References:

1. Arihant's 'A Text Book of Inorganic chemistry' – R.K.Gupta & R.K.Amit
2. 'I.I.T. Chemistry' – O.P.Agarwal & Avinash Agarwal
3. 'Text book of Inorganic chemistry' – Sundaram, Vangalur S.Srinivasan
4. 'Principles of Inorganic chemistry' – Puri, Sharma & Kalia
5. 'Modern Inorganic chemistry' – R.D.Madan
6. 'Concise Inorganic chemistry' – J.D.Lee

Introduction:

நீள் வரிசை தனிம வரிசை அட்டவணையில் 17 வது (VIIA) தொகுதியில் ஃப்ளூரின் (F), குளோரின் (Cl), புரோமின் (Br), அயோடின் (I) மற்றும் அஸ்டடைன் (At) என்ற ஐந்து தனிமங்கள் உள்ளன. இவற்றை 'ஹேலஜன்கள்' என்று அழைக்கிறோம். (கிரேக்க மொழியில் 'ஹேலஸ்' என்றால் உப்பு என்றும் ஜீன் (genes) என்றால் 'உருவாக்குபவை' என்றும் பொருள். அதாவது, halogens – உப்புகளை உருவாக்குபவை (salt producers) என்று அர்த்தம்). ஹேலஜன்கள் யாவும் அதிக வினைதிறன் உடைய அலோக தனிமங்களாகும். கடைசி தனிமமான At, ஒரு கதிரியக்க தனிமம். ($t_{1/2}$ = 8.3 hours) எனவே அதனுடைய வேதியியல் அவ்வளவாக அறியப்படவில்லை.

ஹேலஜன் தனிமங்களின் ஒப்பீட்டு ஆய்வு:
(or)
ஹேலஜன் தொகுதி தனிமங்களின் பொதுவான பண்புகள்:

பண்புகள்	F	Cl	Br	I	At
1. அணு எண்	9	17	35	53	85
2. எலக்ட்ரான் அமைப்பு	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
3. அயனியாக்கும் ஆற்றல் (kJ/mol)	1680	1256	1142	1008	—
4. சகப்பிணைப்பு ஆரம் (pm)	64	99	114	133	—
5. எலக்ட்ரான் நாட்டம் (kJ/mol)	−333	−349	−325	−296	—
6. எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை (பாலிங் அளவுகோல்)	4.0	3.0	2.8	2.5	2.2
7. பிணைப்பு நீளம் (X–X) (pm)	143	199	228	266	—
8. பிணைப்பு பிளக்கும் ஆற்றல் (kJ/mol)	155	243	193	151	—

...நிலை (X_2)	வெளிர் மஞ்சள் வாயு	பசுமை கலந்த மஞ்சள் வாயு	செம்பழுப்பு நிற திரவம்	வயலட் நிற திண்மம்	
10) கொதிநிலை (K)	85	239	332	458	—
11) நீரேற்ற ஆற்றல் (X^-) (KJ/mole)	−513	−370	−339	−274	—
12) நிலை மின் முனை அழுத்தம் (E° volts)	+2.87	+1.4	+1.09	+0.62	—
13) ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்.	−1	+1, +3, +4, +5, +6, +7, −1	+1, +3, +4, +5, +6, +7, −1	+1, +3, +5, +7, −1	—

① **எலக்ட்ரான் அமைப்பு:**

இத்தனிமங்கள் தம் இணைதிறன் கூட்டில் ஏழு எலக்ட்ரான்களை ($ns^2 np^5$) கொண்டுள்ளன. ஹேலஜன்கள் அவற்றை அடுத்துள்ள மந்த வாயுக்களை ($ns^2 np^6$) விட ஒரே ஒரு எலக்ட்ரான் மட்டும் குறைவாகக் கொண்டுள்ளதால், அவை ஒரு எலக்ட்ரானை ஏற்று நிலைத்த மந்த வாயுவின் அமைப்பினை பெறும் போக்கினை கொண்டுள்ளன. எனவே, ஹேலஜன்கள், கனிம வேதியியலில் உச்சபட்ச வினை திறன் கொண்டவையாகும்.

② **தனிமங்களின் இயற்பியல் (பௌதிக) நிலை:**

ஹேலஜன்கள் அனைத்தும் ஈரணு கொண்ட சகப்பிணைப்பு மூலக்கூறுகளாக (X_2) திகழ்கின்றது. இம் மூலக்கூறில் உள்ள பிணைப்பு முனைவுறாத பிணைப்பு (non-polar). மூலக்கூறில் அணுக்களின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு மிகவும் நிலையானதாகும். எனவே ஹேலஜன் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே நிலவும் கவர்ச்சி விசை மிகவும் வலிமை குறைந்த வாண்டர்வால்ஸ் விசைகளேயாகும். அதனால் தான் ஹேலஜன்கள் இயற்கையிலேயே மிகவும் ஆவியாகும் தன்மையை பெற்றிருக்கிறது. எனினும் F_2 லிருந்து I_2-க்கு செல்லும் போது உருவளவு அதிகரிப்பதால் மூலக்கூறு எளிதில் முனைவுறுத்தப்படுகிறது. இதன் மூலம் மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் கவர்ச்சி விசை அதிகரிக்கிறது. எனவேதான், அறை வெப்பநிலையில், F_2 & Cl_2 - ம் வாயுக்கள் Br_2 - திரவம் மற்றும் I_2 - திண்மமாக உள்ளது.

③ **அணு மற்றும் அயனி ஆரங்கள்:** இவை புளோரினிலிருந்து அயோடின் வரை சீராக அதிகரிக்கின்றன.

④ **உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை:** மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் கவர்ச்சி விசை F_2 லிருந்து I_2 க்கு செல்லும் போது அதிகரிப்பதால், உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை புளோரினிலிருந்து அயோடின் வரை சீராக அதிகரிக்கின்றது.

⑤ **தனிமங்களின் நிறம்:** அனைத்து ஹேலஜன்களும் நிறமுடையது.

ஆனால், ஹேலஜன்கள் கட்புலனாகும் பகுதியில் ஒளியை உறிஞ்சி, எலக்ட்ரான் கிளர்வுறுகிறது. இவ்வாறாக எலக்ட்ரான்கள் ஒளி ஆற்றலை உறிஞ்சி அதிக ஆற்றல் நிலைக்கு கிளர்வுறுவதற்கு தேவையான 'கிளர்வுறு ஆற்றல்' அவைகளின் உருவளவை பொறுத்ததாகும். அவைகள் உருவளவு சிறியதாக இருந்தால், கிளர்வுறு ஆற்றல் அதிகமாக தேவைப்படும். எனவேதான் F_2 வாயு கட்புலனாகும் பகுதியில் அதிக ஆற்றலுடைய வயலட் பகுதியை உறிஞ்சி பச்சை கலந்த மஞ்சள் நிறமாக காட்சியளிக்கிறது. உருவளவில் பெரிய I_2, குறைந்த ஆற்றலுடைய மஞ்சள் நிறத்தை உறிஞ்சி, வயலட் நிறமாக நமக்கு காட்சியளிக்கிறது. இவ்வாறாகவே Cl_2 - பச்சை கலந்த மஞ்சள் நிறம் மற்றும் Br_2 - செம்பழுப்பு நிறத்தையும் பெறுகிறது.

(6) பிணைப்பு நீளம் மற்றும் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்:

புளூரின் உருவளவு சிறியதாக உள்ளதால் F–F பிணைப்பு நீளம் மிகவும் ~~குறைந்ததாக~~ குறைவாக இருக்கும். இப்பிணைப்பு நீளம் F_2-விலிருந்து I_2 - வரை சீராக உயர்கிறது.

F–F	Cl–Cl	Br–Br	I–I
1.42 A°	1.99 A°	2.28 A°	2.67 A°

பிணைப்பு நீளம் அடிப்படையில் பார்த்தால், பிணைப்பு பிளவு (X–X) ஆற்றல் F_2-விலிருந்து I_2-க்கு செல்லும்போது குறைய வேண்டும் என்று எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. ஆனால் உண்மையில், Cl–Cl -விலிருந்து ~~–~~ I_2 செல்லும்போது தான் குறைகிறது. F–F -ன் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல் (ΔH_{diss}) மிகவும் குறைவாக இருக்கிறது.

F–F	Cl–Cl	Br–Br	I–I	
155	243	193	151	(ΔH_{diss} in KJ/mol)

Cl–Cl பிணைப்பு பிளவு ஆற்றலை விட, F–F-ன் பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல் மிகவும் குறைவாக இருப்பதற்கு காரணம், F–F நெருக்கத்தில் உள்ள (2p-ஆர்பிட்டால்களில் உள்ள) தனித்த ஜோடி எலக்ட்ரான்களுக்கு இடையே விலக்கு (en–en) அதிகமாயுள்ளதாக இருக்கும். மேலும் Cl_2, Br_2 மற்றும் I_2-வில் காலியான d-ஆர்பிட்டால் இருப்பதால், p-மற்றும் d- ஆர்பிட்டால்களின் ஒன்று மேற்பொருந்தி X–X பிணைப்பு எண்ணிக்கை சற்று அதிகமாக வாய்ப்புள்ளது. ஆகவே பிணைப்பு ஆற்றல் Cl_2, Br_2 மற்றும் I_2-வில் அதிகமாக உள்ளது. F_2-வில் d-ஆர்பிட்டால்கள் இல்லாததால், p–d -மேற்பொருந்துதல் பிணைப்பு இல்லை. எனவே F–F -ன் பிணைப்பு வலிமை குறைந்து, பிணைப்பு பிளவு ஆற்றலும் ~~–~~ Cl–Cl-பிணைப்பை விட குறைவாக உள்ளது.

அயனியாக்கும் ஆற்றல்:

பொதுவாக, ஹேலஜன்களின் சிறிய உருவளவு காரணமாக ஹேலஜன் தனிமங்களின் அயனியாக்கும் ஆற்றல் அதிகமாக இருக்கும். அதாவது, எலக்ட்ரான்களை இழக்கும் போக்கு மிகக் குறைவாகவே இருக்கும். தொகுதியில் மேலிருந்து கீழாக வரும்போது, உருவளவு அதிகரிப்பதால், அயனியாக்கும் ஆற்றல் மதிப்பு குறைகிறது. எனவே, அயோடினுக்கு, குறைவான அயனியாக்கும் ஆற்றல் காரணமாக எலக்ட்ரானை இழக்கும் தன்மை மற்ற ஹேலஜன் தனிமங்களை விட சற்று அதிகம். (I^+ உருவாகுதலை காண்பது சிறிது உள்ளது)

(8) எலக்ட்ரான் நாட்டம் (அ) எலக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்:

$$X_{(g)} + e^- \rightarrow X^-_{(g)} + E.A.$$

தனிம வரிசை அட்டவணையின் ஒவ்வொரு வரிசையிலும் ஹேலஜன் தனிமத்திற்கு அதிக எலக்ட்ரான் நாட்டம் உள்ளது. ஏனெனில் ஹேலஜன் தனிமம் ஒரு e^-n-ஐ ஏற்றுக் கொண்டால், நிலையான மந்த வாயுவின் e^-n அமைப்பு கிடைக்கிறது. எனவே ஒரு e^-n ஐ சேர்க்கும்போது அதிக ஆற்றல் வெளியிடப்படுகிறது. தொகுதியில் மேலிருந்து கீழாக வரும்போது, உருவளவு அதிகரிப்பதால், குளோரினிலிருந்து அயோடின் வரை எலக்ட்ரான் நாட்ட மதிப்புகள் கீழாக குறைகிறது. தொகுதியிலேயே புளூரினுக்கு அதிக எலக்ட்ரான் நாட்டம் இருக்க வேண்டும் என்று எதிர்பார்க்கப்படுகிறது. ஆனால், உண்மையில் குளோரினுக்கு புளூரினை விட எலக்ட்ரான் நாட்டம் அதிகம்.

