

Подгруппа III

СОЕДИНЕНИЯ НЕМЕТАЛЛОВ С ГАЛОГЕНАМИ ИЛИ СЕРОЙ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В данную подгруппу входят продукты, которые, хотя и имеют названия (хлориды, сульфиды и т.п.), сходные с названиями металлических солей водородных кислот, включаемых в подгруппу V, являются фактически **неметаллическими** соединениями, например:

- (1) соединения галогена с неметаллом, кроме кислорода или водорода (**галогенидные соединения**);
- (2) те же соединения, что в пункте (1), но в соединении с кислородом (**галогенид оксиды**); или
- (3) сера с неметаллами, кроме кислорода или водорода (**серные соединения**).

Оксид сульфиды неметаллов (сера+кислород+неметалл) **не включаются** в эту подгруппу; они входят в **товарную позицию 28.53**.

Галогениды, галогенид оксиды и сульфиды металлов (см. общие положения к подгруппе I) или иона аммония (NH_4^+) включаются в подгруппу V, за исключением соединений драгоценных металлов (**товарная позиция 28.43**) и соединений **товарной позиции 28.44, 28.45, 28.46** или **28.53**.

28.12 - Галогениды и галогенид оксиды неметаллов:

— хлориды и оксид хлориды:

- 2812.11 — — дихлорид карбонила (фосген)
- 2812.12 — — оксихлорид фосфора
- 2812.13 — — трихлорид фосфора
- 2812.14 — — пентахлорид фосфора
- 2812.15 — — монохлорид серы
- 2812.16 — — дихлорид серы
- 2812.17 — — хлорид тионила
- 2812.19 — — прочие
- 2812.90 — прочие

(А) ХЛОРИДЫ НЕМЕТАЛЛОВ

Наиболее важными из этих бинарных соединений являются:

(1) Хлориды йода:

- (а) **хлорид йода** (ICl) получают путем прямого действия хлора на йод. При температуре выше 27°C представляет собой темно-коричневую жидкость, при более низких температурах имеет вид красноватых кристаллов. Удельный вес около 3,0. Разлагается водой; вызывает сильные ожоги на коже. Используется в органическом синтезе в качестве йодирующего агента;

- (б) **трихлорид йода** (ICl_3). Получают так же, как хлорид йода, или же из йодистоводородной кислоты. Имеет вид желтых игольчатых кристаллов, растворимых в воде. Удельный вес около 3,0. Применяется в тех же целях, что и хлорид йода, а также в медицине.

(2) **Хлориды серы:**

- (а) **моноклорид серы** (S_2Cl_2) (другое название “дихлорид дисеры”, название основано на структурной формуле Cl-S-S-Cl). Получают действием хлора на серу. Это технический хлорид серы; представляет собой желтую или красноватую жидкость, на воздухе выделяющую пары с удушливым запахом; разлагается под действием воды. Удельный вес составляет примерно 1,7. Являясь растворителем серы, применяется для холодной вулканизации резины или гуттаперчи;
- (б) **дихлорид серы** (SCl_2). Получают из моноклорида серы. Имеет вид красновато-коричневой жидкости; также разлагается водой; является довольно неустойчивым соединением. Удельный вес около 1,6. Используется для холодной вулканизации резины, в качестве хлорирующего агента в производстве синтетических красителей (в частности, тиноиндиго).

(3) **Хлориды фосфора:**

- (а) **трихлорид фосфора** (PCl_3). Получают путем прямого действия хлора на фосфор. Имеет вид бесцветной жидкости, удельный вес составляет примерно 1,6, вызывает коррозию, имеет раздражающий запах, является слезоточивым веществом. Во влажной атмосфере “дымит” и разлагается под действием воды. В основном применяется как хлорирующий агент в органическом синтезе (например, производство хлорангидридов кислот, красителей и т.п.), а также в производстве керамики для получения блестящей поверхности;
- (б) **пентахлорид фосфора** (PCl_5). Получают из трихлорида фосфора в виде белых или желтоватых кристаллов. Удельный вес около 3,6. Как и трихлорид фосфора, “дымит” во влажной атмосфере, разлагается под действием воды, является слезоточивым веществом. Применяется в органической химии в качестве хлорирующего агента или катализатора (например, при получении хлорида изатина).

