es tan importan- te como la propor- ción meta-sulfuro.

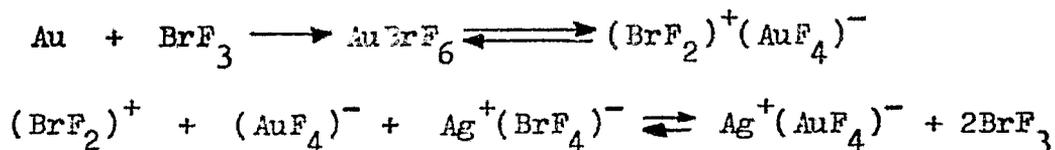
Lo más importante del estudio de la acción del  $\text{BrF}_3$  sobre los óxidos ha sido el aislamiento de compuestos estables de penta- fluoruro de antimonio y trifluoruro de bromo, una de estas - substancias que se han aislado es el  $\text{SbBrF}_8$  antimonibromo-oc- tafluoruro, que da soluciones conductoras en  $\text{BrF}_3$ . Titulacio- nes conductométricas de tales soluciones con bromotetrafluoru- ro de plata indican un mínimo de conductividad cuando la rela- ción molar  $\text{SbBrF}_8:\text{AgBrF}_4$  es de 1:1 y en deposición del disol- vente fluorantimoniato de plata  $\text{AgSbF}_6$  como residuo.

La reacción que se verifica durante la titulación se represen- ta con el siguiente equilibrio:



También se ha encontrado que los ácidos pueden titularse con bases y viceversa, cuando se siguen estas titulaciones conductométricamente se observan puntos finales de conductividad mínima, cuando la relación molar de reactivos es 1:1, por ejemplo, hay la evidencia de la existencia de un compuesto entre una molécula de fluoruro de estaño y dos moléculas de  $\text{BrF}_3$ , - una solución de dicho compuesto en  $\text{BrF}_3$  ha sido titulada con  $\text{KBrF}_4$  y ha sido seguida conductométricamente y la conductividad mínima corresponde a una molécula del compuesto de estaño y dos del  $\text{KBrF}_4$  siendo el producto de la reacción el fluorestanato de potasio  $\text{K}_2\text{SnF}_6$ , el compuesto de estaño por consiguiente reacciona en solución como  $(\text{BrF}_2)_2\text{SnF}_6$  fluorestanato-difluor-bromonio.

Otra reacción de neutralización ha sido descrita por Sharpe, - (31), el oro al disolverse en caliente en  $\text{BrF}_3$  y con posterior evaporación de la solución, se produce un compuesto de fórmula empírica:  $\text{AuBrF}_6$ ; una solución de esta substancia en  $\text{BrF}_3$  da bromotetrafluoruro de plata, en el mismo disolvente e inmediatamente precipita fluoraurato de plata ( $\text{AgAuF}_4$ ); generalmente ocurren reacciones instantáneas en solución entre iones cargados opuestamente para lo cual la energía de activación es insignificante. La reacción queda representada con la siguiente ecuación:



Trabajos más recientes, hechos por H. J. Emeléus y V. Gutmann (32), muestran que más de dos ácidos del sistema trifluoruro de bromo, pueden ser aislados en estado sólido, estos son compuestos formados por  $\text{BrF}_3$  y pentafluoruros de niobio y tántalo  $(\text{BrF}_2)(\text{NbF}_6)$  y  $(\text{BrF}_2)(\text{TaF}_6)$  respectivamente. Tales compuestos al reaccionar con bromotetrafluoruros producen hexafluoronio-batos y hexafluorestanatos.

También existe un ácido de bismuto:  $(\text{BrF}_2)(\text{BiF}_6)$ .

Para la preparación de fluoruros complejos por reacciones de neutralización en  $\text{BrF}_3$  no es necesario preparar el ácido y la base separadamente.

La acción de un exceso de  $\text{BrF}_3$  en una mezcla de cantidades — equivalentes de oro y plata produce casi puro fluoraurato de plata. Otra propiedad química del  $\text{BrF}_3$ , se pone de manifiesto en la conversión del metafosfato de potasio en hexafluorfosfato, quien involucra una reacción iónica que a su vez involucra un ácido inestable  $(\text{BrF}_2)^+(\text{PF}_6)^-$ .

Un mecanismo similar ha sido sugerido para la preparación de hexafluorvanadiato de potasio  $\text{KVF}_6$ , por tratamiento de  $\text{KCl}$  y  $\text{VCl}_3$  en  $\text{BrF}_3$ .

Se ha desarrollado un método no acuoso para la preparación de

nuevos fluoruro-complejos a partir de  $\text{BrF}_3$  y un 40% de ácido hidrofúrico. Se han preparado, loc.cit (1), fluoruros complejos de nitronio como:  $(\text{NO}_2)(\text{BrF}_4)$ ,  $(\text{NO}_2)(\text{PF}_6)$ ,  $(\text{NO}_2)(\text{BF}_4)$  y  $(\text{NO}_2)(\text{AuF}_4)$  a partir de tetróxido de dinitrógeno, puede decirse que casi nunca se obtienen en condiciones puras; lo cual ha sido atribuido a la solvólisis del  $\text{BrF}_3$ .

El  $\text{BrF}_3$ , reacciona con muchos compuestos de uranio convirtiéndolos cuantitativamente en hexafluoruros, loc.cit. (1).

#### INTERHALOGENOS DEL TIPO $\text{AB}_5$

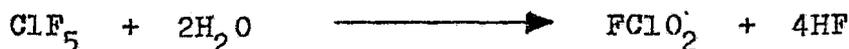
##### $\text{ClF}_5$

Se ha encontrado que la estabilidad termica del  $\text{ClF}_5$  es menor que la del  $\text{ClF}_3$ , el equilibrio:  $\text{ClF}_5 \rightleftharpoons \text{ClF}_3 + \text{F}_2$ , se alcanza a los  $165^\circ\text{C}$ .

El  $\text{ClF}_5$  es totalmente reducido al ser tratado con amonio, dando una mezcla de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_4\text{F}$ .

El pentafluoruro de cloro, parece ser menos corrosivo a los metales que el  $\text{ClF}_3$ . Una muestra almacenada en un cilindro de acero inoxidable por más de cuatro años no presentó descomposición detectable. Contrariamente se ha encontrado que el  $\text{ClF}_5$  es extremadamente reactivo respecto al agua líquida y al vapor de agua. La hidrólisis del  $\text{ClF}_5$  puede ser representada-

con la siguiente ecuación:



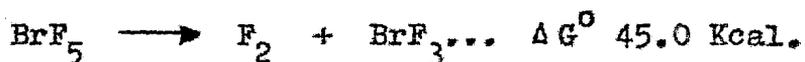
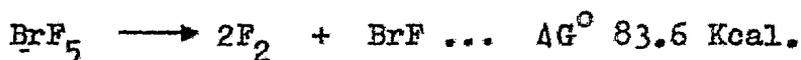
Con la subsecuente descomposición del  $\text{FClO}_2$  (en equipo metálico); no hay duda de que cuente la presencia del  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  y  $\text{FClO}_3$ ; detectados como impurezas del  $\text{ClF}_5$ , estos mismos productos son encontrados siempre que el  $\text{ClF}_5$  tiene contacto de alguna forma con una función hidroxílica. Se ha observado que el  $\text{ClF}_5$  al ser manejado con equipo de teflón se disuelve en el polímero y ni evacuando al alto vacío ni lavando con agua se logra remover el  $\text{ClF}_5$ , solamente bombeando por varios días al vacío se remueven las trazas de  $\text{ClF}_5$ .

El  $\text{ClF}_5$  es un vigoroso agente fluorante, con la excepción del carbón; el carbón activado reacciona vigorosamente a temperatura ambiental formando  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$  y  $\text{C}_2\text{F}_6$ . Al reaccionar el  $\text{ClF}_5$  con ácidos o con hidróxidos se forman entre otros productos los siguientes:  $\text{HF}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClO}_2$ . El  $\text{ClF}_5$  ataca enlaces múltiples como los de  $\text{CO}$ ,  $\text{PO}$ ,  $\text{SO}$ ; pero no los de  $\text{NO}$  o  $\text{ClO}$ . De particular interés son los productos gaseosos nocivos y tóxicos en la reacción de  $\text{ClF}_5$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaHCO}_3$ . Los hidratos de fluoruros metálicos reaccionan con el pentafluoruro de cloro a temperatura ambiente con la excepción del  $\text{MgF}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , que debe ser calentado para que la reacción se lleve a cabo totalmente.



Como es de esperarse, al igual que todos los fluoruros de halógeno este es un compuesto que es un agente oxidante, reacciona violentamente con agua, libera al iodo de soluciones acuosas de ioduros e interacciona explosivamente con los disolventes orgánicos comunes.

El  $\text{BrF}_5$  se desproporciona de la siguiente manera:



E. Dow (27), describe las reacciones de solvólisis entre  $\text{BrF}_5$  y los fluoruros de potasio, rubidio y cesio; principalmente la formación de los hexafluorbromatos. La ecuación general es:



Las reacciones realizadas por E. Dow se observan en la tabla 39.

TABLA 39 (27)

## SOLVOLISIS DE FLUORUROS METALICOS ALCALINOS

CON  $\text{BrF}_5$  A  $100^\circ\text{C}$ 

Fluoruro Metálico	Razon $\text{BrF}_5/\text{MF}$	Análisis del Producto		Observaciones
		%Br	%F	
LiF	10	No reacciona		
NaF	10			El NaF al reaccionar con $\text{BrF}_5$ formó un polifluorhalato, <sup>5</sup> pero la conversión no fue mayor de 5%.
KF	10	25.5	43.5	La conversión fue de 49.4% de KF a $\text{KBrF}_6$ , siendo tal producto un sólido cristalino. Teóricamente es: $\text{KBrF}_6 \cdot \text{KF}$ ; Br, 27.3; F, 45.5%
RbF	10	27.3	19.8	La conversión de RbF en $\text{RbBrF}_4$ fue de 90.0%, el producto fue un sólido blanco cristalino. Teóricamente es: $\text{RbBrF}_6 \cdot 0.1\text{RbF}$ , Br, 27.6; F, 40.80%
CsF	10	24.4	34.8	La conversión de CsF a $\text{CsBrF}_6$ fue de 10% dando un sólido cristalino blanco. Teóricamente es: $\text{CsBrF}_6$ ; Br, 24.4; F, 34.8%

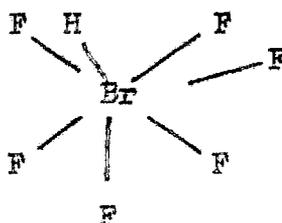
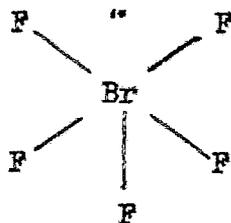
Para llevar a cabo las reacciones se purificó escrupulosamente el fluoruro de halógeno. El  $\text{BrF}_5$  libre de HF no ataca al vidrio Pyrex, pero no pueden ser completamente separados por

destilación, por lo que el HF debe absorberse en NaF.