	F	Cl	Br	I
	-333	-349	-325	-296 (kJ/mol)

இது புளூரின் சிறிய உருவளவின் காரணமாக ஏற்படுகிறது. புளூரினில் ஒரு உள்வரும் எலக்ட்ரானைச் சேர்க்கும்போது நெருக்கமாக உள்ள 2p -ஆர்பிட்டலில் அதிக எலக்ட்ரான் அடர்த்தி ஏற்படுகிறது. எனவே e^-n - e^-n விலக்கு விசைகள் அதிகரிக்கிறது. இவ்வாறாக, உள்வரும் எலக்ட்ரானை ஏற்கும் போக்கினை புளூரின் குறைவாகக் கொண்டுள்ளது. குளோரின் அதிக உருவளவு காரணமாக, விலக்கு விசை குறைவாகவே உள்ளது. எனவே குளோரின், புளூரினை விட அதிக எலக்ட்ரான் நாட்ட மதிப்பு கொண்டுள்ளது.

(9) எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை:

F	Cl	Br	I	
4.0	3.0	2.8	2.5	(பாலிங் அளவு கோல்)

ஹேலஜன்களுக்கு எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை மிக அதிகம். இம்மதிப்பு புளூரினிலிருந்து அயோடினுக்குச் சீராகக் குறைகிறது. தனிம வரிசை அட்டவணையிலேயே புளூரினுக்குத் தான் அதிக எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை உள்ளது.

(10) ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகள்:

அனைத்து ஹேலஜன்களும் காட்டக் கூடிய பொதுவான ஆக்சிஜனேற்ற நிலை −1 ஆகும். எனினும், குளோரின், புரோமின் மற்றும் அயோடின் போன்றவை −1 நிலையுடன் +1, +3, +4, +5, +6, +7 போன்ற நேர்மின் ஆக்சிஜனேற்ற நிலைகளையும் கொண்டுள்ளன.

புளூரின், உச்ச பட்ச எலக்ட்ரான் நாட்டத்தைக் கொண்டிருந்தால், அது எப்பொழுதுமே -1 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையையே காட்டுகிறது. மேலும் புளூரின் இணைதிறன் கூட்டில் d-ஆர்பிட்டால் காணப்படாததால், உயர்ந்த நிலையை அடைய இயலாது. எனவே இது ஒரே ஒரு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையை காட்டுகிறது.

(4) ஆக்ஸிஜனேற்றும் பண்பு:

ஹாலஜன்கள் தனிமங்களின் அதிக எலக்ட்ரான் நாட்டம் காரணமாக, பிற தனிமங்களிலிருந்து (அ) சேர்மம்) எலக்ட்ரான்களை எளிதில் ஏற்றுக்கொள்கிறது. எனவே அவை வலிமையான ஆக்ஸிஜனேற்றும் காரணிகளாகத் திகழ்கின்றன. தொகுதியில் கீழிறங்கும் போது ஆக்ஸிஜனேற்றும் பண்பு குறைகிறது. இவ்வாறாக புளூரின் உச்ச பட்ச வலிமையுடைய ஆக்ஸிஜனேற்றக் காரணியாகும். உதாரணமாக, புளூரின், மற்ற ஹாலைடு அயனிகளை அவற்றின் கரைசல்களிலிருந்தோ அல்லது திண்ம நிலையிலோ ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்கிறது. ஆனால் குளோரின், Br^- மற்றும் I^- அயனிகளை மட்டும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்கிறது. அதேபோல், I^- அயனியை மட்டும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்கிறது.

$$F_2 + 2X^- \longrightarrow 2F^- + X_2 \quad (X = Cl, Br \text{ or } I)$$

$$Cl_2 + 2X^- \longrightarrow 2Cl^- + X_2 \quad (X = Br \text{ or } I)$$

$$Br_2 + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + I_2$$

ஹாலஜன்கள் தனிமங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றும் திறனை அவற்றின் நீருடன் வினையைக் கொண்டு அறியலாம். F_2, நீரை அதனால், நீருடன் தீவிரமாக வினைபுரிந்து ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்கிறது. ஆனால் Cl_2 & Br_2 நீருடன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து ஹைட்ரோஹாலிக் அமிலங்களையும் ஹைபோஹாலஸ் அமிலங்களையும் உருவாக்குகிறது. I_2 நீருடன் வினை நிகழ்த்துவது மிகக் குறைவு.

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

$$X_2 + H_2O \longrightarrow HX + HOX \quad (X = Cl \text{ or } Br)$$

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HI + \frac{1}{2}O_2 \quad (\text{வெப்பகொள் வினை})$$

புளூரினை விட குளோரின் அதிக எலக்ட்ரான் நாட்டம் கொண்டிருந்தும் புளூரினே வலிமையான ஆக்ஸிஜனேற்றியாக உள்ளது. இந்த நேர்மாறுபாட்டின் காரணம் பின்வருமாறு விளக்கப்படுகிறது.

ஒரு ஆக்ஸிஜனேற்றியின் வலிமை, அதன் எலக்ட்ரான் நாட்ட மதிப்பை மட்டும் சார்ந்திருப்பதில்லை. மாறாக, ΔH_{fus}, ΔH_{evap}, ΔH_{diss} மற்றும் ΔH_{hyd} போன்ற ஆற்றல் மதிப்புகளையும் சார்ந்திருக்கிறது. எனவே F_2-ன் அதிக ஆக்ஸிஜனேற்றும் வலிமைக்கு சார்ந்திருக்கிறது.

காரணம்: (i) F–F பிணைப்பின் குறைந்த பிணைப்பு பிளக்கும் ஆற்றல் (ΔH_{diss} – low) (6)

(ii) F^- அயனியின் அதிக நீரேற்றும் ஆற்றல் (ΔH_{hyd} – High)

(12) **காரத்தன்மை:**

ஹேலஜன்கள் அதிக எலக்ட்ரான் கவர் திறன் கொண்டிருப்பதால் குறைந்த பட்ச காரத்தன்மையைப் பெற்றிருக்கின்றன. எனினும், தொகுதியில் கீழ்நோக்கிச் செல்ல காரத்தன்மை அதிகரிக்கிறது. அயோடின் கிட்டத்தட்ட உலோகம், மற்ற ஹேலஜன்களை ஒப்பிடும் போது, மிகக் குறைந்த எலக்ட்ரான் கவர் திறன் கொண்டதால், காரத்தன்மையை (e^--ஐ இழக்கும் போக்கு) கொண்டுள்ளது. எனவே தான் அது உலோக பண்பைப் பெற்றுள்ளது.

(13) **வினைத்திறன்:** (Chemical reactivity)

ஹேலஜன்கள் இணைதிறன் கூட்டில் ஏழு எலக்ட்ரான்கள் (ns^2np^5) கொண்டுள்ளதால், எளிதில் ஒரு e^--ஐ ஏற்றுக் கொண்டு மந்த வாயு அமைப்பை பெறுகிறது. எனவே தனிமங்களிலேயே ஹேலஜன்கள் அதிக வினைத்திறன் மிக்க தனிமங்களாகும். ஹேலஜன்களின் அதிக வினைத்திறனுக்கு மற்றொரு காரணம், அதனுடைய குறைவான பிணைப்பு பிளக்கும் ஆற்றலாகும்.

	N_2	O_2	H_2	X_2
ΔH_{diss}	225	118.3	103.2	35.5 – 57.2 (kcal/mol)

தொகுதியில் கீழ்நோக்கிச் செல்ல, வினைத்திறன் குறைகிறது.

F_2 – அதிக வினைத்திறன் கொண்ட ஹேலஜன். I_2 – குறைவான வினைத்திறனுடைய ஹேலஜன்.

இதற்கு காரணம் (i) F-லிருந்து I-வரை உருவளவு அதிகரிக்கிறது.

(ii) எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை F-லிருந்து அயோடின் வரையில் குறைகிறது.

(iii) ΔH_{diss} Cl_2-லிருந்து I_2-க்கு குறைகிறது.

(iv) ஆக்ஸிஜனேற்றும் திறன் F_2-லிருந்து I_2-க்கு குறைகிறது.

(14) **ஹைட்ரைடுகள்:** அனைத்து ஹேலஜன்களும் H_2-உடன் இணைந்து ஹைட்ரைடுகளை (HX) தருகின்றன. $H_2 + X_2 \rightarrow 2HX$

இவற்றின் நிலைப்புத்தன்மை HF-லிருந்து HI-க்கு குறைகிறது. எனவே இவற்றின் ஒடுக்கும் தன்மை HF-லிருந்து HI-க்கு அதிகரிக்கிறது. நீர்க்கரைசலில், இவை அமிலங்களாக செயல்படுகிறது.

(15) **ஆக்சைடுகள்:** அனைத்து ஹேலஜன்களும் ஆக்சைடுகளை தருகின்றன. புளூரின் ஆக்சைடுகளை, ஆக்சிஜனின் புளூரைடுகள் என அழைப்பதே சிறந்தது. ஏனெனில் ஆக்சிஜனைவிட புளூரின் அதிக எலக்ட்ரான் கவர் தன்மையுடையது. (எ.கா) OF_2, O_2F_2, Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7, I_2O_5, BrO_3

(16) **ஆக்சோ அமிலங்கள்:**

புளூரின், ஆக்சிஜனைவிட அதிக எலக்ட்ரான் கவர்தன்மை

கொண்டதால், புளூரின் ஆக்ஸி அமிலங்களை தருவதில்லை. ஏனைய ஹேலஜன்கள் ஆக்ஸி அமிலங்களைத் தருகின்றன.

(எ.கா) $HOCl$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO$, $HBrO_3$, HIO_3, HIO_4.

புளூரினின் இயல்பு மாறுபட்ட நடத்தை
(or)
புளூரின் மற்ற ஹேலஜன்களிலிருந்து வேறுபடுதல்

தனிம வரிசை அட்டவணையில் உள்ள மற்ற தொகுதியின் முதல் தனிமங்களின் பொதுவான நடத்தையைப் போலவே, ஹேலஜன் தொகுதியின் முதல் தனிமமான புளூரினும் மற்ற ஹேலஜன் தனிமங்களிலிருந்து வேறுபடுகிறது. இந்த மாறுபாட்டிற்கு காரணம்

(a) புளூரினின் சிறிய உருவளவு
(b) புளூரினின் மிக உயர்ந்த எலக்ட்ரான் கவர் திறன் (4.0)
(c) இணைதிறன் கூட்டில் d-ஆர்பிட்டால்கள் இல்லாதிருத்தல்.
(d) F_2-ல் உள்ள F-F பிணைப்பின் குறைந்த பிணைப்பு பிளவு ஆற்றல்.