Хлорид фосфония (PH_4Cl) не включается (товарная позиция 28.53).

(4) **Хлориды мышьяка.**

Трихлорид мышьяка (AsCl_3). Получают действием хлора на мышьяк или действием хлористоводородной кислоты на триоксид мышьяка. Имеет вид бесцветной маслянистой жидкости. Во влажной атмосфере “дымит”; очень токсичен.

(5) **Хлориды кремния.**

Тетрахлорид кремния (SiCl_4). Получают действием газообразного хлора на смесь диоксида кремния и угля или на кремний, кремнистую бронзу или ферросилиций. Бесцветная жидкость, удельный вес около 1,5. В присутствии атмосферной влаги выделяет удушливые белые пары (хлорид водорода (HCl)). Разлагается в воде с образованием студенистого диоксида кремния и выделением паров HCl . Применяется для получения диоксида кремния, кремния высокой чистоты, кремнийорганических соединений и дымовых завес.

Продукты замещения силицидов водорода, такие как трихлорсилан (SiHCl_3), в данную товарную позицию не включаются (товарная позиция 28.53).

В данную товарную позицию не включаются тетрахлорид углерода (тетрахлорметан) (CCl_4), гексахлорэтан (гексахлорид углерода) (C_2Cl_6), гексахлорбензол (ISO) (C_6Cl_6), октахлорнафталин (C_{10}Cl_8) и аналогичные хлориды углерода; они являются хлорированными производными углеводородов (товарная позиция 29.03).

(Б) ОКСИД ХЛОРИДЫ НЕМЕТАЛЛОВ

Эти тройные соединения включают, *inter alia*:

(1) Оксид хлориды серы:

- (а) **хлорид тионила** (оксид дихлорид серы, сульфенил хлорид) (SOCl_2). Получают окислением дихлорида серы или триоксидом серы, или сульфурил хлоридом. Бесцветная жидкость, удельный вес около 1,7. Выделяет удушливые пары, разлагается под действием воды. Применяется в производстве органических хлоридов;
- (б) **диоксид дихлорид серы** (сульфонил хлорид, сульфурил хлорид) ("дихлорсульфоновая кислота") (SO_2Cl_2). Получают действием хлора на диоксид серы или при солнечном свете, или в присутствии катализатора (камфора или активированный уголь). Бесцветная жидкость, удельный вес около 1,7. "Дымит" на воздухе; разлагается под действием воды, вызывает коррозию. Применяется в качестве хлорирующего и сульфирующего агента в органическом синтезе, например, в производстве хлорангидридов кислот.

В данную товарную позицию **не включается** хлорсульфоновая кислота ("хлоргидрин сульфон") (ClSO_3OH) (товарная позиция 28.06).

(2) Оксид дихлорид селена.

Оксид дихлорид селена, обычно называемый селенил хлоридом (SeOCl_2), аналогичен тионил хлориду. Получается при действии тетрахлорида селена на диоксид селена. При температуре выше 10°C представляет собой желтую жидкость, дымящую на воздухе; при более низких температурах образует бесцветные кристаллы; относительная плотность около 2,4. Разлагается водой. Применяется в органическом синтезе или для декарбонизации цилиндров двигателей внутреннего сгорания.

(3) Нитрозил хлорид (оксид хлорид азота) (NOCl).

Оранжево-желтый газ с удушливым запахом, токсичный, применяется в качестве окислителя.

(4) Оксихлорид фосфора (оксид трихлорид фосфора, фосфорил хлорид) (POCl_3).