Otra reacción interesante de mencionar del  $\text{BrF}_5$  es la del fluoruro de amonio, el producto de dicha reacción es un sólido blanco, que se descompone a una temperatura mayor de  $0^\circ$ ; la fórmula del producto es  $\text{NH}_4\text{BrF}_6$ .

Se han estudiado las reacciones de intercambio entre HF y  $\text{BrF}_5$  en estado gaseoso y se han observado que son completas a temperatura ambiente y a presión ambiental en un tiempo de tres minutos.

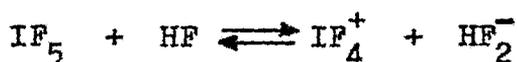
El intercambio de átomos de flúor ya ha sido mencionado, similar al del  $\text{BrF}_3$ ; todas las observaciones hechas en solución o en estado líquido son consistentes con que el intercambio procede a través de iones comunes, se ha observado que si la reacción se efectúa en fase gaseosa, el intercambio es más rápido y completo; entonces el mecanismo puede ser a través de la formación de intermediarios moleculares complejos.



Complejo Activado Intermediario



Es un líquido volátil y estable hasta más de los 400°C, reacciona con el vidrio lentamente a 25°C y con rapidez a 100°C, para formar  $\text{I}_2\text{C}_5$  y  $\text{SiF}_4$ . Con agua forma también pentóxido de iodo y fluoruro de hidrógeno. Oxida vigorosamente a los compuestos orgánicos. Se desproporciona formando iodo y heptafluoruro de iodo:  $7/5\text{IF}_5 \rightarrow 1/5\text{I}_2 + \text{IF}_7 \dots \Delta G^\circ = +58.1 \text{ Kcal}$ . Como todos los interhalógenos de flúor, el  $\text{IF}_5$  sufre reacciones de intercambio de flúor, se ha encontrado que en estado líquido las reacciones de intercambio son esencialmente completas (a temperatura ambiente) en un tiempo de contacto de 10 minutos, este comportamiento es explicado por la hipótesis de un equilibrio iónico del siguiente tipo:



Todas las observaciones hechas en solución son consistentes con la hipótesis de un procedimiento a través de iones comunes aunque un intermediario no iónico complejo puede también ocurrir.

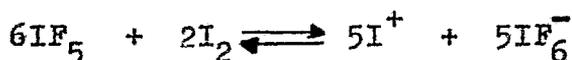
El  $\text{IF}_5$  es un disolvente que posee pocas propiedades nucleofílicas.

Cuando el  $\text{IF}_5$  es disuelto en  $\text{I}_2$ , en condiciones estrictamente anhidras se obtiene una solución de color café, que es indefinidamente estable a la luz solar, a la luz ultravioleta y al calor moderado, cuando la solución es expuesta momentáneamen-

te al vapor de agua la solución se transforma lentamente en azul y una vez que la solución adquiere la coloración azul es estable al calor, a la luz e incluso a la exposición a la atmósfera. Una explicación al cambio de coloración es que el  $\text{IF}_5$  oxida al iodo a  $\text{I}^+$  y el mismo se reduce:



El ion fluoruro tiene ligandos fuertes hacia el  $\text{IF}_5$  y es por lo tanto considerado como formador de complejos como es  $\text{IF}_6^-$ :

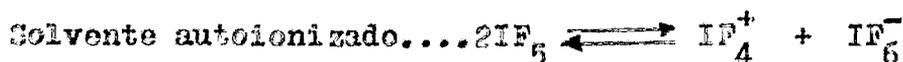


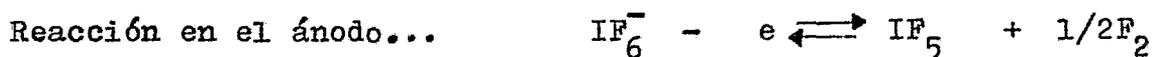
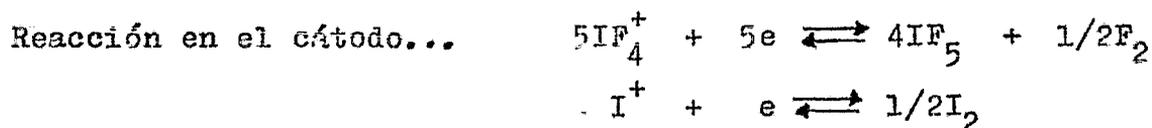
La adición de KF a la solución azul de  $\text{I}_2$  con  $\text{IF}_5$  da como resultado otra vez un color café, el KF forma un complejo con el disolvente, acrecentando la concentración del ion  $\text{IF}_6^-$  y las fuerzas de equilibrio son hacia la izquierda.

Un esquema tentativo, que es considerado menos verdadero es la reducción del  $\text{IF}_5$  al estado +3.



La existencia del catión  $\text{I}^+$  en la solución azul de  $\text{I}_2$  en  $\text{IF}_5$  se ha comprobado por electrólisis con lo que se verifican en total las siguientes reacciones:



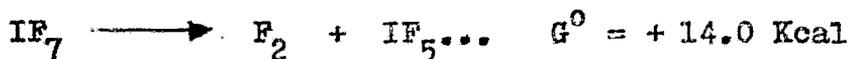
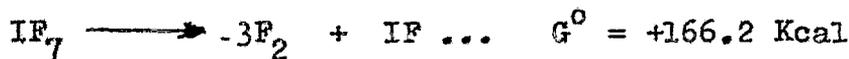


La mezcla  $\text{I}_2\text{-IF}_5$  tiene propiedades paramagnéticas, presenta una conductividad de  $5.4 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , la cual es incrementada en un factor de 8 cuando se adicionan dos miligramos de iodo.

#### INTERHALOGENOS DEL TIPO $\text{AB}_7$



El  $\text{IF}_7$  es estable con respecto a la disociación en:  $\text{F}_2 + \text{IF}_5$ , pero se disocia a altas temperaturas en:  $\text{F}_2 + \text{IF}_5$



Es un agente fluorante intenso, pero no reacciona con el agua tan violentamente; quizá por que todos los electrones externos del iodo están implicados en enlaces no existiendo otros orbitales que permiten el ataque del agua.

## S I N T E S I S

Todos los compuestos interhalogenados pueden ser obtenidos — por combinación directa de los elementos, el compuesto por obtener depende de las condiciones bajo las cuales se desarro— lla la reacción; aunque en algunos casos se obtienen por des— composición o adición de otros interhalógenos.

Por la gran reactividad de reactivos y productos, los reci— pientes para efectuar las síntesis deben ser de cobre, níquel fluoroteno o cuarzo.

Todos los compuestos interhalogenados pueden ser obtenidos — aunque algunos se descomponen instantaneamente después de su— formación. Davy y Gay Lussac en 1814 descubrieron el ICl.

Balard fue el primero que preparó el IBr en 1826; también se— tiene conocimiento de que cuando Balard mezcló cloro con bro— mo la intensidad de color disminuía, pero no fue hasta un si— glo después que por evidencias espectroscópicas se estableció la existencia del BrCl, loc.cit. (33). El ClF fue aislado por Ruff y Ascher en 1928, loc.cit. (1). El BrF lo obtuvo Ruff y Braida en 1933, loc.cit. (1). El IF<sub>5</sub> lo obtuvo en 1871 G. — Gore, loc.cit. (1), pero su preparación a partir de iodo y — flúor fue descrita por Moissan y por P. Lebeau, loc.cit. (1). El resto de los interhalógenos fueron primero sintetizados en tre los años 1925 y 1933.

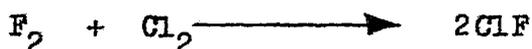
El ClF, loc.cit. (1) fue obtenido a partir de cloro y flúor a

250°. El inestable BrF fue preparado, loc.cit. (1), a partir de sus elementos a 10° y el BrF<sub>5</sub> e IF<sub>7</sub>, loc.cit. (1), fueron obtenidos por fluoración de BrF<sub>3</sub> e IF<sub>5</sub> a 200° y 280° respectivamente.

#### INTERHALOGENOS DEL TIPO AB

##### ClF

El ClF puede obtenerse por reacción directa entre los elementos, en recipientes de cobre a 25°C, en presencia de humedad. En atmósfera seca los elementos no reaccionan por debajo de los 250°C, se obtiene como un gas incoloro el cual condensa a temperatura muy baja para dar un líquido amarillo (34).



En esta reacción también se obtiene como subproducto el ClF<sub>3</sub>. Para preparar el monofluoruro de cloro libre de ClF<sub>3</sub>, es conveniente mezclar Cl<sub>2</sub> y ClF<sub>3</sub> en cantidades equimoleculares.

##### BrF

Se obtiene por reacción directa entre el bromo y el flúor, - pero aún no ha sido posible obtenerlo en un estado de alta pu

reza debido a la facilidad con que se desproporciona. El procedimiento es el siguiente:

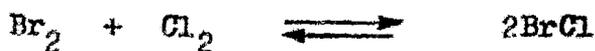
Se hace pasar una corriente de flúor a través de bromo que se encuentra en un reactor empacado y calentado; el producto se purifica por destilación en un aparato de acero, ya puro es un líquido de color marrón oscuro que se obtiene al colectar la fracción del punto de ebullición de 20-22°C.

### IF

El IF ha sido preparado por la reacción de flúor con iodo en  $\text{CCl}_3\text{F}$  a -45°C. (23)

### BrCl

Se sintetiza a partir de cloro y bromo, Andrews y Carlton, - loc.cit. (24), descubrieron que se produce una marcada contracción en volumen cuando se mezcla cloro líquido y bromo líquido. El BrCl se ha aislado en estado puro; aunque existen pruebas de que en la mayoría de disolventes se establece el equilibrio entre el cloro y el bromo.