விளைவுகள்:

① புளூரின் உச்சபட்ச எலக்ட்ரான் கவர் திறனைப் பெற்றுள்ளதால், அது −1 என்ற ஒற்றை ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையை மட்டுமே காட்டுகிறது. ஏனைய ஹேலஜன்கள், −1 நிலையைத் தவிர +1, +3, +4, +5, +6, +7 போன்ற நேர்குறி ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளையும் காட்டுகின்றன. (எ.கா) HF (−1) $HClO_4$ (+7)

② புளூரினின் உச்சபட்ச சகப்பிணைப்பு இணைதிறன் ஒன்று ஆகும். ஏனெனில், அதன் இணைதிறன் கூட்டில் d-ஆர்பிட்டால்கள் இல்லாததால்; அதன் இணைதிறன் கூட்டை எட்டுக்கு மேல் விரிவுபடுத்த இயலாது. ஆனால் மற்ற ஹேலஜன்களில், காலியான d-ஆர்பிட்டால்கள் உள்ளன. ஆகவே அவை சகப்பிணைப்பு இணைதிறனை ஒன்றுக்கு மேல் உயர்த்திக் கொள்ள முடியும். (எ.கா) HF, ClF, F_2O (covalency = 1)
IF_7, IF_5, BrF_5 (covalency = 7, 5, 5)

③ குறைந்த F-F பிணைப்பு ஆற்றல் காரணமாக, F_2 ஹேலஜன் தனிமங்களிலேயே அதிக வினைத்திறன் மிக்கது. (எ.கா)

(a) F_2 மட்டுமே மற்ற அனைத்து ஹேலஜன்களையும் அதன் அயனிகளிலிருந்து இடப்பெயர்ச்சி செய்ய முடியும்.
$$F_2 + 2KX \rightarrow X_2\uparrow + 2KF \quad (X = Cl, Br, I)$$
(b) மிகவும் குறைந்த வெப்பநிலையிலேயே, மேலும் இருட்டிலும் F_2 மற்ற ஹேலஜன்களுடன் நேரடியாக வினை புரிகிறது.
(c) நீருடன் அதிதீவிரமாக வினைபுரிந்து ஆக்ஸிஜனை வெளியேற்றுகிறது.
$$X_2 + H_2O \rightarrow 2HX + \tfrac{1}{2} O_2\uparrow$$
மற்ற ஹேலஜன்கள் மெதுவாக வினைபுரிகின்றன.

(4) அதிக எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை காரணமாக, புளூரின் அதன் ஹைட்ரைடுகளில் (மற்ற ஹைட்ரைடுகளை விட) ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை உருவாக்குகிறது. இதன் காரணமாக, சாதாரண நிலையில் HF-ஒரு திரவமாக உள்ளது. ஆனால் HCl, HBr மற்றும் HI வாயுக்களாகும்.

$\cdots H-F \cdots H-F \cdots H-F \cdots H-F \cdots H-F \cdots$

எனவே, H–F ஒரு பல்படிச்சேர்மமாக $(HF)_n$ உள்ளது.

(5) நீர் கரைசலில் HF வலிமைகுறைந்த அமிலமாக செயல்படுகிறது. ஆனால், HCl, HBr மற்றும் HI போன்றவை அதன் நீர்க்கரைசல்களில் வலிமை மிக்க அமிலங்களாக செயல்படுகிறது. இதற்கான காரணங்களில் ஒன்று HF-ன் அதிக பிணைப்பு பிளவு ஆற்றலாகும்.

(6) புளூரின் மட்டும் H-பிணைப்பு காரணமாக HF_2^- என்ற அயனியை உண்டாக்குகிறது. $(F \cdots H-F)^-$. ஏனைய ஹாலஜன்கள் இதுபோன்று உண்டாக்குவதில்லை. (எ.கா.) KHF_2 என்ற சேர்மம் உருவாகிறது. $[K^+(F \cdots H-F)^-]$. ஆனால் $KHCl_2$ மற்றும் $KHBr_2$ என்ற சேர்மம் கிடையாது.

(7) புளூரைடுகளின் கரைதிறன் மற்ற ஹாலைடுகளின் கரைதிறனை விட வேறுபட்டு உள்ளது. (எ.கா.) (i) AgF – நீரில் கரையும். ஆனால் சில்வரின் மற்ற ஹாலைடு உப்புகளான AgCl, AgBr & AgI நீரில் கரைவதில்லை. (ii) CaF_2 – நீரில் கரையாது. ஆனால் $CaCl_2$, $CaBr_2$ & CaI_2 – நீரில் கரைகின்றன.

(8) பெரும்பாலான புளூரைடுகள் அயனிச்சேர்மங்களாக உள்ளன. பிற ஹாலைடுகள் சகப்பிணைப்பு சேர்மங்களாக உள்ளது.

(எ.கா.) AlF_3 & SnF_4 — ionic (due to small size F^-)

$AlCl_3$ & $SnCl_4$ — covalent.

(9) புளூரினில் d-ஆர்பிட்டால் இல்லையாதலால், அது பாலிஹாலைடு அயனிகளை தருவதில்லை. மற்ற ஹாலஜன்கள் பாலிஹாலைடு அயனிகளைத் தருகிறது. (எ.கா.) I_3^-, Br_3^-, Cl_3^-, I_5^-

(10) அதிக எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை காரணமாக புளூரின் மற்ற தனிமங்களுடன் அதிக வலுவான, மிகவும் நிலைத்த சேர்மங்களை உருவாக்குகிறது.. (எ.கா.) (i) UF_6, UCl_6-ஐ விட நிலையானது.

(ii) NCl_3 – வெடிபொருள் NF_3 – ஒரு வெடிபொருள் அல்ல.

ஆக்ஸிஜனையும் ஒப்பிடுதல்

பின்வரும் காரணங்களால் ஃப்ளூரின் ஆக்ஸிஜனை சில பண்புகளில் ஒத்துள்ளது.

(i) இரு தனிமங்களின் அணு மற்றும் அயனி ஆரங்கள் ஏறத்தாழ சமம்.

(ii) இரண்டுமே அதிக எலக்ட்ரான் கவர்தன்மையுடையவை (F = 4.0) (O = 3.5)

ஒற்றுமைகள்:

① சாதாரண வெப்பநிலையில் O_2 மற்றும் F_2 வாயுக்களாக இருக்கிறது.

② இவை இரண்டும் (O_2 & F_2) உலோகம் மற்றும் அலோகங்களுடன் வினைபுரிந்து அதனுடைய ஆக்ஸைடுகள் மற்றும் ஃப்ளூரைடுகளைத் தருகிறது. இந்த ஆக்ஸைடுகளும் ஃப்ளூரைடுகளும் சகப்பிணைப்பு, அயனியாகவும் மற்றும் 2 இணையில் வடிவம் ஒத்துள்ளன.

(a) எடுத்துக்காட்டாக HF-ம் H_2O-வும் ஒன்றாக பண்புகளை ஒத்துள்ளது. HF மற்றும் H_2O இரண்டும் ~~[illegible]~~ H-பிணைப்பால் சாதாரணமாக பல மூலக்கூறுகள் ஒன்று சேர்ந்து பலபடி சேர்க்கையாக இருக்கிறது. $(HF)_n$ & $(H_2O)_n$.

(b) மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிலவும் H-பிணைப்பால் சாதாரணமாக HF மற்றும் H_2O இரண்டும் அசாதாரணமான அதிக கொதிநிலையை பெற்றுள்ளது.

(c) HF & H_2O இரண்டுமே வலிமை குறைந்த அமிலங்கள் மற்றும் அயனாக்கரைப்பான்கள்.

(d) ΔH_{for} of HF & H_2O கிட்டத்தட்ட சமமே.

③ சில பிற சேர்மங்களில் அதனுடைய ஆக்ஸைடு மற்றும் ஃப்ளூரைடு சேர்மங்களில் அதிகபட்ச இணைதிறனை கொண்டுள்ளது. (எ.கா). SF_6 மற்றும் SO_3-ல் S-ன் இணைதிறன் : 6.

வேற்றுமைகள்:

① F-ன் இணைதிறன் ஒன்று. O-ன் இணைதிறன் இரண்டு.

② ஆக்ஸிஜனை விட ஃப்ளூரின் அதிக வினைதிறன் மிக்கது.

ஆக்ஸிஜனின் ஃப்ளூரைடுகள்:

எலக்ட்ரான் கவர்திறன் மதிப்பு ஆக்ஸிஜனுக்கு (3.5) ஃப்ளூரினை விட (4.0) குறைவாக இருப்பதால், ஆக்ஸிஜனையும் ஃப்ளூரினையும் கொண்ட சேர்மங்கள் ஆக்ஸிஜன் ஃப்ளூரைடுகள் என்றே அழைக்கப்படுகின்றன. ஃப்ளூரின் ஆக்ஸைடுகள் என்று கூறக்கூடாது. ஆக்ஸிஜன் இரண்டு வகையான ஃப்ளூரைடுகளைத் தருகிறது. அவை முறையே

① OF_2 (ஆக்சிஜன் டைபுளூரைடு)

② O_2F_2 (டை ஆக்சிஜன் டைபுளூரைடு)

① OF_2

தயாரித்தல்:

2% NaOH கரைசலின் வழியாக F_2 வாயுவை செலுத்தி தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$2NaOH + 2F_2 \rightarrow F_2O + 2NaF + H_2O$$

பண்புகள்: இது வெளிர் மஞ்சள் நிறமுடைய, நச்சுத்தன்மையுடைய வாயு.

(i) நீருடன் வினை: நீருடன் மெதுவாக வினைபுரிகிறது. ஆனால் நீராவியுடன் வெடிக்கிறது.

$$F_2O + H_2O \rightarrow 2HF + O_2\uparrow$$

(ii) காரத்துடன் வினை: காரத்தின் உதவியுடன் சிதைக்கப்படுகிறது.

$$OF_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaF + O_2 + H_2O$$

(iii) ஆக்சிஜனேற்றும் திறன்: இது ஒரு வலிமையான ஆக்சிஜனேற்றி ஆகும். KI கரைசலிலிருந்து I_2-ஐ வெளியேற்றுகிறது.

$$OF_2 + 4KI + H_2O \rightarrow 2KF + 2KOH + 2I_2\uparrow$$

பயன்கள்: F_2O ஒரு சிறந்த ராக்கெட் எரிபொருளாகும். (ஆக்சிஜனேற்றி)

அமைப்பு: VSEPR கொள்கைப்படி, $6+(2\times7) = \frac{20}{8} = 2+\frac{4}{2} = 4$ valence shell pairs $= 2$ bps $+ 2$ lps

எனவே sp^3 - இனக்கலப்பு.

இரண்டு பிணைப்பு ஜோடி + 2 தனித்த ஜோடி

எனவே வளைந்த V-வடிவ அமைப்பு உடையது. F 103° F

② O_2F_2

தயாரிப்பு: ஆக்சிஜன் மற்றும் புளூரின் கொண்ட கலவையை மின்னிறக்கம் செய்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

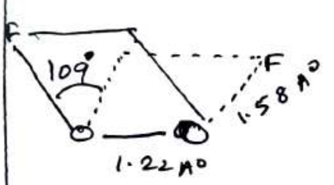
$$O_2 + F_2 \xrightarrow[\text{low P \& liquid air Temp.}]{\text{மின்னிறக்கம்}} O_2F_2$$

பண்புகள்: இது நிலையற்ற, ஆரஞ்சு நிறத் திண்மம். சிறந்த புளூரினேற்றும் திறன் மற்றும் ஆக்சிஜனேற்றும் திறன். $-100°C$ க்கு மேல் சிதைவடைகிறது.

$$O_2F_2 \xrightarrow{>-100°C} O_2 + F_2$$

பயன்கள்: அமைப்புக் கரிம வேதியியலில், அமீன்களை நைட்ரோசோ சேர்மங்களாக ஆக்சிஜனேற்றப் பயன்படுகிறது. $R-NH_2 \rightarrow R-NO$

அமைப்பு: இது H_2O_2-ன் திறந்த புத்தக வடிவத்தை கொண்டுள்ளது.



இதில் இரண்டு தளங்கள் உள்ளன. ஒவ்வொரு தளமும் O-O பிணைப்பையும் ஒரு O-F பிணைப்பையும் 109° கோணத்தில் கொண்டுள்ளன.

போலி ஹேலஜன்கள் மற்றும் போலி ஹேலைடுகள்

போலி ஹேலைடுகள்: ஒற்றை எதிர்மின் சுமை (-1) பெற்றுள்ள சில அயனிகள் (eg., CN^-, SCN^-, N_3^-) ஹேலைடுகளின் (X^-) பண்பை பெற்றுள்ளன. இத்தகைய ஒற்றை எதிர்மின்சுமை பெற்றுள்ள அயனிகள் போலி ஹேலைடுகள் எனப்படுகின்றன.