Получают из трихлорида фосфора при взаимодействии с хлоратом калия, из пентахлорида фосфора при взаимодействии с борной кислотой или действием карбонилхлорида на фосфат трикальция. Бесцветная жидкость. Удельный вес около 1,7. Имеет раздражающий запах, "дымит" на влажном воздухе, разлагается водой. Применяется в качестве хлорирующего агента в органическом синтезе, а также в производстве уксусного ангидрида или хлорсульфоновой кислоты.

(5) Дихлорид карбонила (фосген, оксид хлорид углерода, карбонил хлорид) (COCl_2).

Получают действием хлора на монооксид углерода в присутствии животного или древесного угля или действием олеума на тетрахлорид углерода. Бесцветный продукт, жидкий при температуре до 8°C и газообразный при температурах выше этой; хранится в жидком виде или под давлением в тяжелых стальных сосудах. Если растворен в толуоле или бензоле, то включается в **товарную позицию 38.24**.

Слезоточивое и очень токсичное вещество. Как хлорирующий агент широко применяется в органическом синтезе (например, в производстве хлорангидридов, аминопроводных, кетона Михлера и промежуточных соединений в производстве органических красителей).

(В) ПРОЧИЕ ГАЛОГЕНИДЫ И ГАЛОГЕНИД ОКСИДЫ НЕМЕТАЛЛОВ

В эту группу включаются все прочие галогениды неметаллов (фториды, бромиды, йодиды).

(1) Фториды:

- (а) **пентафторид йода** (IF_5), дымящая жидкость;
- (б) **фториды фосфора и фториды кремния**;
- (в) **трифторид бора** (BF_3). Получают нагреванием природного фторида кальция и порошкообразного оксида бора в присутствии серной кислоты. Бесцветный газ. На влажном воздухе "дымит"; обугливает органические вещества. Сильно поглощает воду с образованием фтороборной кислоты. Применяется как дегидратирующий агент и в качестве катализатора в органическом синтезе. Образует аддукты с органическими веществами (например, с диэтиловым эфиром, уксусной кислотой или фенолом); эти соединения, которые также используются в качестве катализаторов, включаются в **товарную позицию 29.42**.

(2) Бромиды:

- (а) **бромид йода** (монобромид йода) (IBr). Получают путем прямой реакции между компонентами данного соединения. Имеет вид черновато-красной кристаллической массы, напоминающей йод. Растворим в воде. Применяется в органическом синтезе;
- (б) **бромиды фосфора**.
Трибромид фосфора (PBr_3). Получают действием брома на фосфор, растворенный в дисульфиде углерода. Бесцветная жидкость. На влажном воздухе "дымит", разлагается под действием воды. Удельный вес около 2,8. Применяется в органическом синтезе.

В данную товарную позицию **не включаются** бромид фосфония (PH_4Br) (**товарная позиция 28.53**) и бромиды углерода (**товарная позиция 29.03**).

(3) Йодиды:

- (а) **йодиды фосфора**.
Дийодид фосфора (P_2I_4). Образуется в результате реакции между йодом и фосфором, растворенным в дисульфиде углерода. Имеет вид оранжевых кристаллов, выделяющих окрашенные пары.
Трийодид фосфора (PI_3). Получают аналогичным образом, кристаллизуется в виде темно-красных пластинок.
Йодид фосфония (PH_4I) включается в **товарную позицию 28.53**;
- (б) **йодиды мышьяка**.
Трийодид мышьяка (AsI_3). Красные кристаллы, получают из составляющих элементов. Токсичное летучее вещество. Применяется в медицине или в качестве реагента в лабораторных исследованиях;
- (в) **соединения йода с другими галогенами**. См. указанные выше пункты А (1), В (1) (а), В (2) (а).

(4) Галогенид оксиды, кроме оксид хлоридов:

- (а) **оксид фториды**, например, оксид трифторид фосфора (фосфорил фторид) (POF_3);

- (б) **бромид оксиды**, например, дибромид оксид серы (тионил бромид) (SOBr_2), жидкость оранжевого цвета, трибромид оксид фосфора (фосфорил бромид) (POBr_3), имеющий вид пластинчатых кристаллов;
- (в) **йодид оксиды**.