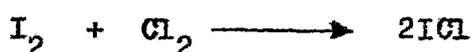
ICl

El ICl puede prepararse con cloro seco sobre un exceso de -- iodo sólido o por oxidación de iodo con agua regia. Cuando se prepara por corriente de cloro sobre iodo sólido, el producto se destila pasando una corriente de cloro a través del sistema durante la destilación y se colecta la fracción a los 100° y 105°. El ICl se licúa y se enfría lentamente con lo que se obtienen cristales grandes de color blanco de forma prismática; el rendimiento al obtener el producto ya recristalizado -- es de 80%.

Procedimiento: Aproximadamente 300 ml de Cl<sub>2</sub> líquido es pasado directamente de un cilindro comercial a un matraz tarado -- de 500 ml enfriado con una mezcla de CO<sub>2</sub> sólido y eter. Una -- cantidad de iodo pesada, aproximadamente 1/2 del equivalente molar del cloro es adicionado. La equivalencia puede variar -- pero el peso tendrá que ser preciso; después de la adición de iodo el contenido del matraz se congela hasta sólido, el ma-- traz se agita y se deja que el sólido se derrita a temperatur-- ra ambiente, durante este tiempo que se queda a temperatura -- ambiente el cloro sin combinar se evapora.

El matraz es cerrado con un tapón de vidrio y se deja ahí por 24 horas o más. El punto de congelación del ICl es cercano a-- 0.1°C. (de la substancia pura). Una o dos cristalizaciones son

suficientes para obtener un monocloruro de iodo puro. Las —  
 cristalizaciones implican el gradual enfriamiento del líquido  
 hasta aproximadamente 80% de su solidificación, entonces se —  
 decanta la porción sobrenadante. La reacción que se efectúa —  
 en este procedimiento (35) es:



### IBr

Su preparación es la siguiente: bromo líquido se adiciona a —  
 iodo elemental en cantidades estequiométricas, la mezcla se —  
 calienta a 45°C. en un matraz cerrado, por algunas horas admi—  
 tiendo hasta 24 horas. El producto se purifica por destila—  
 ción.

### INTERHALOGENOS DEL TIPO AB<sub>3</sub>

#### ClF<sub>3</sub>

Se prepara dejando pasar una corriente de cloro en flúor, —  
 21.4 y 13.3 g/h respectivamente, a través de un reactor empa—  
 cado y a 280°. El reactor es un tubo de níquel equipado con —  
 dos tubos separados para los dos gases y un tubo de salida; —

El empaque es de astillas de cobre y placas de plata.

El trifluoruro de cloro obtenido es de color amarillo, éste es colectado a los  $-780^{\circ}\text{C}$ . y se purifica pasandolo a través de un tubo de metal empacado con fluoruro de sodio, con lo cual se elimina el HF, después se hace una destilación fraccionada al vacío para remover impurezas como lo son el cloro y el monofluoruro de cloro, usando para ello aparatos de cuarzo (el NaF se separa antes con una serie de trampas). Esta síntesis fue llevada a cabo por Banks, Emeléus y Woolf (19).

H. R. Leech, loc.cit. (1) describe la preparación del  $\text{ClF}_3$ :

En un reactor de níquel es formado primero el ClF, a  $200^{\circ}$  y después se convierte a  $\text{ClF}_3$  a los  $280^{\circ}$ , a continuación es condensado y almacenado en un recipiente de acero.

Kwasnik, describe la preparación del  $\text{ClF}_3$  a  $80-100^{\circ}$  en aparatos de hierro, loc.cit. (1).

### $\text{BrF}_3$

Algunas veces el trifluoruro de bromo es sintetizado (22), por la reacción del bromo en fase vapor transportado en corriente de nitrógeno sobre flúor; operación que debe llevarse a cabo en un tubo en "T" de cobre, el producto es colectado en una trampa de cobre enfriada por inmersión en agua. El trifluoruro de bromo es posteriormente purificado por destila-

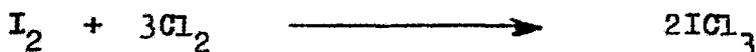
ción en retorta de acero; la fracción que debe recogerse es entre los 126 y los 128<sup>o</sup>C. El destilado es almacenado en tanques de acero cubiertos con tapa roscada. Cuando el compuesto se va a utilizar se redestila en equipo de cuarzo bajo presión reducida y a temperatura ambiental para eliminar pequeñas cantidades de fluoruro férrico formado por el ataque del  $\text{BrF}_3$  sobre el envase, la necesaria destilación indica que otros fluoruros son formados durante la síntesis, ellos son el monofluoruro, informado por Ruff y Braida; loc.cit. (36) - el cual es inestable a temperaturas arriba de 50<sup>o</sup>C. y también se encuentra como subproducto el  $\text{BrF}_5$ . En realidad la reacción del flúor con bromo en fase vapor primero produce monofluoruro de bromo que es convertido en trifluoruro de bromo por adición de flúor y a medida que aumenta la temperatura hay formación de  $\text{BrF}_5$ .

Sharpe y Emeléus, loc.cit. (19), describen la preparación del  $\text{BrF}_5$  de manera similar a la anterior; el compuesto ha sido preparado a partir de los elementos y purificado por destilación a presión atmosférica en equipo de acero, recogiendo la fracción existente entre los 126 y 128<sup>o</sup>C, dicha fracción debe ser redestilada a presión reducida a temperatura ambiente en equipo de cuarzo; siendo todas las impurezas posibles: Br,  $\text{HF}$   $\text{BrF}$  (p.eb 20<sup>o</sup>) y  $\text{BrF}_5$  (p.eb 40.5<sup>o</sup>) que son más volátiles que el  $\text{BrF}_3$ . La separación de impurezas provoca un cambio de color

ción de rojizo a amarillo pálido característico del  $\text{BrF}_3$ .



De este compuesto solo se sabe que es un polvo amarillo, preparado, fluorando iodo en freón a  $-78^\circ$  que se descompone muy fácilmente ( $-35^\circ$ ).



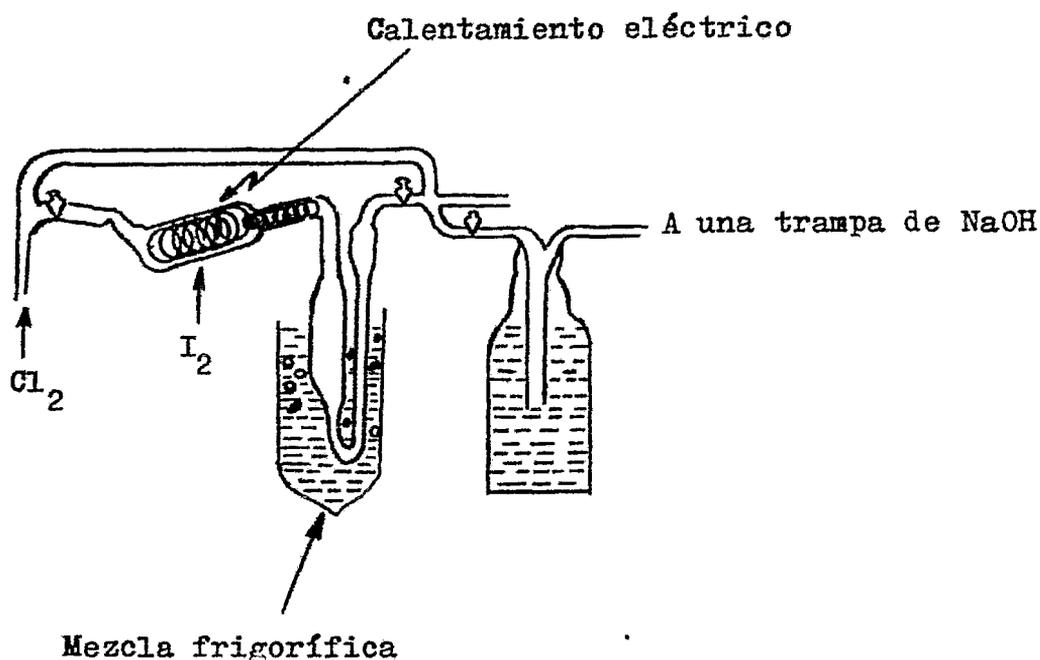
El método para preparar el  $\text{ICl}_3$  por una corriente de gas cloro a través de iodo en una proporción de 80-90 ml por minuto hasta aparición del producto que es líquido es tedioso y da un producto pobre, contaminado con  $\text{I}_2$  y con  $\text{ICl}$ , además el producto forma una costra pegajosa en el fondo del matraz la cual es muy difícil de remover.

El procedimiento que se describe a continuación da un producto menos problemático. Consiste en adicionar polvo muy fino de iodo resublimado a un exceso de cloro líquido (37).

El gas cloro es pasado de un cilindro a un matraz usando para seguridad una trampa y entonces a través de un largo tubo se condensa, el tubo es rodeado por una mezcla de acetona o-

eter con  $\text{CO}_2$  sólido. El  $\text{I}_2$  pulverizado es adicionado lentamente, inmediatamente aparece un fluocolado anaranjado, el cual se aclara gradualmente; este producto es el  $\text{ICl}_3$ .

FIGURA 24

EQUIPO PARA SINTESIS DEL  $\text{ICl}_3$ INTERHALOGENOS DEL TIPO  $\text{AB}_5$ 

Preparación de  $\text{ClF}_5$  mediante una descarga eléctrica (21).

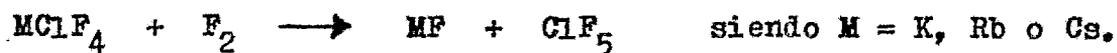
La síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera: Fue llenado un tanque de acero inoxidable (a 1 atmósfera de presión) con una mezcla de 10 partes de flúor por una parte de cloro-

(por volumen). El gas fue bombeado desde una celda enfriada con una mezcla de  $\text{CO}_2$  sólido y triclorofluoroteno pasando — por una trampa en "U" a  $-196^\circ$  y manteniendo una presión de 30 mm durante el trayecto; durante el cual también se aplicó una descarga eléctrica. La bomba fue protegida por un absorbedor de  $\text{F}_2$ , hecho de  $\text{NaCl}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y una trampa adyacente ( $-196^\circ$ ) al aparato de descarga, la reacción fue fraccionada con trampas conectadas a la línea de vacío enfriadas a  $-112-126^\circ$  y  $-196^\circ$ . La trampa de en medio conteniendo el  $\text{ClF}_5$  y — las otras  $\text{ClF}_3$  y  $\text{ClF}$  respectivamente.