போலி ஹேலஜன்கள்: ஒவ்வொரு ஹேலைடு அயனிக்கும் ஈடான ஈரணு சகப்பிணைப்பு கொண்டு, ஹேலஜன் (X_2) இருப்பது போல, ஒவ்வொரு போலி ஹேலைடு அயனிக்கும், ஈடான போலிஹேலைடுகள் சகப்பிணைப்பு இருபடி (covalent dimers) கொண்டு உள்ளது. இதற்கு போலி ஹேலஜன்கள் என்று பெயர். எ.கா. அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளது.

போலி ஹேலைடு அயனி	Formulae	போலி ஹேலஜன்கள்	Formulae
1. சயனைடு அயனி	CN^-	சயனோஜன்	$(CN)_2$
2) தயோசயனேட் அயனி	SCN^-	தயோசயனோஜன்	$(SCN)_2$
3) செலினோசயனேட் அயனி	$SeCN^-$	செலினோசயனோஜன்	$(SeCN)_2$
4) டெல்லூரோசயனேட் அயனி	$TeCN^-$	டெல்லூரோசயனோஜன்	$(TeCN)_2$
5) சயனேட் அயனி (or) ஆக்ஸிசயனைடு அயனி	OCN^-	ஆக்ஸிசயனோஜன்	$(OCN)_2$
6) அசிடோதயோ கார்பனேட் அயனி	$SCSN_3^-$	அசிடோகார்பன்டை சல்பைடு	$(SCSN_3)_2$
7) அசைடு அயனி	N_3^-	—	—
8) ஐசோசயனேட் அயனி	ONC^-	—	—

போலி ஹேலஜன்களின் தயாரிப்பு!

(i) AgCN-ஐ வெப்பப்படுத்தி சயனோஜன் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$2AgCN \xrightarrow{\Delta} 2Ag + (CN)_2$$

(ii) சில்வர் தயோசயனேட்டை ஈதர் கரைசலில் புரோமினுடன் வினைப்படுத்தி தயோசயனோஜன் தயாரிக்கப்படுகிறது.

$$2AgSCN + Br_2 \longrightarrow 2AgBr + (SCN)_2$$

போலி ஹேலஜன்களுக்கும் ஹேலஜன்களுக்குமிடையே உள்ள ஒற்றுமைகள்!

① போலி ஹேலைடு அயனிகள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்.

ஹேலைடு அயனி (X^-), அமிலம் கலந்த MnO_2 (ஆக்ஸிஜனேற்றி)

-ஐஸ், ஹாலைடுகளை (X_2) ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வதைப் போலவே போலி ஹாலைடுகளையும் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகிறது. போலி ஹாலைடு அயனியும் போலி ஹாலஜன்களாக ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகிறது.

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 + 2KCl \longrightarrow MnSO_4 + 2H_2O + K_2SO_4 + Cl_2\uparrow$$
(ஹாலைடு அயனி) (ஹாலஜன்)

$$MnO_2 + 2H_2SO_4 + 2KCN \longrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O + (CN)_2\uparrow$$
(போலிஹாலைடு அயனி) (போலிஹாலஜன்)

(2) H₂-உடன் வினை - ஒரே மாதிரியான ஹைட்ரா அமிலங்களை உருவாக்கும்:

ஹாலஜன்கள் H_2-உடன் வினைபுரிந்து HX என்ற அமிலத்தை தருகிறது. அதேபோல் போலி ஹாலஜன்களும் H_2-உடன் வினைபுரிந்து அமிலத்தை தருகிறது.

$$H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX$$
(ஹாலஜன்) (Hydracid)

$$H_2 + (CN)_2 \longrightarrow 2HCN$$
(Pseudohalogen) (hydracid)

(3) நீரில் கரையாத உப்புக்களை உருவாக்குதல்: ஹாலைடு அயனிகளைப் போலவே, போலி ஹாலைடு அயனியும் Ag^+, Pb^{2+}, Hg^+ போன்ற அயனிகளுடன் சேர்ந்து நீரில் கரையாத உப்புகளை தருகின்றன.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \qquad Ag^+ + CN^- \rightarrow AgCN\downarrow$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow \qquad Pb^{2+} + 2CNS^- \rightarrow Pb(CNS)_2\downarrow$$
$$Hg^+ + Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow \qquad Hg^+ + CNS^- \rightarrow HgCNS\downarrow$$

(4) காரத்துடன் வினை: நீர்த்த காரங்களுடன் ஹாலஜன்களைப் போன்றே வினைபுரிகின்றன.

$$X_2 + 2KOH \longrightarrow KOX + KX + H_2O$$
$$(CN)_2 + 2KOH \longrightarrow KCNO + KCN + H_2O$$

(5) அணைவு அயனிகளை உருவாக்குதல்: ஹாலைடு அயனிகளைப் போலவே போலி ஹாலைடு அயனிகளும் உலோக அயனிகளுடன் சேர்ந்து அணைவுச் சேர்ம அயனிகளைத் தருகின்றன. (எ.கா.)

ஹாலைடு அயனிகளின் அணைவு அயனிகள்: $[FeF_6]^{3-}$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$

போலி ஹாலைடு அயனிகளின் அணைவு அயனிகள்: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(SCN)_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$

(6) சில்வர் உப்புகளின் கரைதிறன்: AgCl - போன்றே AgCN-ம் நீரில் கரைவதில்லை; ஆனால் அம்மோனியாவில் கரைகிறது. ஏனெனில், இரண்டும் அம்மோனியாவுடன் அணைவுச் சேர்மத்தை உருவாக்குகின்றன.

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \text{ (Soluble)}$$
$$AgCN + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]CN \text{ (Soluble)}$$

7) போலி ஹேலஜன்களிடை சேர்மங்கள் உருவாதல்: (ICl, IBr, ClF) ஹேலஜன்களிடை சேர்மங்கள்

ஹேலஜன் அணுக்கள் சேர்ந்து ஹேலஜன்களிடை சேர்மங்களை உருவாக்குவது போல போலி ஹேலஜன்களும் சேர்ந்து போலி ஹேலஜன்களிடை சேர்மங்களை தருகிறது. (எ.கா.) $CN.N_3$, $CN.SCN$, ICN, $ClCN$, $BrCN$, etc.

8) எத்திலீனுடன் கூட்டு வினை: ஹேலஜன்களைப் போலவே, எத்திலீனுடன் போலி ஹேலஜன்களும் கூட்டு வினையில் ஈடுபடுகின்றன.

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl}{CH_2}-\underset{Cl}{CH_2}$$

$$CH_2=CH_2 + (SCN)_2 \longrightarrow \underset{SCN}{CH_2}-\underset{SCN}{CH_2}$$

9) Pb(IV) உப்புக்கள் வெப்பத்தால் சிதைவடைதல்:

Pb(IV)-ன் ஹேலஜன் உப்புகளைப் போலவே Pb(IV)-ன் போலி ஹேலஜன் உப்புகளும் வெப்பத்தால் சிதைவுறுகின்றன.

$$PbCl_4 \xrightarrow{\Delta} PbCl_2 + Cl_2 \uparrow$$

$$Pb(SCN)_4 \xrightarrow{\Delta} Pb(SCN)_2 + (SCN)_2$$

ஹேலஜன்களுக்கும் போலி ஹேலஜன்களுக்குமிடையே உள்ள வேறுபாடுகள்:

(i) ஹேலஜனின் ஹைட்ரஜன் அமிலங்கள் வலிமை மிக்க அமிலங்களாகும். ஆனால் போலி ஹேலஜன்களின் ஹைட்ரஜன் அமிலங்கள் வலிமை குறைந்த அமிலங்கள் ஆகும்.
எ.கா. HCl, HBr & HI – strong acids
HCN – weak acid.

(ii) ஹேலஜன் அயனிகள் வலிமை குறைந்த ஈனிகளாகும். ஆனால் போலி ஹேலஜன் அயனிகள் வலிமை மிக்க ஈனிகளாகும். (எ.கா.)
$[FeF_6]^{4-}$ – HS cpx $[Fe(CN)_6]^{4-}$ – LS cpx

(iii) போலி ஹேலஜன்கள் மாற்றுரு பலபடியாகும். ஹேலஜன்கள் அவ்வாறு பலபடியாவதில்லை.
(எ.கா) $n(CN)_2 \xrightarrow{500°C} (CN)_n$ (பலபடி)

அயோடினின் காரப் பண்பு

நேர் அயோடின் – சான்றுகள்

தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஒரு தொகுதியில் மேலிருந்து கீழாக வரும் போது தனிமங்களின் காரப்பண்பு (எ.கா. உலோகப்பண்பு) பொதுவாக அதிகரிக்கின்றது. ஹேலஜன் தனிமங்களில், அயோடின் அதிகபட்ச காரத்தன்மையை கொண்டுள்ளது. காரத்தன்மை தொகுதியில் கீழாக அதிகரிப்பதற்கு காரணம்

(i) F-லிருந்து I-க்கு செல்லச்செல்ல, எலக்ட்ரான் கவர்திறன் ~~அதிகரிக்கிறது~~ குறைகிறது.

(ii) F-லிருந்து I- வரையுள்ள அலோகங்களில் உலோகத் தன்மை அதிகரிக்கிறது.

எனவே அணுவின் உருவளவு அதிகரிக்கும் போது நேர்மின்னணுத் தன்மை (Electropositive character / நேர்மின் தன்மை) அதிகரிக்கிறது. ie. அயோடின் பல சேர்மங்களில் அயோடின் +1 மற்றும் +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் கொண்டுள்ளது.

I^+ - ஐ கொண்டுள்ள சேர்மங்கள்:

ICl, ICN, INO_3, I_2SO_4, $[I(Py)_2]^+X^-$, IBr

I^{3+} - ஐ கொண்டுள்ள சேர்மங்கள்:

ICl_3, $I(NO_3)_3$, IPO_4, $I(ClO_4)_3$, $I(CH_3COO)_3$

I^+ - இருப்பதற்கான சான்றுகள்:

① உருகிய ICl, மின்சாரத்தை நன்கு கடத்துகிறது. உருகிய ICl-ஐ மின்னாற்பகுப்பு செய்யும்போது, அயோடின் நேர்மின்வாயிலும் கேத்தோடிலும் வெளிப்படுகிறது. அயோடின் வாயு மட்டும் எதிர்மின்வாயில் வெளிப்படுகிறது. எனவே, ICl பின்வருமாறு அயனியாகிறது.

$$2ICl \rightleftharpoons I^+ + ICl_2^-$$

At anode:

$$2ICl_2^- \longrightarrow I_2\uparrow + 2Cl_2\uparrow + 2e^-$$

At cathode:

$$2I^+ + 2e^- \longrightarrow I_2\uparrow$$

② பிரிடினில் உள்ள ICN-ஐ மின்னாற்பகுப்பு செய்யும்போது, அயோடின் மட்டும் எதிர்மின்வாயில் வெளிப்படுகிறது. எனவே ICN பின்வருமாறு அயனியாகிறது. $ICN \rightleftharpoons I^+ + CN^-$

③ +I - ஐ கொண்டுள்ள அணைவுச்சேர்மம் உருவாதல்:

+I - கொண்ட அணைவுச் சேர்மங்கள் பல தயாரிக்கப்படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, குளோரோஃபார்மில் உள்ள $AgNO_3$-ம் I_2-ம் பிரிடின் முன்னிலையில் வினைபுரிந்து $[I(Py)_2]NO_3$ என்ற அணைவுச்சேர்மத்தை உருவாக்குகிறது. $CHCl_3$-ல் உள்ள இந்த அணைவுச்சேர்மத்தை மின்னாற்பகுப்பு செய்து I_2 வாயு எதிர்மின்வாயில் வெளிப்படுகிறது. இதிலிருந்து, அணைவுச்சேர்மத்தில் I^+-இருப்பது உறுதியாகிறது.