La producción fue del orden de 1 ml de  $\text{ClF}_5/4000$  ml de mezcla de reacción.

Otro método de preparación del  $\text{ClF}_5$  (21) es a partir de tetrafluorcloro-metal alcalino.

Los tetrafluorclorometales alcalinos que se pueden utilizar son:  $\text{KClF}_4$ ,  $\text{RbClF}_4$  y  $\text{CsClF}_4$  a temperatura de 90 a  $300^\circ$  y presión de 4000 atm. La reacción general de la fluoración es:



La conversión de  $\text{MClF}_4$  en  $\text{ClF}_5$  es variable, dependiendo de la sal usada. Con  $\text{KClF}_4$  la conversión es de 1 a 25% la conversión más baja es observada a  $80^\circ$  mientras que a  $150^\circ$  hay una conversión de 10%; una conversión alta se obtiene con —  $\text{CsClF}_4$  en un porcentaje de 25-90%. Con todas las sales, el

$\text{ClF}_5$  es el único producto gaseoso condensable. El proceso al tratar con  $\text{CsF}$  es descrito a continuación:

Se carga un tanque Hoke de 500 ml con 76.0 g (0.5 moles) de fluoruro de cesio anhidro y 50 g (0.55 moles) de trifluoruro de cloro, el reactor con la mezcla se calienta por cuatro horas a  $80^\circ$  se ha encontrado que la mayoría del  $\text{ClF}_3$  reacciona después de este tiempo. El producto obtenido ( $\text{ClF}_5$ ) representa un 40% de la conversión del fluoruro de cesio, pues se obtienen 26 g (0.2 moles) de  $\text{ClF}_5$  puro, destilado fuera del reactor. Escencialmente el mismo procedimiento ha sido empleado con Rb y KF; aunque el rendimiento no es tan alto.

También se puede utilizar el cloruro de potasio para sintetizar  $\text{ClF}_5$  (38):

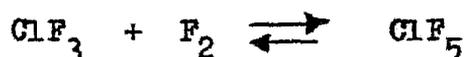
$$3\text{F}_2 + \text{KCl} \longrightarrow \text{ClF}_5 + \text{KF}$$

El KCl (0.25 moles) es llevado a un cilindro de acero inoxidable, éste se conecta a la línea de vacío, se adiciona el flúor (1.25 moles) a  $-196^\circ$  (reacción muy exotérmica), el reactor se calienta a  $200^\circ$  con baño de aceite por ocho horas después se enfría a temperatura ambiente, a continuación el cilindro se conecta nuevamente al vacío y se enfría a  $-134^\circ$ . El exceso de flúor se deja pasar lentamente de una trampa a otra, la primera a  $-134^\circ$  y la segunda a  $-196^\circ$ , cuando el sistema tiene una misma presión, la trampa de flúor se cierra y el flúor residual es bombeado fuera. La trampa que estaba a  $-134^\circ$  y el cilindro de reacción son calentados a temperatura

ambiente y sus contenidos volátiles son transferidos a otro cilindro de almacén.

El producto es identificado como  $\text{ClF}_5$  por sus bandas a 732 y 78  $\text{cm}^{-1}$  en el infrarrojo; no existe evidencia del  $\text{ClF}_3$  con este procedimiento, el peso molecular determinado por densidad de vapor debe ser  $126 \pm 2.5\%$ . Por difracción de rayos "X" se ha detectado residuo en el reactor y corresponde a  $\text{KF}$  y  $\text{KClF}_4$ . H. F. Bauer y Sheehan han preparado  $\text{ClF}_5$  (39), a partir de  $\text{ClF}_3$  y  $\text{F}_2$ .

En la realización de esta síntesis se encontró que la conversión total del  $\text{ClF}_3$  no sucede ni efectuando el proceso por períodos de tiempo largos ni tratando con un exceso de flúor. La presencia del  $\text{ClF}_3$  en el producto sugiere el siguiente equilibrio:



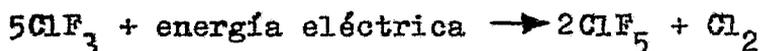
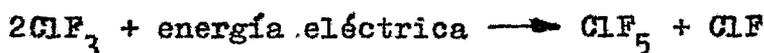
La reacción se efectúa después de 16 horas de calentamiento a 211-271°, dicha reacción se cataliza con  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{BF}_3$ .

E. A. Lawton y colaboradores también han preparado  $\text{ClF}_5$  (40) por un método electrolítico que a continuación se describe: Se somete una solución de trifluoruro de cloro, fluoruro de hidrógeno y un aditivo de conductividad (haluro de metal alcalino) a la acción de una corriente eléctrica en una celda electrolítica, en la que ocurren las siguientes reacciones:

En el ánodo ...  $\text{ClF}_3 + 2\text{F} \rightarrow \text{ClF}_5 + 2\text{e} - 2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2\text{e}$

En el cátodo...  $\text{ClF}_3 + 2\text{e} \rightarrow \text{ClF} + 2\text{F}^-$ ;  $\text{ClF}_3 + 3\text{e} \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 3\text{F}^-$

El cambio químico total en la celda puede ser representado - por las ecuaciones siguientes:



Algunos subproductos de la reacción son:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$  y posible— mente  $\text{F}_2$  y cuando los reactivos están impuros también se ob— tiene  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2\text{F}$ ,  $\text{ClO}_3\text{F}$  y  $\text{SF}_6$ .

El aditivo de conductividad suministra los iones; éste debe - ser preferentemente un fluoruro de metal alcalino, el aditivo no es consumido en todo el proceso, por que está siendo rege— nerado continuamente por el flúor del  $\text{ClF}_3$ . El aparato utili— zado en este proceso es el que se muestra en la figura 25.

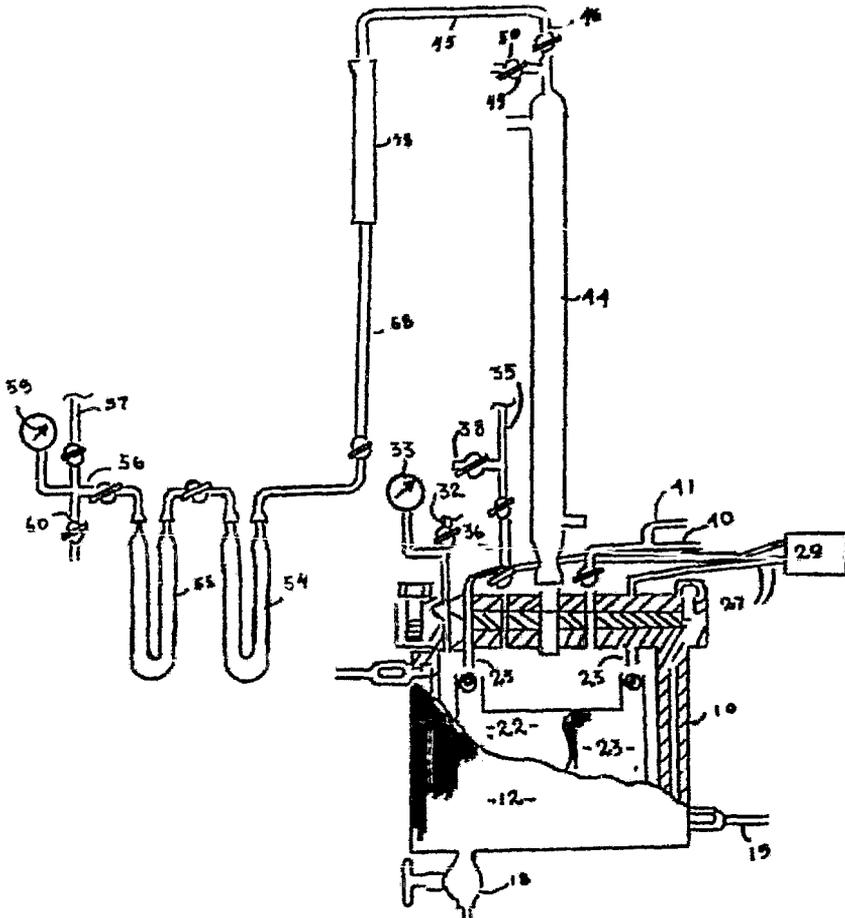
La presión en la celda es cercana a la atmosférica; la tempe— ratura es de  $0-14^\circ\text{C}$ . y la corriente es cercana a 3 amperes.

El  $\text{ClF}_5$  puede ser separado de los otros productos contaminan— tes por procedimientos convencionales como es la destilación— fraccionada al vacío.

En el diagrama del aparato de laboratorio para la síntesis el número 10 señala la celda electrolítica de acero inoxidable -

FIGURA 25

ESQUEMA DEL APARATO PARA EL PROCESO ELECTROLITICO  
DE LA PREPARACION DEL  $\text{ClF}_5$



con doble pared 12, por la que puede haber un flujo continuo-circunferencialmente, 22 y 23 son electrodos de níquel, que no son solubles en los reactivos y no se forma una película aislante en el ánodo; los electrodos se encuentran suspendidos de la cubierta 15 por los postes 25, que son conectados por 27 a la fuente de poder, por la línea 40 se alimenta la celda con aditivo y con fluoruro de hidrógeno. Una cantidad medida de  $\text{ClF}_3$  es adicionada al HF líquido en la celda a través de la entrada 35, la fuente de poder energiza y los productos gaseosos incluyendo el  $\text{ClF}_5$  pasan al condensador 44, esta mezcla es enfriada con metanol hasta cerca de  $-10^\circ\text{C}$ . a  $-20^\circ\text{C}$ ; por lo que la mayoría del HF y  $\text{ClF}_3$  son reflujados y regresan a la celda. El gas transportador (helio) y el  $\text{ClF}_5$  junto con otros productos de la reacción de electrólisis por ejemplo:  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$  y  $\text{Cl}_2$  (HF es absorbido en 48 que es una columna absorbidora rellena de NaF granulado; para absorber solamente HF), pasan a las trampas 54 y 55 (de teflón), la primera trampa 54 es enfriada a  $-78^\circ\text{C}$ , por un baño de hielo seco y tricloroetileno para que el  $\text{ClF}_3$  y la mayor parte del  $\text{ClF}_5$  sean colectados; la segunda trampa 55 es enfriada a  $-196^\circ\text{C}$  por un baño de nitrógeno líquido para poder colectar el  $\text{ClF}$  y  $\text{ClF}_5$ . El equipo es purgado con gas helio, la salida de la purga 60, se cierra y en seguida los productos pasan al almacén-

por la línea 57.