$$AgNO_3 + I_2 + 2Py \longrightarrow [I(Py)_2]^+NO_3^- + AgI$$

④ அயோடின் கலந்த KI-யுடன் அணைவுச் சேர்ம உருவாதல்:

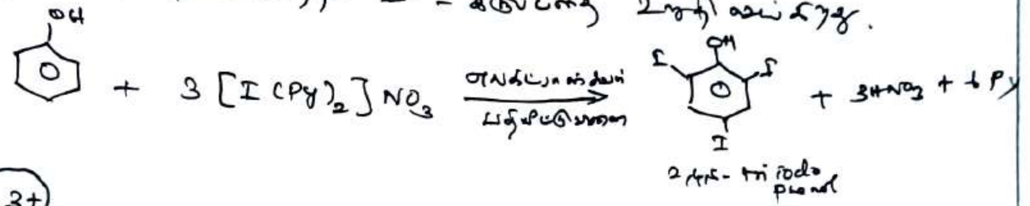
$[I(Py)_2]NO_3$ - ஐ அமிலக் கரைசலுடன் சேர்த்து அயோடைடுடன் வினைப்படுத்த, I_2 வாயு வெளிவருகிறது. வெளிவரும் I_2 அளவை Na₂S₂O₃ - உடன் தரம் பார்த்து அறியலாம்.

$$I^+ (\text{from the cpx}) + I^- (\text{from KI}) \longrightarrow I_2 \uparrow$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

(5) பீனாலின் அயோடின் சேர்ம வினைபுரிதல்:

அயோடின் சேர்மம் பீனாலின் ஆர்த்தோ, பாரா நிலைகளில் ட்ரை அயோடோ பீனாலைத் தருகிறது. இச்செயல் $[I(Py)_2]NO_3$ என்ற அயோடின் சேர்மத்தில் I^+ - அயனி உள்ளது என உறுதி செய்கிறது.



I^{3+} - அயனியுள்ள சான்றுகள்:

(1) உருகிய ICl_3 - யை மின்னாற்பகுக்கும் போது, Cl_2 மற்றும் I_2 இரு மின்முனைகளிலும் வெளிவருவதால், சேர்மம் பகுதியளவு அயனியாகும் என்றும்.

$$2ICl_3 \rightleftharpoons ICl_2^+ + ICl_4^-$$

இரண்டு அயனிகளும் (ICl_2^+ & ICl_4^-) அயோடின், I^{3+} - ஐ உடையது.

(2) அயோடின் ட்ரை அசிட்டேட்: $I(CH_3COO)_3$.

அசிட்டிக் அமில நீரிலி உள்ள I_2 - ஐ புகையும் நைட்ரிக் அமிலம் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையச் செய்து, அயோடின் ட்ரை அசிட்டேட் தயாரிக்கப்படுகிறது. அசிட்டிக் அமில நீரிலி உள்ள அயோடின் ட்ரை அசிட்டேட் - ஐ Ag - மின்முனையைப் பயன்படுத்தி மின்னாற்பகுக்கும் போது, வெள்ளி மின்சாரத்தைப் பயன்படுத்தினால், ஒரு சேர்ம நிறைக்கு அதற்கான AgI வெளிப்படுவதால், சேர்மம் பகுதியளவு அயனியாகும் என்றும்.

$$I_2 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow[\text{[O]}]{HNO_3} (CH_3COO)_3I \quad (\text{அயோடின் ட்ரை அசிட்டேட்})$$

$$I(CH_3COO)_3 \rightleftharpoons I^{3+} + 3CH_3COO^-$$

(3) அயோடின் பெர்குளோரேட்: $I(ClO_4)_3$

I_2 - ஐ $HClO_4$ - இல் ஓசோனுடன் வைத்து ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யும் போது அயோடின் பெர்குளோரேட் என்ற சேர்மம் உருவாகிறது.

$$I_2 + HClO_4 \xrightarrow[{[O]}]{O_3} I(ClO_4)_3$$

இச்சேர்மத்தின் நீர்க்கரைசலை மின்னாற்பகுக்கும்போது, அயோடின் வாயு, எதிர்மின் முனையில் வெளிப்படுகிறது. இது, I^{3+} அயனியை உறுதிப்படுத்துகிறது.

$$I(ClO_4)_3 \rightleftharpoons I^{3+} + 3ClO_4^-$$

At cathode $2I^{3+} + 6e^- \rightarrow I_2 \uparrow$

ஹேலஜன்களின் ஹைட்ரைடுகள் (ஹைட்ரஜன் ஹேலைடுகள்) (or) Hydracids ஹைட்ராசிட்கள்

(ஹைட்ரஜன் ஹேலைடுகளின் ஒப்பீட்டு ஆய்வு)

① **உருவாதல்:** அனைத்து ஹேலஜன்களும் ஹைட்ரஜனுடன் வினைபுரிந்து HX என்ற வாய்பாட்டினை உடைய சகப்பிணைப்பு ஹைட்ரைடுகளை உருவாக்குகின்றன. $X_2 + H_2 \rightarrow 2HX$

ஆனால், புளூரினிலிருந்து அயோடின் வரை செல்லச் செல்ல, ஹைட்ரஜனுடன் வினைபுரியும் வினைத்திறன் குறைகிறது. H_2, புளூரினுடன் இருட்டில் கூட வெடிக்கும் தன்மையுடன் வினைபுரிகிறது. குளோரினுடன் சூரிய ஒளியில் வெடிப்புடனும், புரோமினுடன் வெப்பப்படுத்தும் போதும் ஹைட்ரஜன் வினைபுரிகிறது. ஹைட்ரஜன் அயோடினுடன் வினைவேகமாற்றி முன்னிலையில் வெப்பப்படுத்தினால் மட்டுமே உருவாகிறது.

$H_2 + F_2 \xrightarrow[\text{Violently}]{\text{dark}} 2HF$; $H_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{Violent}]{\text{Sunlight}} 2HCl$; $H_2 + Br_2 \xrightarrow{570^\circ C} 2HBr$; $H_2 + I_2 \xrightarrow{Pt, 500^\circ C} 2HI$

② **இயற்பியல் நிலை மற்றும் இயற்பியல் பண்புகள்:**

சாதாரண நிலையில், HF தவிர மற்ற ஹைட்ரஜன் ஹேலைடுகள் வாயுக்கள். HF மட்டும் மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினால் திரவமாக உள்ளது.

{HF - liquid; HCl, HBr, HI} gases.

…. H–F …. H–F …. H–F …. H–F ….

(i) எனவே HF, ஒன்று சேர்ந்த பலபடி மூலக்கூறாக உள்ளது. $(HF)_n$
HF-ல் உள்ள மூலக்கூறுகளுக்கிடையேயான H-பிணைப்பின் காரணமாக, HF அசாதாரண அதிக கொதிநிலை (b.pt) கொண்டுள்ளது. (ii) எல்லா HX-ம் நீரில் கரைகின்றது. அவை நீருடன் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலையில் "கொதிநிலை மாறா கலவை" தருகின்றது. (HF (36%): 27°C, HCl (22.2%): 110°C; HBr (48%): 126°C; HI (56%): 127°C)

③ **பிணைப்பின் தன்மை:** உலர்ந்த நிலையில் அனைத்து HX-ம் சகப்பிணைப்பு சேர்மங்களாகும். அதனால் தான், தூய நிலையில் அவை மின்சாரத்தை மிகக் குறைவாகவே கடத்துகிறது. அமிலத்தன்மையும் குறைவாக உள்ளது.

④ **பிணைப்பின் வலிமை (நிலைப்புத்தன்மை)**

H–X பிணைப்பின் வலிமை, H–F-லிருந்து H–I-க்கு செல்லும் போது குறைகிறது. ஏனெனில், அதே வரிசையில் பிணைப்பு நீளம் அதிகமாகிறது.

	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
ΔH_{diss} (kcal/mol)	135	103	87	71

H–F (குறைவான பிணைப்பு நீளம் - அதிக பிணைப்பு வலிமை); H–I (large bond length - low bond strength)

HF > HCl > HBr > HI

5) ஒடுக்கும் தன்மை

HX-ன் நிலைப்புத்தன்மை தொகுதியில் கீழிறங்கும் போது (HF → HI) குறைவதால், HX-ன் ஒடுக்கும் தன்மை அதே வரிசையில் அதிகரிக்கிறது. HF-என்பது ஒடுக்கும் காரணியே அல்ல. ஆனால் HI ஒரு சிறந்த ஒடுக்கி.

HF < HCl < HBr < HI

⟶ ஒடுக்கும் தன்மை ⟶ அதிகரிக்கிறது.

HX-ன் ஒடுக்கும் தன்மையை, X^- அயனியை வைத்து விளக்கலாம். ஒடுக்கும் காரணியாக திகழ எலக்ட்ரானை இழக்க வேண்டும். F^- அயனியானது சிறியதாக இருப்பதால், அதிலிருந்து எலக்ட்ரானை எடுப்பது மிகவும் கடினம். I^- அயனி பெரியது. எளிதில் எலக்ட்ரானை இழக்கிறது. எனவே HI - சிறந்த ஒடுக்கி.

6) ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளின் அமில வலிமை:

ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகள், உலர் நிலையில் (வாயு நிலையில்) சகப்பிணைப்பு சேர்மங்களாகும். எனவே மின்சாரத்தை கடத்துவதில்லை. ஆனால் நீர்க் கரைசல்களில், அயனியாகி அமிலங்களாகச் செயல்படுகிறது. HF- ஓரளவே அயனியாவதால், வலிமை குறைந்த அமிலமாக உள்ளது. HCl, HBr மற்றும் HI கிட்டத்தட்ட முழுமையாக அயனியாவதால், வலிமையான அமிலங்களாக உள்ளன.

HF < HCl < HBr < HI

Weak acid — HF; Strong acids — HCl, HBr, HI.

மேலேயுள்ள அமில வலிமை வரிசை, எலக்ட்ரான் கவர்திறன் (HEX) ஆற்றலின் அடிப்படையில் பார்த்தால் முரண்பாடாக உள்ளது. இந்த முரண்பாட்டிற்கு காரணம், HX - அயனியாவது ($HX_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$) ஒரு படியில் நிகழ்வதில்லை. அயனியாக்கும் செயல்முறை பல படிகளில் நிகழ்கிறது.

HF- ஒரு வலிமை குறைந்த அமிலமாக (ஓரளவு அயனியாதல்) இருப்பதற்கு மூன்று காரணங்கள் உண்டு

(a) H – F பிணைப்பின் அதிக பிணைப்பு பிளப்பு ஆற்றல் (ΔH_{diss}) ($HX_{(g)} \rightarrow H_{(g)} + X_{(g)}$)

(b) $HF_{(aq)}$-ன் அதிக நீர் நீக்க வெப்பம் (ΔH_{dehyd}) $HF_{(aq)} \rightarrow HF_{(g)}$ (H-பிணைப்பு காரணம்)

(c) F-ன் குறைவான எலக்ட்ரான் நாட்டம். $X_{(g)} \xrightarrow{+e^-} X^-_{(g)}$

7) கண்ணாடியை அரித்தல்: (Etching of glass)

நீர்ம HF (நீர் கரைசல்), மெழுகு தடவிய பாட்டில்களிலோ (அ) gutta percha என்ற ரப்பரினால் ஆன பாட்டில்களிலோ சேமித்து வைக்கப்படுகிறது. இதை கண்ணாடி பாட்டில்களிலோ அல்லது சிலிகா பாட்டில்களிலோ சேமித்து வைக்க முடியாது. ஏனெனில் இது (HF) சிலிகா மற்றும் சிலிகேட்டுடன் வினைபுரியும்.

$$Na_2SiO_3 + 6HF \rightarrow Na_2SiF_6 + 3H_2O$$

$$CaSiO_3 + 6HF \rightarrow CaSiF_6 + 3H_2O$$

(glass is made up of Sodium silicate & Calcium silicate)

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiF_4 + 2HF \rightarrow H_2SiF_6$$

சிலிகா மற்றும் சிலிகேட்டுடன் HF வினைபுரிவதால், இதை கண்ணாடியை அரித்தலுக்கு பயன்படுத்தப்படுகிறது.

வேண்டுமோ, எந்த கண்ணாடி பரப்பின் மேல் ஒரு வடிவம் பொறிக்கப்பட வேண்டுமோ, அக்கண்ணாடி முதலில் மெழுகால் பூசப்படுகிறது. பின் எந்த வடிவம் வேண்டுமோ அதனை மெழுகு பரப்பின் மீது சுரண்டி (வரைந்து) எடுக்கப்படுகிறது. HF ஆவி அல்லது 40% HF-ன் நீர்க்கரைசலால் மெழுகால் பூசப்பட்ட கண்ணாடி மீது படும்படி வைக்கப்படுகிறது. மெழுகில் சுரண்டிய பகுதி மட்டும் HF-ஆல் பாதிக்கப்படுகின்றது. பின் டர்பன்டைன் கொண்டு மெழுகை நீக்க வேண்டும். இப்பொழுது கண்ணாடியில் வரைந்த வடிவம் தெரியக் காணலாம்.

ஹேலஜன்களின் ஆக்ஸி அமிலங்கள்: (oxy acids of Halogens)

ப்ளூரின் ஆக்ஸிஜனை விட அதிக எலக்ட்ரான் கவர்திறனுடையது. அதனால் ப்ளூரின் ஆக்ஸி அமிலங்களை தருவதில்லை. மற்ற ஹேலஜன்கள் HXO, HXO_2, HXO_3 மற்றும் HXO_4 என்ற நான்கு வகை ஆக்ஸி அமிலங்களை தருகின்றன. இவைகள், முறையே ஹைப்போஹேலஸ் அமிலம், ஹேலஸ் அமிலம், ஹேலிக் அமிலம் மற்றும் பெர்ஹேலிக் அமிலம் என்றழைக்கப்படுகிறது. புரோமினின் ஆக்ஸி அமிலங்கள் கரைசல்நிலையிலோ ($HBrO_3$) அல்லது அவற்றின் உப்புக்களின் வடிவிலோ ($HBrO_2$) மட்டுமே அறியப்பட்டுள்ளது. பின்வரும் அட்டவணையில் ஆக்ஸி அமிலங்களின் பெயர், வாய்பாடு, நிலைப்புத்தன்மை மற்றும் அமிலத்தன்மை ஆகியவை வரிசைப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

ஹேலஜனின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை	ஆக்ஸி அமிலங்களின் பெயர்	Cl	Br	I		
+1	ஹைப்போஹேலஸ் அமிலம்	HOF HOCl	HOBr	HOI	நிலைப்புத்தன்மை → குறைகிறது	அமிலத்தன்மை → குறைகிறது
+3	ஹேலஸ் அமிலம்	$HClO_2$	—	—		
+5	ஹேலிக் அமிலம்	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3		
+7	பெர்ஹேலிக் அமிலம்	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4 & H_5IO_6		
	→ அமிலத்தன்மை → குறைகிறது.					

<u>ஆக்ஸி அமிலங்கள் பற்றிய சில கருத்துக்கள்:</u>

(i) அனைத்து ஆக்ஸோ அமிலங்களிலும் ஹைட்ராக்ஸி –OH தொகுதியாக உள்ளது.

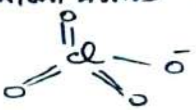
(ii) நிலைப்புத்தன்மை: ஆக்ஸி அமிலங்கள் மற்றும் அதனுடைய உப்புகளின் நிலைப்புத்தன்மை, ஹேலஜன்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை அதிகரிக்கும் போது, அதிகரிக்கிறது. அதாவது ஆக்ஸிஜன்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்க நிலைப்புத்தன்மை அதிகரிக்கிறது. அதாவது ஆக்ஸி ஹேலைடு எதிர் அயனியின் நிலைப்புத்தன்மை பின்வரும் வரிசையில் அதிகரிக்கிறது.

$ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$. ஆக்ஸிஜன்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கும் போது, பிணைப்புகளில் (σ-bond & π-bond) ஈடுபடும் ஹேலஜன்களின்

HOF நிலைப்புத்தன்மையற்ற ... நீர்த்த ... ஆகிறது ... F- ...

$F_2 + H_2O \xrightarrow{-40°C} HOF + HF$

எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது. அதாவது பெர்குளோரேட்
ஆக்ஸிஜன்களுக்கும் இடையே ஏற்படும் பிணைப்புகள் எண்ணிக்கை அதிகரிக்கிறது.
அயனி (ClO_4^-), குளோரினின் எல்லா (7) இணைதிற e^--களும் பிணைப்பில் ஈடுபடுகின்றன. எனவே நிலைப்புத் தன்மை அதிகமாக உள்ளது.

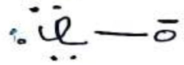

(பெர்குளோரேட் அயனி)

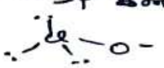
(iii) ஆக்ஸி அமிலங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்றும் பண்பு:

ஆக்ஸி அமிலங்களின் நிலைப்புத்தன்மை அதிகரிக்க அதிகரிக்க (ClO^- to ClO_4^-) அதனுடைய ஆக்ஸிஜனேற்றும் பண்பு குறைகிறது. $ClO^- > ClO_2^- > ClO_3^- > ClO_4^-$ எனவே, சாதாரண நிலைகளில், ஹைப்போகுளோரஸ் அமிலமே சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றி.

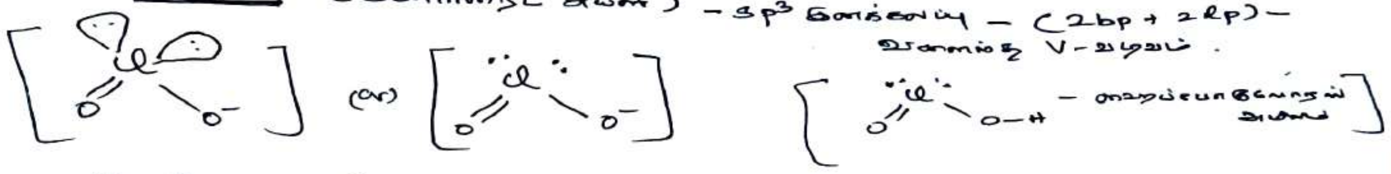
(iv) ஆக்ஸி அமிலம் (அ) ஆக்ஸி அமில எதிர்அயனியின் வடிவமைப்பு

(a) ClO^- (ஹைப்போகுளோரைட் அயனி) — sp^3 இனக்கலப்பு — நேர்கோட்டு வடிவம்.

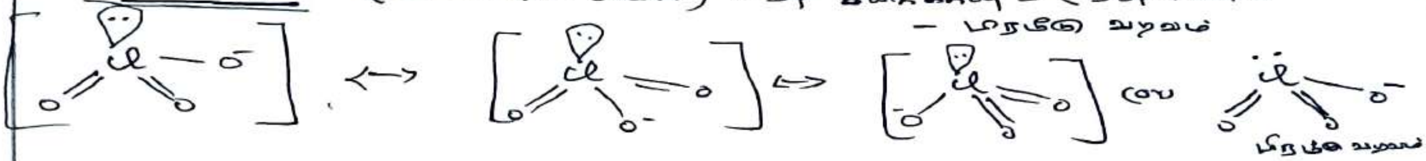

(HOCl)


(1bp + 3lp)

(b) ClO_2^- (குளோரைட் அயனி) — sp^3 இனக்கலப்பு — (2bp + 2lp) — வளைந்த V-வடிவம்.



(c) ClO_3^- (குளோரேட் அயனி) — sp^3 இனக்கலப்பு — (3bp + 1lp) — பிரமிடு வடிவம்



d) ClO_4^- (பெர் குளோரேட் அயனி) — sp^3 இனக்கலப்பு — (4bp + 0lp) — நான்முகி வடிவம்.

e) பாரா பெர் அயோடிக் அமிலம் (H_5IO_6) — sp^3d^2 இனக்கலப்பு — (6bp + 0lp) — எண்முகி வடிவமைப்பு

Para periodate ion (IO_6^{5-})

வெப்பப்படுத்துதல்

$$2H_5IO_6 \xrightarrow[-4H_2O]{100^\circ C} 2HIO_4 \xrightarrow[-O_2]{150^\circ C} 2HIO_3 \xrightarrow[-H_2O]{200^\circ C} I_2O_5$$

இதனுடைய வெப்பச் சிதைவானது பக்கத்தில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

(v) ஹேலஜன்களின் ஆக்ஸி அமிலங்களின் ஒப்பு வலிமை:

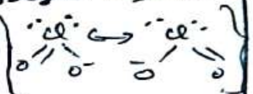
விதி ①

ஒரே ஹேலஜனின் ஆக்ஸி அமிலங்களின் அமிலத்தன்மை, அதில் உள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிக்க அதிகரிக்க, அதிகரிக்கிறது.
i.e ஹேலஜனின் ஆக்ஸிஜனேற்ற எண் அதிகரிக்கும்போது, அமிலத்தன்மை அதிகரிக்கிறது.
i.e $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$

விதி ②

ஹேலஜன்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை சமமாக உள்ள ஆக்ஸி அமிலங்களின் வலிமை, ஹேலஜனின் உருவளவு அதிகரிக்க அதிகரிக்க, பொதுவாக குறைகிறது.
i.e $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$

விதி -① -க்கான விளக்கம்: குளோரினின் ஆக்ஸி அமிலங்களை எடுத்துக்கொண்டால் அதனுடைய ஒப்பு அமில வலிமை பின்வரும் வரிசையில் அதிகரிக்கிறது.
$HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$. அமிலங்களின் ஒப்பு வலிமையை அதன் இணைகாரத்தின் நிலைப்புத் தன்மையைக் கொண்டு விளக்கலாம். ஒரு அமிலம், தனது புரோட்டானை (H^+) இழந்தவுடன் கிடைக்கும் எதிர்மின் அயனி (இணைகாரம்) நிலைப்புத் தன்மையுடையதாக இருக்குமேயானால், அவ்வமிலம் ஒரு வலிமைமிக்க அமிலமாகும். இணைகாரத்தின் (எதிர்அயனி) எதிர்மின் சுமை உள்ளடங்கா தன்மை கொண்டிருந்தால் அது மிகவும் நிலைப்புத் தன்மையுடையது. $HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$ (இணைகாரம்)
ஹைப்போகுளோரைட் (ClO^-) இணைகாரத்தில் எதிர்மின்சுமை ஒரு ஆக்ஸிஜன் அணுவில் மட்டுமே உள்ளது. ClO_2^- -ல் உள்ள எதிர்மின்சுமை இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களாலும் பரவலாக்கப்படுகின்றது. ClO_3^- -ல் உள்ள எதிர்மின்சுமை மூன்று O-ல் பரவலாக்கப்படுகின்றது. ClO_4^- -ல் உள்ள எதிர்மின்சுமை நான்கு O-அணுக்களில் பரவலாக்கப்படுகின்றது.



எனவே பெர்குளோரேட் (ClO_4^-) இணைகாரமே மிகவும் நிலைப்புத்தன்மையானது. எனவே பெர்குளோரிக் அமிலம் எளிதில் H^+-ஐ இழக்கும். ஆகையால் $HClO_4$-தான் இந்த வரிசையில் மிகவும் வலிமைமிக்க அமிலம். $ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$
⟶ நிலைப்புத்தன்மை ⟶ அதிகரிக்கிறது
⟶ அமிலத்தன்மை ⟶ அதிகரிக்கிறது.