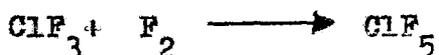
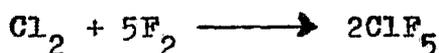
En este proceso un aumento en la temperatura es ventajoso por que incrementa la conductividad del electrolito; de manera — que se requiere menor poder. La eficiencia del proceso tam— bién se aumenta con un incremento en la densidad de corriente (amperes por unidad de área efectiva de electrodos).

Otra preparación del  $\text{ClF}_5$  la ha logrado Pursley John A. (41). En esta invención se prepara el  $\text{ClF}_5$  a partir de los reacti— vos flúor y monofluoruro de cloro o bien a partir de flúor y cloro elementales. El equipo de esta invención incluye una — cámara condensadora y una cámara de reacción, ellas están interconectadas en la parte superior. La presión en las cámaras es sustancialmente la misma.

Los reactivos flúor y cloro son pasados continuamente por la parte inferior de la cámara de reacción. La temperatura y la presión en la cámara de reacción se mantiene lo suficientemen— te alta para que se efectúe la formación del  $\text{ClF}_5$ . Toda la — mezcla de gases de la cámara de reacción pasa a la cámara de condensación, la temperatura en esta cámara se mantiene suficientemente baja para condensar el  $\text{ClF}_5$  y así separarlo del — resto de la mezcla. El  $\text{ClF}_5$  condensado se deposita en el fondo de la cámara condensadora y de aquí se retira el gas que no

se condensa (principalmente flúor), el cual es continuamente-reciclado desde la cámara de condensación a la cámara de reacción (no hay caída de presión de una cámara a otra). El movimiento de los gases ocurre através de la convección, como un resultado de la diferencia de densidades en los gases en las-respectivas cámaras y la acción de la gravedad).

Las reacciones químicas que intervienen en este proceso son -representadas por las ecuaciones químicas siguientes:



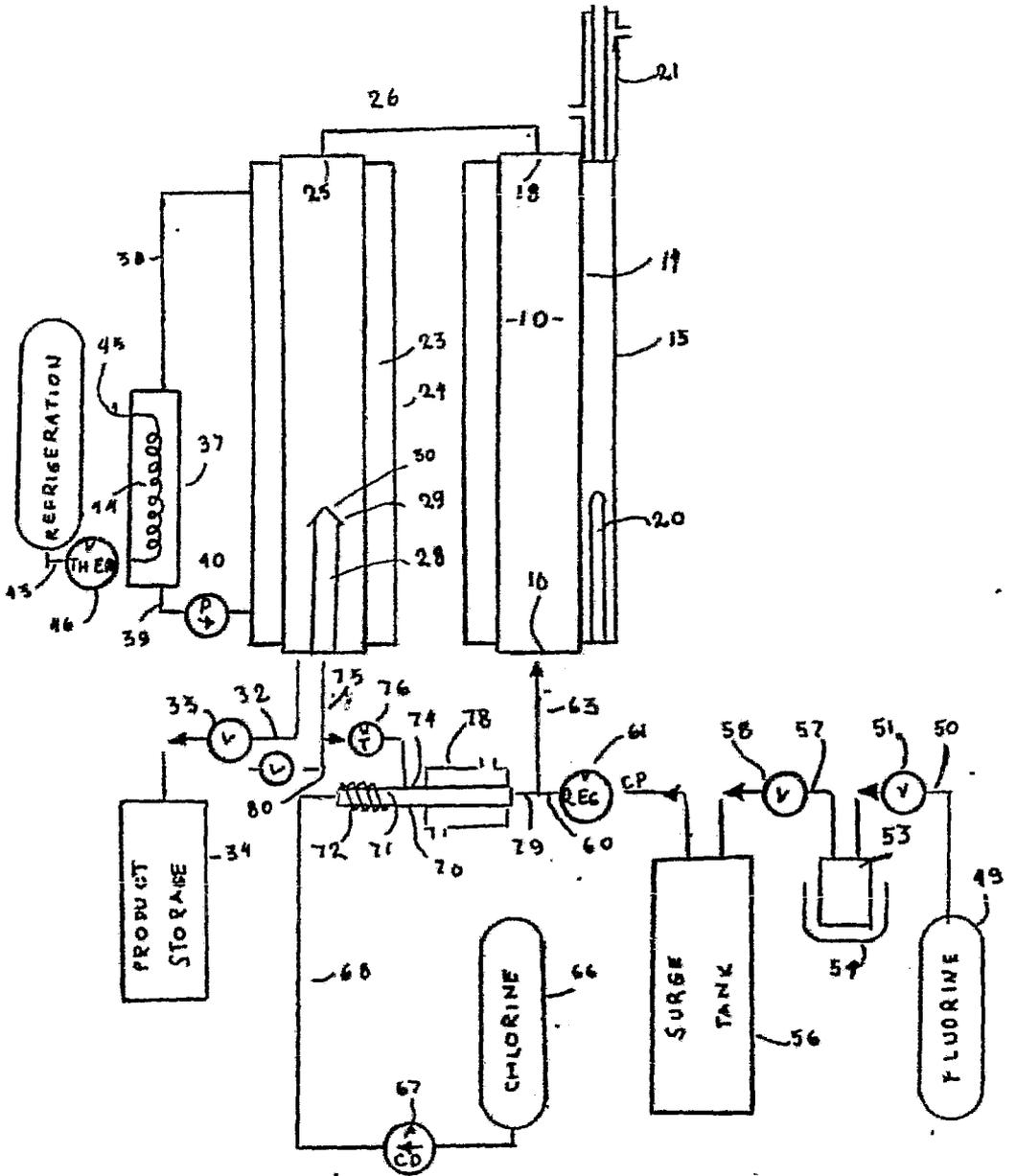
Un incremento en la presión puede causar un aumento en el pro-ducto  $\text{ClF}_5$ , para cada una de las anteriores reacciones una ---presión de 20,000 psi. puede producir con mayor facilidad el- $\text{ClF}_5$  que una presión de 1,000 psi.

En esta invención puede también utilizarse  $\text{F}_2$  y  $\text{Cl}_2$  o  $\text{F}_2$  y --- $\text{ClF}_3$ . Cuando el  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{F}_2$  son los reactantes lo que se ob---tiene es el mono, tri y penta fluoruros de cloro y cuando los reactantes son flúor y trifluoruro de cloro el único producto que se forma es el pentafluoruro de cloro.

En la figura 26 se describe el equipo utilizado en este inven-to.

FIGURA 26

(41)



EQUIPO PARA SINTESIS DEL  $ClF_5$

La cámara de reacción 10 está delimitada por un cilindro alto 14, circundado a todo lo largo por una chaqueta 15, adyacente a 10 se encuentra el cilindro 12 que es la cámara de condensación. La entrada 16 es para introducir los reactivos en estado gaseoso y para permitir la entrada a los gases incondensados de la cámara de condensación. El cilindro 12 tiene un escape 18 para el flujo de la mezcla de productos que es obtenida en la cámara de reacción. La chaqueta 15 sirve para permitir la operación a varias temperaturas, dicha chaqueta contiene un cambiador de calor fluido, un colector de inmersión 20, que se encuentra en la parte inferior de la chaqueta y un condensador de agua 21 que está conectado en la parte superior de la chaqueta, la cual es a prueba de presión de flúor. El cilindro 12 también está circundado por 23 y 24, ambas chaquetas; la línea de flujo 26 está conectada a la boca 25 por el escape 18 de la cámara de reacción mediante el cual pasan los productos de 10 a 12. La chaqueta 24 sirve para mantener la temperatura en la cámara de condensación lo suficientemente baja, correlativa a la presión de la cámara de condensación para condensar los fluoruros de la mezcla de productos gaseosos, el gas incondensado principalmente flúor, es retirado de la cámara de condensación por el tubo 28. Los fluoruros condensados pasan por la válvula 33 y al primer tanque de almacén 34, de donde los fluoruros de cloro ( mono, tri y penta)

pueden ser pasados a un sistema fraccionador (no mostrado) — separando el  $\text{ClF}_5$  del  $\text{ClF}_3$ . El  $\text{ClF}_3$  es regresado a la cámara de reacción. El tanque 37 contiene un transformador de calor-fluido (tricloroetileno), que es conectado por las líneas de flujo 38 y 39 a la chaqueta 24 y una bomba 40 hace recircular el tricloroetileno a través de la chaqueta 24 y el tanque 37. Para enfriar el tricloroetileno hay un cilindro 42 que contiene nitrógeno líquido, el cilindro 42 está conectado por la línea de flujo 43 a un tubo en espiral 44 en el mismo tanque 37 el tubo en espiral 44 tiene al final de la corriente un orificio 45. Una válvula termostática 46 controla la cantidad de nitrógeno que es pasada a través del tubo 44.

De un cilindro comercial 49 de flúor, el gas pasa por la línea 50 equipada con la válvula 51, a un condensador 53 que — incluye un frasco Dewar 54 que contiene nitrógeno líquido.<sup>4</sup>

Cuando prácticamente todo el gas flúor del cilindro 49 es condensado dentro del condensador 53, la válvula 51 se cierra.

El nitrógeno líquido es removido del frasco Dewar 54, permi-tiendo que el flúor condensado en el condensador 53 se caliente a temperatura atmosférica para transferirlo al tanque agi-tador 56 vía línea de flujo 57 que es controlada por la válvula 58, por la que el flúor es continuamente transferido del — condensador 53 al tanque agitador, de donde pasa nuevamente — al reactor 10 a través de la línea 60, manteniendo una pre-sión constante regulada por la válvula 61.

el flúor pasa por la línea de flujo 63 que es conectada a 10 por la entrada 16.