விதி② -க்கான விளக்கம்:

ஒரே ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்ணை (ஹேலஜன்களுக்கு) கொண்ட ஆக்ஸி அமிலங்களின் வலிமை, ஹேலஜனின் எலக்ட்ரான் கவர் தன்மை அதிகரிக்க, அதிகரிக்க, அதிகமாகிறது. i.e $HIO_3 < HBrO_3 < HClO_3$
ஏனெனில், ஹேலஜனின் எலக்ட்ரான் கவர்திறன் அதிகரிக்கும் போது, அது, –I தூண்டல் விளைவால், $X \leftarrow O—H$ என்ற பிணைப்பில் உள்ள எலக்ட்ரான்கள் வலுவாக தன்பால் கவரும். இதனால் O-அணுவில் சிறிதளவு நேர்மின்சுமை ஏற்பட்டு, H^+-ஐ இழப்பது எளிதாகிறது. அதாவது அமிலத்தன்மை அதிகமாகிறது. எனவேதான் மேற்கண்டவரிசையில் குளோரிக் அமிலமே வலிமையான அமிலமாகும்.

ஹேலஜன்களின் ஆக்சைடுகள் (oxides of Halogens)

அனைத்து ஹேலஜன்களும் ஆக்சைடுகளைத் தருகின்றன. புளூரின் ஆக்சைடுகள் ஆக்ஸிஜன் புளூரைடுகள் என அழைப்பதே சிறந்தது. ஏனெனில் O-ஐ விட F அதிக எலக்ட்ரான் கவர்திறனுடையது. பெரும்பாலான ஆக்சைடுகள் நிலையற்றவை.

வழக்கும் தன்மையுடையவை. அனைத்தும் வளைமையாக ஆக்ஸைடுகள்.

புளூரின்	குளோரின்	புரோமின்	அயோடின்
OF_2 (-1)	Cl_2O (+1)	Br_2O (+1)	—
O_2F_2 (-1)	ClO_2 (+4)	BrO_2 (+4)	—
	Cl_2O_6 (+6)	BrO_3 (+6)	—
	Cl_2O_7 (+7)		I_2O_5 (+5) I_4O_9 (+4.5) I_2O_4 (+4) } அயனி ஆக்ஸைடுகள்

வடிவமைப்பு:

(i) மோனாக்ஸைடுகள்: OF_2, Cl_2O, Br_2O - மைய அணுவின் அடிப்படையில்

- sp^3 கலப்பினம் - (2bp + 2lp) - வளைந்த V-வடிவம்

{ $6+(7\times2)=\frac{20}{8}$; $2+\frac{4}{2}=4$ valence electrons }

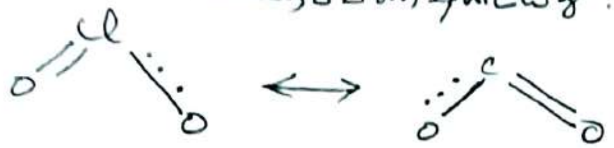
∠XOX, பிணைப்புக் கோணம், sp^3 கலப்பினத்தை, இயல்பான 109°28′ என்ற கோண அளவிலிருந்து மாறுபடுகிறது. ஏனெனில் 4 கலப்பின ஆர்பிட்டால்களில் இரண்டில் தனித்த ஜோடி எலக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றது. மேலும், OF_2-ல் கோண அளவு 109°28′-ஐ விட குறைவாக உள்ளது. ஆனால் Cl_2O மற்றும் Br_2O-ல் கோண அளவு 109°28′-ஐ விட அதிகமாக உள்ளது. இதனை பின்வருமாறு விளக்கலாம்.

OF_2-ல் F-ன் அதிக எலக்ட்ரான் கவர்திறன் உடையது. எனவே பிணைப்பிலுள்ள எலக்ட்ரான் ஜோடிகள், F அணுவிற்கு அருகாமையில் இருக்கும். இதன் காரணமாக இரண்டு தனித்த ஜோடி எலக்ட்ரான்களுக்கு இடையில் ஏற்படும் விலக்கு விசை, ~~bp-bp~~ இரண்டு பிணைப்பு ஜோடி எலக்ட்ரான்களுக்கு இடையேயான விலக்கு விசையை விட அதிகமாகும். எனவே பிணைப்புக் கோணம் 109°28′-லிருந்து 103° ஆக உள்ளது. ஆனால் Cl_2O மற்றும் Br_2O-வில் ஆக்ஸிஜனுக்கு, குளோரின் மற்றும் புரோமினை விட எலக்ட்ரான் கவர்திறன் அதிகம். அதனால், பிணைப்பு ஜோடி e^-கள், ஆக்ஸிஜனுக்கு அருகாமையில் உள்ளது. மேலும் Cl & Br அணுக்களின் பருமன் பெரியது. எனவே கொள்ளிடத் தடை காரணமாகவும், பிணைப்புக் கோணம் இயல்பான நான்முகி கோண அளவு 109°28′-ஐ விட அதிகமாக உள்ளது.

(ii) ClO_2 (குளோரின் டை ஆக்ஸைடு)

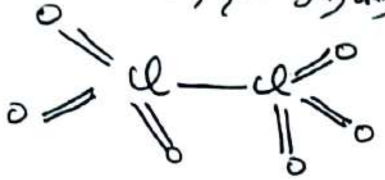
வடிவமைப்பு: வளைந்த V-வடிவம். ∠OClO பிணைப்புக் கோணம் = 117.6°. இதில் ஒற்றை e^- பிணைப்பு ஒன்று உள்ளது. இதனை மின்வடிவம் உடனிசைவு கொண்டவையும் குறிப்பிடுகிறது. சேர்மத்தில் ஒற்றை e^- பிணைப்பு இருப்பதால்,

பாராகாந்தப் பண்புடையது.



(iii) Cl_2O_6 (டை குளோரின் ஹெக்சாக்சைடு)

இதன் அமைப்பில் Cl – Cl பிணைப்பு உள்ளது. ஒவ்வொரு Cl-ம் sp^3 இனக்கலப்பில் உள்ளது. சேர்மத்தில் ஒற்றை எலக்ட்ரான் இல்லை. எனவே டயாகாந்தத் தன்மையுடையது.

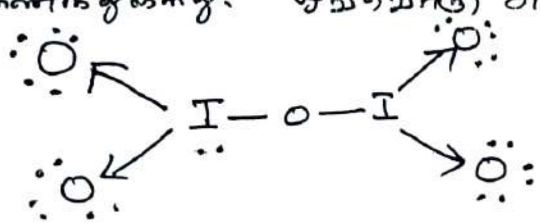


(IV) Cl_2O_7 (டை குளோரின் ஹெப்டாக்சைடு)

நான்முகி அமைப்பில் உள்ளது. பிணைப்புக்கோணம் 118.6°

(V) I_2O_5 (அயோடின் பென்டாக்சைடு)

அமைப்பு: இதில் இரண்டு பிரமிடு அமைப்பு, பொதுவான ஒரு ஆக்ஸிஜன் மூலம் இணைந்துள்ளது. ஒவ்வொரு அயோடினிலும் ஒரு தனித்த எலக்ட்ரான் இரட்டை உள்ளது.



(Vi) I_2O_4 and I_4O_9

இரண்டுமே அயனிச் சேர்மம். அவைகளை ஆக்ஸைடு என்று கூறுவதை விட அயோடேட்டுகள் என்றுதான் கூறவேண்டும்.

இதனுடைய அமைப்பு:

$$I_2O_4 = IO^+IO_3^-$$

$$I_4O_9 = I^{3+}(IO_3^-)_3$$

ஹாலஜனிடை சேர்மங்கள் (தயாரித்தல், பண்புகள் மற்றும் வடிவமைப்பு)

ஹாலஜன்கள் தமக்குள் வினைபுரிந்து தோற்றுவிக்கும் சேர்மங்கள், ஹாலஜனிடைச் சேர்மங்கள் எனப்படும். இவற்றை AX_n - என்ற பொது வாய்ப்பாட்டால் குறிக்கின்றார்கள். இதில், A என்பது உருவளவில் பெரிய ஹாலஜன் அணுவையும், X என்பது சிறிய ஹாலஜன் அணுவையும் குறிக்கும். மேலும் A-யின் எலக்ட்ரான் கவர்தன்மையை விட X-யின் எலக்ட்ரான் கவர்தன்மை அதிகமாக இருக்கும். ஹாலஜனிடை சேர்மங்களை, AX, AX_3, AX_5 & AX_7 என்ற நான்கு வகைகளாக பிரிக்கலாம்.

AX	AX_3	AX_5	AX_7
ClF (நிறமற்ற வாயு)	ClF_3 (நிறமற்ற வாயு)	ClF_5 (நிறமற்ற வாயு)	
BrF (பழுப்பு நிற வாயு)	BrF_3 (வெளிர் மஞ்சள் நீர்மம்)	BrF_5 (நிறமற்ற நீர்மம்)	
BrCl (செம்பழுப்பு நிற வாயு)			IF_7 (நிறமற்ற வாயு)
ICl ([illegible] திண்மம்)	$(ICl_3)_2$ மஞ்சள் நிற	IF_5 (நிறமற்ற நீர்மம்)	
IBr (கருப்பு திண்மம்)	IF_3 (நிறமற்ற) (மஞ்சள் திண்மம்)		

ஹாலஜனிடை சேர்மங்களை தயாரித்தல்:

ஹாலஜனிடை சேர்மங்களைத் தயாரிக்க, பங்கேற்கும் ஹாலஜன்களை தகுந்த விகிதத்தில் எடுத்துக்கொண்டு, தகுந்த வெப்பநிலையில் நேரடியாக வினை புரிய வைத்து தயாரிக்கப்படுகிறது. சிலசமயம் ஒரு ஹாலஜனையும் வேறு ஹாலஜனிடைச் சேர்மத்தையும் வினைபுரிய வைத்தும் தயாரிக்கப்படுகிறது. வினைக் கிடக்கைகளைப் பொறுத்து, விளைபொருள் கிடைக்கிறது.

(எ.கா.)

(i) $Cl_2 + F_2 \xrightarrow{200^\circ C} 2ClF$
(சம கனஅளவு)

(ii) $Cl_2 + 3F_2 \xrightarrow{300^\circ C} 2ClF_3$
(excess)

(iii) $I_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ICl$
(equimolar)

(iv) $I_2 + 3Cl_2 \longrightarrow 2ICl_3$ (அ) $(ICl_3)_2$
(excess)

(v) $Br_2 + 3F_2 \longrightarrow 2BrF_3$
(diluted with dinitrogen (or) water)

(vi) $Br_2 + 5F_2 \longrightarrow 2BrF_5$
(excess)

(vii) $I_{2(s)} + 5F_2 \xrightarrow{20°C} 2IF_5$

(viii) $I_{2(g)} + 7F_2 \xrightarrow{250-300°C} 2IF_7$

(ix) $Br_2 + ClF_3 \xrightarrow{10°C} BrCl + BrF_3$

(x) $KClO_3 + I_2 \longrightarrow KIO_3 + ICl$

(xi) $I_2 + 10AgF \longrightarrow 10Ag + 2IF_5$
(red hot)

(xii) $IF_5 + F_2 \xrightarrow[\text{காய்ச்சி வடித்தல்}]{250°C} IF_7$

(xiii) $7IF_5 \xrightarrow[\text{சிதைத்தல்}]{500°C} 5IF_7 + I_2$

ஹேலஜனிடை சேர்மங்களின் பொதுவான பண்புகள்:

(i) ஹேலஜனிடை சேர்மங்கள் யாவும் சகப்பிணைப்பு சேர்மங்கள். இவற்றில் இணையாகாத எலக்ட்ரான்கள் இல்லையாதலால், டயாகாந்தப் பண்பைப் பெற்றுள்ளது. பொதுவாக, இவற்றின் இயற்பியல் பண்புகள், அவற்றிலுள்ள ஹேலஜன்களின் பண்புகளுக்கு இடைப்பட்டவையாக உள்ளது. இருந்தாலும் இவற்றின் உருகுநிலை, கொதிநிலை, நாம் எதிர்பார்ப்பதை விட சற்று கூடுதலாக உள்ளது. ஹேலஜனிடை சேர்மங்களில் இரண்டு ஹேலஜன்களுக்கிடையேயான எலக்ட்ரான் கவர் தன்மையின் வேறுபாடு அதிகரிக்க, அதிகரிக்க, உருகுநிலை மற்றும் கொதிநிலை அதிகரிக்கின்றது.

(ii) இரண்டு வெவ்வேறு வகையான ஹேலஜன்கள் மட்டுமே இணைந்து ஹேலஜனிடை சேர்மங்களைத் தருகிறது.

(iii) பெரும்பாலான ஹேலஜனிடை சேர்மங்கள், ஹேலஜன்களைவிட வினைத்திறன் மிக்கவை. ஏனெனில் ஹேலஜனிடை சேர்மங்களில் உள்ள A–X பிணைப்பு ஹேலஜன்களில் உள்ள X–X பிணைப்பைவிட வலிமை குறைந்தவை. (விதிவிலக்கு: F–F பிணைப்பு)

(iv) எல்லா ஹேலஜனிடை சேர்மங்களும் எளிதில் நீராற்பகுப்படைந்து ஹேலைடு அயனியையும் (சிறிய ஹேலஜனிலிருந்து) ஹைப்போ ஹேலைட் அயனியையும் (If AX), ஹேலைட் அயனியையும் (If AX_3), ஹேலேட் அயனியையும் (If AX_5);

...க்கிறது.

(2.கு) $ICl + H_2O \rightarrow HCl + HOI$ (hypoiodous acid)
(ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம்) (ஹைப்போஅயோடஸ் அமிலம்)

$IF_5 + 3H_2O \rightarrow 5HF + HIO_3$ (Iodic acid)
(Fluoride ion) (அயோடிக் அமிலம்)

$2IF_7 + 8H_2O \rightarrow 14HF + 2HIO_4$ (Periodic acid)
(Fluoride ion) (பெர்அயோடிக் அமிலம்)

(v) பெரும்பாலான ஹேலஜனிடை சேர்மங்கள் அயனியாக்கும் நீரற்ற கரைப்பான்கள் ஆகும். (ionising non-aqueous solvents)

$$2BrF_3 \rightleftharpoons [BrF_2]^+ + [BrF_4]^-$$

$$3ICl \rightleftharpoons [I_2Cl]^+ + [ICl_2]^-$$

$$2IF_5 \rightleftharpoons IF_4^+ + IF_6^-$$

(vi) பல உலோகங்கள், உலோகக் குளோரைடுகள் மற்றும் உலோக ஆக்சைடுகள் போன்றவற்றை ஹேலஜனிடை சேர்மங்கள் புளூரினேற்றம் செய்கிறது.

$$U_{(s)} + 3ClF_{3(l)} \rightarrow UF_{6(g)} + 3ClF_{(g)}$$

$$3MCl + BrF_3 \rightarrow 3MF + BrCl_3$$

(vii) அயோடின் மோனோகுளோரைடு (ICl)-க்கு விஜ் காரணி (Wij's reagent) என்று பெயர். இக்காரணி, எண்ணெய் மற்றும் கொழுப்பு போன்றவற்றின் அயோடின் மதிப்பை (iodine value) கணக்கிட பயன்படுகிறது.

$$-CH=CH- + ICl \rightarrow -CH(I)-CH(Cl)-$$

(எண்ணெய் (அ) கொழுப்பு). இவ்வினையின் மூலம் எண்ணெயின் உள்ள நிறைவுறாத் தன்மையை அறியலாம்.

(viii) ICl சேர்மம், கரிமச்சேர்மங்களை அயோடினேற்றம் செய்வதற்கு பெரிதும் பயன்படுகிறது. வினைச்சூழலுக்கு ஏற்ப, சில சந்தர்ப்பங்களில் குளோரினேற்றம் நிகழலாம்.

சாலிசிலிக் அமிலம் $\xrightarrow{+ICl}$ அதன் ~~அயோடினேற்றம்~~ குளோரினேற்றம்

சாலிசிலிக் அமிலம் $\xrightarrow[\text{nitrobenzene}]{+ICl\ in}$ அயோடினேற்றம்.

(ix) ஹேலஜனிடை சேர்மங்களின் வினைத்திறன் (reactivity) பின்வரும் வரிசைக் கிரமத்தில் அமைகிறது.

$$ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF > IF_3 > IF$$

ஹேலஜனிடை சேர்மங்களின் வடிவமைப்புகள்:

1) AX – வகை (eg) ICl, ClF, BrF, BrCl, IBr

(எ.கா) ICl. கட்டமைப்பு வடிவ அமைப்பை VSEPR கொள்கை மற்றும் VBT-

VSEPR - கொள்கைப்படி, (எ.கா - 1)

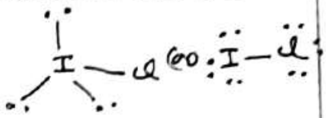
இணைதிறன் கூடு எலக்ட்ரான் இரட்டைகளின் எண்ணிக்கை

$= \frac{7+7}{8} = \frac{14}{8} = 1+\frac{6}{2} = 1+3 = 4$ இரட்டை எலக்ட்ரான்கள் $(1bp + 3lp)$

$\Rightarrow sp^3$ - இனக்கலப்பு

∴ எதிர்பார்க்கப்படும் வடிவமைப்பு ⇒ நான்முகி

மூன்று தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரான்களை ... பிணைப்பு இரட்டை எலக்ட்ரான்களை ஆக்கிரமிக்கின்றன.



உண்மையான வடிவமைப்பு ⇒ நேர்கோட்டு வடிவம் $(180°)$

பிணைப்புக்கோணம் ⇒ $180°$

VBT - கொள்கைப்படி,

AX - வகையில், மைய அணுவின் எலக்ட்ரான் அமைப்பு

ns np

[⇅] [⇅|⇅|↑] [↑| | |]

sp^3 - இனக்கலப்பு

2) AX_3 - வகை (எ.கா) ClF_3, BrF_3, IF_3, ICl_3

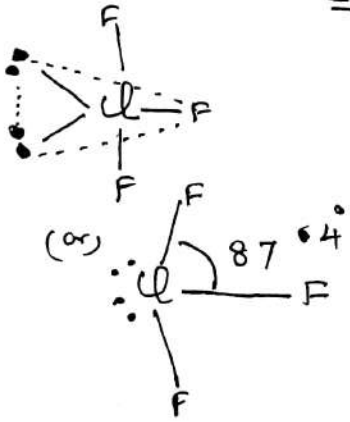
உதாரணம் ClF_3

VSEPR - கொள்கைப்படி,

இணைதிறன் கூடு எலக்ட்ரான் இரட்டைகளின் எண்ணிக்கை (Cl-மைய அணுவைச் சுற்றியுள்ள)

$= \frac{7+(7\times3)}{8} = \frac{28}{8} = 3+\frac{4}{2} = 3+2 = 5$ இரட்டைகள் $(3bps + 2lps)$

$\Rightarrow sp^3d$ இனக்கலப்பு



எதிர்பார்க்கப்படும் வடிவமைப்பு ⇒ முக்கோண இருபிரமிடு

உண்மையான வடிவமைப்பு ⇒ வளைந்த T-வடிவம்

பிணைப்புக் கோணம் ⇒ $87.4°$

(வளைந்த T- வடிவம்)

Note:

முக்கோண இருபிரமிடு வடிவத்தில், இரண்டு நடுவரைக் கோட்டு இடத்தை தனித்த இரட்டை எலக்ட்ரான்கள் ஆக்கிரமித்துக் கொள்கின்றன. lp- lp மற்றும் lp- bp விலக்கு விசைகள் காரணமாக பிணைப்புக் கோணம் $90°$ -லிருந்து $87.4°$ -ஆக குறைகின்றது. எனவே உண்மையான வடிவம், வளைந்த T- வடிவம்.

VBT - கொள்கைப்படி

Cl-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (அடிநிலை நிலையில்)

3s 3p 3d

[⇅] [⇅|⇅|↑] [| | | |]

கிளர்வுற்ற நிலையில் Cl-ன் எ.அ

3s 3p 3d

[⇅] [⇅|↑|↑] [↑| | | |] $(2lp+3bp)$

sp^3d - இனக்கலப்பு

AX_5 - வகை (எ.கா) ClF_5, BrF_5, IF_5

IF_5 A/c to VSEPR Theory,

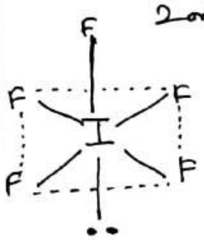
இணைதிறன் கூடு எலக்ட்ரான் சோடிகளின் எண்ணிக்கை $= \frac{7+(5\times7)}{8}$

$= \frac{42}{8} = 5+\frac{2}{2} = 5+1 = 6$ சோடிகள் (5 bps + 1 lp)

$\Rightarrow sp^3d^2$ - இனக்கலப்பு.

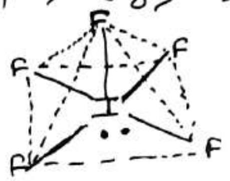
∴ எதிர்பார்க்கப்படும் வடிவமைப்பு ⇒ எண்முகி

உண்மையான வடிவமைப்பு ⇒ சதுர பிரமிடு



(எண்முகியின் ஒரு மூலை தனித்த சோடி ஆக்கிரமித்துள்ளது)

(or)



(சதுர பிரமிடு)

A/c to VBT,

நிலைப்பட்ட நிலையில் I-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு $= 5s^2 5p^5 5d^0$

5s [⇅] 5p [⇅|⇅|↑] 5d [| | | |]

கிளர்வுற்ற நிலையில் I-ன் எ.அ 5s [⇅] 5p [↑|↑|↑] 5d [↑|↑| | |]

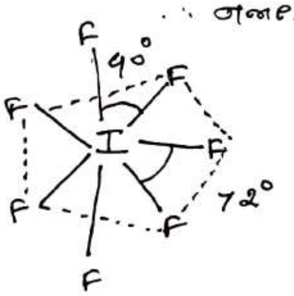
sp^3d^2 - இனக்கலப்பு (5bps + 1lp)

sp^3d^2 - இனக்கலப்பாதலால், வடிவமைப்பு எண்முகி ஆகும். எண்முகியின் ஒரு மூலை ஒரு தனித்த சோடி எலக்ட்ரான் ஆக்கிரமித்துள்ளதால், உண்மையான வடிவமைப்பு சதுரபிரமிடு வடிவத்தை அடைகிறது.

4) AX_7 - வகை எ.கா. IF_7

VSEPR கொள்கைப்படி, No. of valence shell e^- pairs $= \frac{7+(7\times7)}{8} = \frac{56}{8} = 7$ சோடிகள் (அனைத்தும் பிணைப்பு சோடிகள்)

$\Rightarrow sp^3d^3$ - இனக்கலப்பு



∴ எனவே வடிவமைப்பு ⇒ ஐங்கோண இருபிரமிடு

பிணைப்புக்கோணம் = 90° & 72°

VBT - கொள்கைப்படி

I-ன் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (கிளர்வுற்ற நிலையில்)

5s [↑] 5p [↑|↑|↑] 5d [↑|↑|↑| |]

sp^3d^3 - இனக்கலப்பு (all are bond pairs)

sp^3d^3 - இனக்கலப்பாதலால், மூலக்கூறின் வடிவமைப்பு ஒழுங்கான ஐங்கோண இருபிரமிடு. பிணைப்புக்கோணம் 72° & 90°.