Para suplir el cloro constituyente del  $\text{ClF}_5$  (que ya ha sido producido), el aparato piloto utiliza cloro de un cilindro comercial 66, dicho cloro es pasado por la línea 68 gracias a la bomba 67; la línea 68 lleva al flúor por el tubo 70 que tiene un restrictor 71 entre las terminales. El calentador 72 vaporiza el  $\text{Cl}_2$  en el tubo 70.

La válvula 76 en la línea 75 controla la velocidad de flujo del flúor que es continuamente reciclado de la cámara de condensación a la cámara de reacción.

El flúor existente reciclado reacciona con el gas cloro en el tubo 70, formando monofluoruro de cloro y trifluoruro de cloro; como esta reacción es exotérmica hay una chaqueta de agua fría 78 que permite el control de temperatura. El  $\text{ClF}$  y el  $\text{ClF}_3$  formados en el tubo 70 pasan por la línea de flujo 79 y por la entrada 63 llega a la cámara de reacción.

En la tabla 40 se presentan las condiciones particulares de operación:

TABLA 40

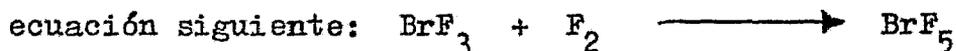
Ejemplo No.	1	2	3
Presión en la cámara de reacción (psi)	1020	1270	1490
Temperatura en la cámara de reacción en °F	495	485	400
Temperatura en la cámara de condensación en °F	-100	-100	-100
Cloro líquido abastecido por la bomba 67 en ml/h	30	36	100
Proporción de flujo de gas in- condensado reciclado a través de la línea de flujo 74 en: ml/min. calculado a 1500 psi. y 212°F	---	---	50
Tiempo de la marcha en horas consecutivas	53	94	87
Porcentaje de mols. de ClF <sub>5</sub>	25	41	46

BrF<sub>5</sub>

El BrF<sub>5</sub> primero fue preparado por Ruff y Menzel, loc.cit. (1) Se preparó mezclando flúor y trifluoruro de bromo (en fase va-  
por), calentada la mezcla de 68 a 200°C en un reactor de ní-  
quel y aplicando una presión inicial de 30 hasta una final de  
300 mm. La cinética de la reacción es bimolecular, homogénea-  
y con una energía de activación de 16.4 Kcal.

El factor de frecuencia observado en la reacción fue de  $2.6 \times 10^{11} \text{ cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  que corresponde a un factor de probabilidad de  $10^{-3}$  lo que indica que únicamente una parte de las colisió

nes bimoleculares de suficiente energía causan la formación del  $\text{BrF}_5$ . La reacción de obtención queda representada por la



es difícil obtener el  $\text{BrF}_5$  puro y debe ser purificado por destilación fraccionada en equipo de níquel.

En 1968, Gene A. Hyde y Max M. Boudakian (38), mediante una nueva síntesis prepararon  $\text{BrF}_5$ ; cargando un cilindro de acero monel de 150 ml con KBr (0.02 moles) y flúor (0.12 moles); calentando el reactor a temperatura ambiente, por que la reacción se sucede exotermicamente, el reactor debe ser mantenido toda la noche a temperatura ambiente.

El producto se separa del exceso de flúor pasándolo a través de una trampa a  $-134^\circ$ , el producto entonces es transferido a un cilindro de almacén. El rendimiento es de 46.5 en base al KBr cargado. El  $\text{BrF}_5$  se identifica por sus bandas en el infrarojo a 587, 644 y  $683 \text{ cm}^{-1}$ . La presión de vapor del producto a  $28^\circ$  es de 464 mm. Por difracción de rayos "X" se detecta en el cilindro de reacción KF y  $\text{KBrF}_4$  como residuo.

### IF<sub>5</sub>

El pentafluoruro de iodo se prepara por fluoración directa de iodo resublimado (19) en equipo de sílice, enfriado con agua-

agitada mecánicamente. El paso de flúor es suspendido hasta - que la reacción se vuelve incolora.

Para purificarlo se destila con columna fraccionadora y al va cío. Debe ser destilado también exactamente antes de ser uti- lizado con lo que se elimina iodo que se forma por descomposi- ción; también antes de ser empleado debe removerse el HF con- fluoruro de sodio y el  $I_2$  mediante agitación con Hg metálico, loc.cit. (42).

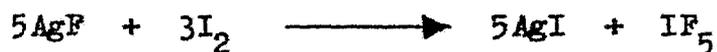
Rohrback, loc. cit. (1) ha mostrado que el  $IF_5$  puede ser gene- rado al hacer reaccionar el flúor con el pentóxido de iodo a-  $250^{\circ}C$ .

También el  $IF_5$  ha sido sintetizado por E. E. Aynsley, N. N. - Greenwood y Wharmby (43), han preparado este interhalógeno a- una escala de 400 g (120 ml) pasando flúor diluido en nitróge- no seco y libre de oxígeno sobre iodo (resublimado de KI) en- equipo de vidrio previamente flameado y purgado con nitrógeno. El flúor se prepara por electrólisis mediante 10 amps.

Las impurezas se eliminan con NaF y una trampa de oxígeno lí- quido. El iodo se calienta al iniciar la reacción, después se quema con flúor en una flama amarillenta, el destilado de co- lor café oscuro se decolora por agitación en una corriente de flúor; se convierte gradualmente de café a verde a amarillo - hasta incoloro, el aparato se enfría con oxígeno líquido, el-

$\text{IF}_5$  se redestila al vacío con una serie de trampas, es importante evitar la presencia de mercurio y de grasa en la purificación final.

También se obtiene el pentafluoruro de iodo por calentamiento de fluoruro de plata con iodo:



INTERHALOGENOS DEL TIPO  $\text{AB}_7$



Este compuesto, heptafluoruro de iodo se obtiene de la reacción entre exceso de iodo y flúor a una temperatura de 250—270°. También se le obtiene al fluorar  $\text{PdI}_2$ .

## U S O S

Los compuestos interhalogenados tienen aplicación en halogenaciones, presentan ventajas en muchas reacciones, por ejemplo; algunas fluoraciones utilizando flúor elemental son muy vigorosas, en cambio utilizando algún fluoruro de halógeno son menos violentas.

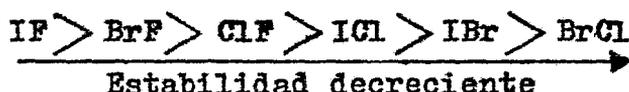
El  $\text{ClF}$  como todos los fluoruros de halógeno se utiliza como agente fluorante. También se utiliza en la síntesis de  $\text{ClF}_5$ . También en halogenaciones en química orgánica se utilizan los interhalógenos, por ejemplo las iodaciones se forman más fácilmente con  $\text{ICl}$  que con el mismo iodo, aunque para trabajar con este interhalógeno deben tomarse en cuenta las siguientes observaciones en su manipulación: El  $\text{ICl}$  ataca al corcho, al hule y la piel humana, debe evitarse el contacto de este compuesto con dichos materiales. El  $\text{HCl}$  6N es un antídoto efectivo para quemaduras de la piel. Aunque en ampolletas el  $\text{ICl}$  no es higroscópico, pequeñas cantidades de humedad provocan una depresión en el punto de solidificación. La exposición del  $\text{ICl}$  a la humedad atmosférica produce una película de  $\text{IO}_5$ . Los interhalógenos tienen también otras aplicaciones, como por ejemplo el  $\text{ClF}_5$  que como los demás posee una extremada y alta energía, por lo que tiene un gran potencial oxidante, se utiliza como combustible propulsor de cohetes. El  $\text{ClF}_3$  se usa igual que los demás compuestos fluorados como-

agente fluorante para preparar fluoruros metálicos como:  $\text{HgF}_2$ ,  $\text{AgF}_2$ ,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{PtF}_4$ ,  $\text{PbF}_3$ ,  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{NiF}_3$  etc., los cuales se preparan a partir de los cloruros correspondientes o bien calentando el metal libre con  $\text{ClF}$  (44), el  $\text{BrF}_3$  se utiliza como disolvente ionizante (45), con él se preparan polihalogenuros como:  $\text{CsBrF}_3$ ,  $\text{CsBrF}_2$ ,  $\text{CsBrCl}_2$ ,  $\text{CsI}_2\text{Br}$ ; en general los interhalógenos se utilizan en la preparación de polihalogenuros que a su vez tienen utilidad como agentes desinfectantes (46), -- además de otros usos; también se utilizan como preservativos (47):

## D I S C U S I O N

Para entender el comportamiento de los interhalógenos, es conveniente hacer comparaciones entre las propiedades de ellos y las propiedades de los elementos que los forman; es necesario estudiar la naturaleza de los enlaces, el tipo de orbitales involucrados, etc.

Las características de la naturaleza de los enlaces pueden ser obtenidas de datos termodinámicos; como los que se resumen en la tabla 40. Como puede observarse en dicha tabla, de acuerdo con las energías de enlace el orden de estabilidad de los interhalógenos del tipo AB, es el siguiente:



Este ordenamiento también va de acuerdo con la diferencia de electronegatividad de los elementos constituyentes y con el carácter polar del enlace que también puede observarse en la misma tabla por el momento dipolar; el cual decrece con la estabilidad; excepto el IBr.

IF	BrF	ClF	ICl	IBr	BrCl
1.5	1.2	1.0	0.5	0.3	0.2
Diferencia de Electronegatividad					

TABLA 41

DATOS TERMODINAMICOS Y MOMENTOS DIPOLARES  
DE COMPUESTOS INTERHALOGENADOS

Interhaló- geno	$\Delta H^\ddagger$ $\Delta G^\ddagger$ $\Delta S^\ddagger$ a 25 <sup>0</sup> C. y 1 atm.			-D	$\mu$ (en debyes)
IF	- 30.1	- 30.4	1.1	- 66.2	
BrF	- 18.4	- 18.7	1.2	- 59.2	1.29
ClF	- 13.4	- 13.8	1.2	- 60.3	0.88
IGl	- 3.35	- 3.76	1.4	- 49.6	0.63
IBr	- 1.42	- 1.83	1.4	- 41.9	1.26
BrCl	- 0.21	- 0.62	1.4	- 51.5	
BrF <sub>3</sub>	- 67.1	- 54.9	-40.9	-144.9	
ClF <sub>3</sub>	- 38.8	- 29.5	-31.3	-122.4	0.554
ICl <sub>3</sub>	---	---	---	---	---
IF <sub>5</sub>	-202.6	-180.6	-73.6	-312.1	
BrF <sub>5</sub>	-124.0	-101.9	-74.0	-238.5	
IF <sub>7</sub>	-231.7	-196.6	-118.0	-378.0	
F <sub>2</sub>	0	0	0	- 36.7	
Cl <sub>2</sub>	0	0	0	- 57.08	
Br <sub>2</sub>	7.34	0.751	22.2-	45.46	
I <sub>2</sub>	14.88	4.63	34.4-	35.54	

$\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  y -D están dados en Kcal/mol,  $\Delta S^\ddagger$  en cal/grado/mol

A pesar de todas estas concordancias, el BrF y el IF, prácticamente son menos estables. El IF no ha podido ser aislado y el BrF se dismuta muy fácilmente en bromo y fluoruros supe-

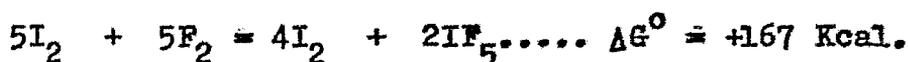
riores, es difícil explicar tal situación; por ejemplo: se han determinado dos valores para la energía de disociación (15) del IF, ClF y BrF; un valor alto y otro bajo; que se observan en la tabla 42.

TABLA 42

Molécula	D e.v	D Kcal	$\Delta G^{\circ}$
ClF	2.62 y 2.56	60.4 y 59.03	-13.8
BrF	2.58 y 2.17	59.4 y 50.04	-18.3
IF	2.87 y 1.98	66.2 y 45.65	-28.1

Para IF el valor de 2.87 e.v se obtuvo considerando que en los productos de la disociación el flúor se encuentra en un estado de excitación mayor y para el valor de 1.98 e.v el yodo es el que se encuentra en mayor estado de excitación.

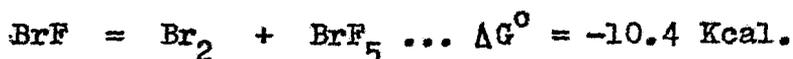
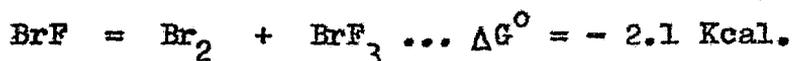
Si se considera el valor más bajo, es razonable que el IF no debe ser detectado químicamente; tomando en cuenta los calores de formación de las siguientes reacciones:



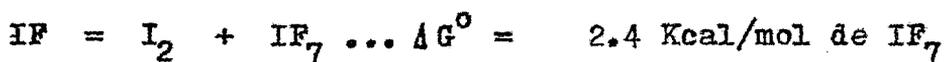
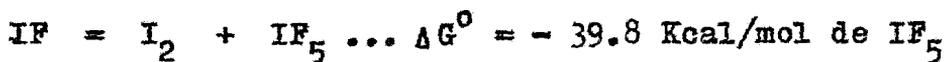
Si se considera el valor alto de la energía de disociación y las 275 Kcal para la reacción anterior debería esperarse que el IF exista en grandes cantidades; pero la evidencia química de que no existe en cantidades apreciables favorece al valor

de la energía de disociación más bajo, por analogía tendrían que tomarse valores bajos para BrF y para ClF resultando que estos compuestos no deberían existir.

En realidad es que en el caso del BrF, las reacciones mediante las cuales se dismuta el BrF en Br, BrF<sub>3</sub> y BrF<sub>5</sub> son más estables como puede observarse:



En el caso del IF la desproporción en I<sub>2</sub> + IF<sub>5</sub> y una pequeña cantidad de I<sub>2</sub> + IF<sub>7</sub>:



Estos valores de  $G^\circ$  son más negativos que los  $\Delta G^\circ$  para la formación de BrF e IF; por lo que son más estables y probables las reacciones de desproporción que las de formación.

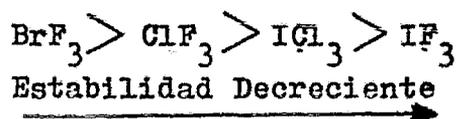
Como es sabido que si la energía de disociación A-B es mayor que la media de las energías de enlace A-A y B-B la reacción es exotérmica y por lo tanto irreversible y estables los productos; el orden establecido para la estabilidad de los interhalógenos diatómicos es correcta. Pueden observarse las energías de enlace y los valores de  $\Delta G^\circ$  en la tabla 43, (48), (4)

TABLA 43

ENERGIAS DE ENLACE COVALENTES EXPERIMENTALES ( $E_L$ )  
 Y CALCULADAS A PARTIR DE LA ELECTRONEGATIVIDAD ( $E_C$ )  
 Y VALORES DE  $\Delta G^\circ$

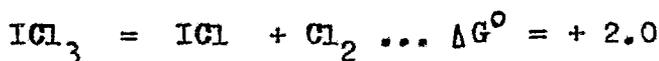
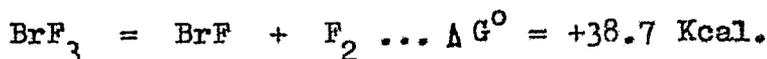
Molécula	$E_L$	$E_C$	$E_L/E_C$	$\Delta G^\circ$
BrCl	52.1	51	1.02	-0.24
ICl	49.6	47	1.05	-3.36
IBr	41.9	42	1.00	—
F <sub>2</sub>	37.0	86.6	0.43	0
Cl <sub>2</sub>	57.0	56.3	1.02	0
Br <sub>2</sub>	45.4	46.4	0.98	0
I <sub>2</sub>	35.6	35.8	0.99	0

Los elementos más pesados, al utilizar sus orbitales "d" vacíos, forman compuestos de estado de oxidación superiores con el cloro y con el flúor; como son los compuestos del tipo  $AB_3$  que son:  $ClF_3$ ,  $BrF_3$ ,  $ICl_3$ ,  $IF_3$ ; compuestos que a excepción — del  $IF_3$  son más estables que los del grupo AB. La estabilidad de los compuestos dentro del grupo  $AB_3$  es:

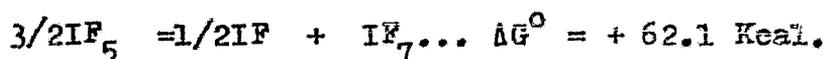
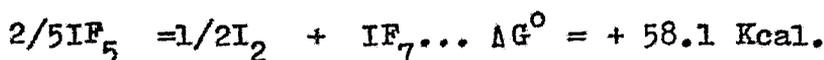
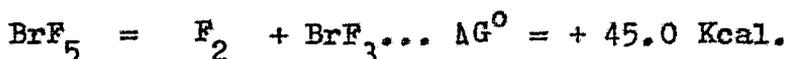


Orden que está basado en los valores de  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta H^\ddagger$  como puede observarse en la tabla 41.

Respecto a los productos de disociación, el orden es el mismo.



Los valores de  $G^\circ$  muestran que el  $\text{ICl}_3$  se disocia completamente a temperaturas relativamente bajas, sin embargo,  $\text{ClF}_3$  y  $\text{BrF}_3$  son totalmente estables con respecto a la disociación. En el grupo  $\text{AB}_5$ , el  $\text{IF}_5$  es más estable que el  $\text{BrF}_5$ . Las energías libres de las disociaciones y desproporciones son las siguientes:



Ambos  $\text{IF}_5$  y  $\text{BrF}_5$  son más estables con respecto a la disociación y en el caso del  $\text{IF}_5$  es estable con respecto a la desproporción, el  $\text{IF}_7$  es estable con respecto a la disociación en  $\text{F}_2 + \text{IF}$ ; pero se disocia a altas temperaturas en  $\text{F}_2 + \text{IF}_5$

Todos los fluoruros presentan el fenómeno de asociación, mediante puentes de flúor, fenómeno que se presenta por el carácter tan electronegativo del flúor.

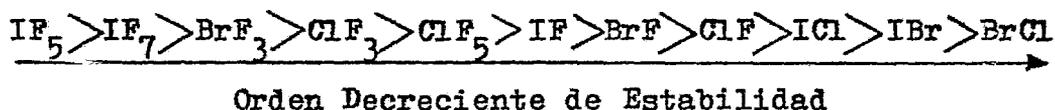
La presencia de los puentes de flúor, se advierte por la alta tensión superficial de los fluoruros de halógeno (49), lo que indica la existencia de fuertes fuerzas intermoleculares sobre todo en el  $\text{BrF}_3$  y en el  $\text{IF}_5$ . Otro criterio de asociación en el estado líquido son las constantes de Trouton.

Aunque los halogenuros de halógeno tienen enlaces covalentes, conducen la corriente eléctrica, lo que es atribuido a que se ionizan y por ello pueden utilizarse como disolventes ionizantes.

## C O N C L U S I O N

En todos los interhalógenos, el número de átomos del elemento más electronegativo es impar: 1, 3, 5 o 7, el número de átomos del elemento menos electronegativo siempre es 1.

La ecuación general para su formación a partir de los elementos es:  $A_2 + nB_2 = 2AB_n$ . que se lleva a cabo más fácilmente mientras el valor de  $\Delta H_f^\circ$  es más negativo, el valor que decrece como una consecuencia de la disminución en el número de moléculas y con el aumento de número de enlaces, por lo tanto el orden decreciente de estabilidad es el siguiente:



El IF y el BrF son en realidad los más inestables, en los casos de IF<sub>3</sub>, ClF<sub>5</sub> y BrF<sub>7</sub> es de suponerse que existan y sin embargo no han sido aislados; puede ser que se desproporcionen muy fácilmente, el IF<sub>3</sub> en I<sub>2</sub> + IF<sub>5</sub>, el BrF<sub>7</sub> en F<sub>2</sub> + BrF<sub>5</sub> + BrF<sub>3</sub> y el ClF<sub>5</sub> en F<sub>2</sub> + ClF<sub>3</sub>.

Todos los interhalógenos son activos, sus propiedades son derivadas de las de los halógenos que los forman, todos se hidrolizan, son fuertes oxidantes.

De todos, los fluoruros son los más reactivos, son más estables los que tienen los elementos con estados de oxidación mayor, lo cual depende de las energías de promoción. Son co-

siderados como ácidos de Lewis (50); son tan oxidantes que -  
se emplean como combustibles (40), se cree que son los desin  
fectantes futuros del medio ambiente, (51).

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- Sharpe, A. G., Interhalogen Compounds and Polyhalides, —  
Quart. Rev. 4, 115, (1950)
- 2.- Cotton, F. A., Química Inorgánica Avanzada, 405, 587-590,  
Editorial Limusa Méx., (1981)
- 3.- Sanderson, R. T., Periodicidad Química, 200, 292, Edito—  
rial Aguilar S. A. Méx., (1964)
- 4.- Wiebenga, E. H., Havinga, E. E. y Boswijk, K. H., Struc—  
tures of Interhalogen Compounds and Polyhalides, Adv. —  
Inorg. Chem, Radio Chem., 3, 133, (1961)
- 5.- Sanderson, R. T., Periodicidad Química, 93, Editorial —  
Aguilar S. A. Méx., (1964)
- 6.- Pasternak, M y Sommino, T., Studies of IBr, ICl and I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>  
Crystal Properties by Means of the Mössbauer Effect in —  
<sup>129</sup>I. I Chemical Bonds, The J. Chem. Phys., 48, 5; 1997,  
(1968)
- 7.- Burbank, R. D. y Bensey, F. N., The Structures of the —  
Interhalogen Compounds, I Chlorine trifluoride at -120°C.  
The J. of Chem. Phys., 21, 4; 602, (1953)
- 8.- Smith, D. F., The Microwave Spectrum and Structure of —  
Chlorine trifluoride, The J. of Chemical Physics, 21, 4;-  
613, (1953)
- 9.- Magnuson, D. W., Microwave Spectrum and Molecular Structu—  
re of Bromine Trifluoride, J. Chem. Phys., 27, 1; 223-226  
(1957)

- 10.- Claassen, H. H., Weinstock, B., Malm, J. G., Vibrational-Spectra and Thermodynamic Properties of  $\text{ClF}_3$  and  $\text{BrF}_3$ , *J Chem. Phys.*, 28, 285, (1958).
- 11.- Begun, G. M., Fletcher, W. H., Vibrational Spectra and Valence Force Constants of The Square Pyramidal Molecules -  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$  and  $\text{ClF}_5$ , *The Journal of Chemical Physics*, 42, 6; 2236-2242, (1965).
- 12.- Smith, D. F., Chlorine Pentafluoride, *Science*, 141, 1039, (1963).
- 13.- Duffey, G. H., Bipiramidal Heptacovalent Bond Orbitals, - *The J. of Chem. Phys.*, 18, 7; 943-944, (1950).
- 14.- Claassen, H. H., Gasner, E., Selig, H., Vibrational Spectra of  $\text{IF}_7$  and  $\text{ReF}_7$ , *The J. of Chem. Phys.*, 49, 4; 1803-1807, (1968).
- 15.- Durie, R. A., Gaydon, A. G., The Spectra and Dissociation Energies of The Diatomic Interhalogen Molecules, *J. Phys. Chem.*, 56, 316-319, (1952).
- 16.- Popov, A. I., Mannion, J. J., Thermodynamics Constants — and The Degree of Dissociation of Bromine Chloride in Carbon Tetrachloride Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 222-224, (1952).
- 17.- Emeléus, H. J., Greenwood, N. N., The Electrical Conductivity of Iodine Monochloride and Iodine Trichloride, *J. of the Chem. Soc.*, 987-990, (1950).

- 18.- Cornog, J., Korges, R. A., The Preparation and Properties of Iodine Monochloride, J. Am. Chem. Soc., 54, 1882-7, — (1932).
- 19.- Banks, A. A., Emeléus, H. J., Woolf, A. A., The Electrical Conductivity of Chlorine Trifluoride, Bromine Trifluoride Iodine Pentafluoride, J. Chem. Soc., 2861-5, (1949).
- 20.- Hyman, H., Katz, J. J., A Study of The Bromine-Bromine — trifluoride and Bromine Pentafluoride Systems Primarily — by Conductivity Methods, J. Phys. Chem., 61, 912-17, (1957)
- 21.- Pilipovich, Maya, W., Lawton, Bauer, Sheehan, Ogimachi, — Wilson, Gunderloy, Bedwell, Chlorine Pentafluoride. Preparation and Properties, Inorg. Chem. 6, 10; 1918, (1967).-
- 22.- Sharpe, Emeléus, J., Chemistry of the Inter-halogen Compounds Part 1. The Reaction Bromine Trifluoride with Metallic Halides, J. Chem. Soc., 2135, (1948).
- 23.- Schmeisser, Martin, Sartori, Peter, Naumann, Dieter, Iodine Monofluoride, 2. Iodine Monofluoride. (formation, behavior and Chemical Properties), Lehrstuhl Anorg. Chem. — Univ. Dortmund. Ger. Chemische Berichte, 103, 880-4, (1970)
- 24.- Gillam, Morton, R. A., The Absorption Spectra of Halogens and Inter-halogen Compounds in Solutions in carbon tetrachloride, Proc. Roy. Soc. London A., 124, 604-16, (1928).
- 25.- Sherman, A., Norman, L., Theoretical Considerations Concerning the Mechanism of the thermal Reaction between Ga-

- seous Iodine Monochloride and Hydrogen, *J. of The Am. Chem Soc.*, 58, 690-91, (1936).
- 26.- Hofer, L. J. E., Wiig, E. O., Photochemical Investigations. VI. The Photochemical Reaction between Hydrogen and Iodine Monochloride, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1441-1444 (1945).
- 27.- Whitney, E. D., MacLaren, R., Fogle, C. E., Hurley, T., - Solvolysis Reactions in Chlorine Trifluoride and Bromine-Pentafluoride: Preparation of the Tetrafluorochlorates and Hexafluorobromates of Potassium, Rubidium and Cesium, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2583, (1964).
- 28.- Dost, F. N., Reed, D. J., Smith, V. N., Wong, C., Toxicology and Applied Pharmacology, 27, 527-536, (1974).
- 29.- Stein, L., Infrared Studies of The Bromine Fluorides, *J. of The Am. Chem. Soc.*, 81, 6; 1273-76, (1959).
- 30.- Gady, H. F., Elsey, H. M., A General Definition of Acids, Bases, and Salts, *J. of Chem. Educ.*, 5, 11; 1425-28, (1928).
- 31.- Sharpe, A. G., Auric Fluoride and Related Compounds, *J. of the Chem. Soc.*, 2901, (1949).
- 32.- Emeléus, H. J., Gutmann, V., *J. of the Chem. Soc.*, 1046, (1950).
- 33.- Durie, Department of Chemical Engineering, Imperial College London, the Visible Emission Spectra of Iodine and-

- Bromine Monofluorides and their Dissociation Energies, —  
Proc. Roy. Soc., A, 207, 388-95, (1951).
- 34.— Sanderson, R. T., Periodicidad Química, 520, Editorial —  
Aguilar S. A. Méx. (1964).
- 35.— Cornog, J., Karges, R. A., Iodine Monochloride, Inorganic  
Syntheses, 165-67, (1939).
- 36.— Stein, L., Pressure Studies of the Reaction of Fluorine —  
with Bromine, J. of the Am. Chem. Soc., 81, 6; 1269-1272,  
(1959).
- 37.— Booth, Morris, W. G., Iodine Trichloride, Inorganic Syn—  
theses, 167-168, (1939).
- 38.— Hyde, A., Boundakian, M. M., Novel Synthesis Routes to —  
Chlorine and Bromine Pentafluorides, Inorg. Chem., 7, 12;  
2648-49, (1968).
- 39.— Bauer, Sheehan, D. F., Equilibrium Studies of Chlorine —  
Pentafluoride, Inorg. Chem., 6, 1736, (1967).
- 40.— U. S. Pat.— 3,454,476.— Electrolytic Process for Prepara—  
tion of Chlorine Pentafluoride, Lawton, E. A., et al., (—  
North American Rockwell Corp, a corporation of Delaware).  
Calif., appl. 12 Jul. 1963.
- 41.— U. S. Pat.— 3,876,754.— Preparation of Chlorine Pentafluoride,  
Pursley, J. A. (North American Rockwell Corporation)  
Northridge Calif., Apr. 08, 1975.

- 42.- Gillespie, R. J., Clase, H. J., Vibrational Spectra and - Assignment of Iodine Pentafluoride: Fermi Resonance between a Fundamental and a Ternary Combination, The J. Chem. Phys., 47, 3; 1071-1073, (1967).
- 43.- Aynsley, E. E., Greenwood, Wkarmby, The Iodine Cation  $I^+$  in Iodine Pentafluoride, J. Am. Chem. Soc., 12, 5369-5373 (1963).
- 44.- Rochow, E. G., Kukin, I., The use of Chlorine Trifluoride as a fluorinating Agent., J. Am. Chem. Soc., 74, 1615-1616 (1953).
- 45.- Woolf, A. A., Emeléus, H. J., Bromine Trifluoride as an - Ionizing Solvent., J. Chem. Soc., 2865-2870, (1949).
- 46.- Kiryutkin, L., Rozov, G. V., (USSR). T. R. Uses Nauch - Issled., Inst. Vet. Saint., 282-5, (1969).
- 47.- Gay, F. J., Schulz, W. O., Common Wealth., Sci. Ind. Res. Organ., Canberra, Australia. Holz. FOR-WERKST, 23, 6-9, - (1965).
- 48.- Sanderson, R. T., Periodicidad Química, 107, Editorial - Aguilar S. A. Méx. (1964).
- 49.- Rogers, M. T., Garver, E. E., Viscosities and Surface Tensions of some Liquid Halogen Fluorides, J. Chem. Phys., - 62, 952, (1958).
- 50.- Scott, R. L., The Acid Strength of Halogens, J. Am. Chem. Soc., 75, 1550-2, (1953).

- 51.- Drapeau, A. J., Rowan, M. G., LE CHLORURE DE BROME: QUEL-  
EST L'AVENIR DE CE DESINFECTANT? PARTIE 2: CONSIDERATIONS  
ENVIRONNEMENTALES, EAU DU QUEBEC, 13, 2; 134-138, (1980).