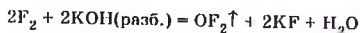


## §1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЛОГЕНОВ

Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At составляют VIIA-группу Периодической системы. Групповое название этих элементов — **галогены**. Электронная конфигурация валентного уровня атомов галогенов одинакова:  $ns^2np^5$ .

Электроотрицательность элементов уменьшается от фтора к астату. Фтор — самый электроотрицательный элемент ( $OEO = 4,10$ ), он не имеет положительных степеней окисления и встречается в соединениях только в состоянии  $F^{-1}$ . Остальные галогены — хлор и его более тяжелые аналоги проявляют в соединениях степени окисления от  $(-1)$  до  $(+VII)$ .

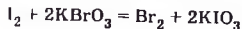
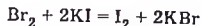
Все галогены в свободном виде построены из двухатомных молекул ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ) и являются типичными неметаллическими простыми веществами. Из них  $F_2$  и  $Cl_2$  — газы,  $Br_2$  — жидкость,  $I_2$  (и  $At_2$ ) — твердые вещества. Окислительная способность простых веществ уменьшается от фтора к йоду;  $F_2$  — один из самых сильных окислителей, например, он окисляет даже  $O^{2-}$ :



Соединение  $OF_2$  — это не оксид, а фторид:  $O^{+2}F_2^{-1}$  — дифторид кислорода).

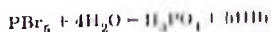
По той же причине получение  $F_2$  из фторидов (т. е. окисление  $2F^{-1} - 2e = F_2^0$ ) можно проводить лишь электрическим путем (электролизом расплава NaF).

Изменение окислительных свойств галогенов проявляется в реакциях:



Галоген с меньшим порядковым номером всегда вытесняет галоген с большим порядковым номером из бескислородных солей последнего; для кислородсодержащих солей наблюдается обратное.

Галогены вступают в реакцию почти со всеми элементами: с типичными металлами они образуют ионные галогениды — соли, например  $CaF_2$ ,  $NaCl$ ,  $BaBr_2$  и  $Lil$ , а с типичными неметаллами — ковалентные галогениды, например  $SF_6$ ,  $PCl_5$ ,  $CBr_4$  и  $BI_3$ . Многие ковалентные галогениды полностью гидролизуются:

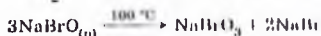
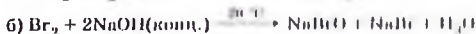
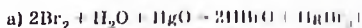


Водородные соединения галогенов — гидриды галогенов  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  и  $\text{HAt}$  представляют собой бесцветные газы, хорошо растворимые в воде. Только  $\text{HCl}$  — слабая кислота, а остальные гидрогенгалогениды — сильные кислоты в водном растворе.  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  — типичные восстановители, поэтому их нельзя получать непосредственной реакцией с кислотами-окислителями, в отличие от  $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$ . Например, сравните:



Галогениды некоторых металлов мало растворимы в воде ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{BiI}_3$  и др.). Концентрированный раствор  $\text{HI}$  плавится и становится вязкой жидкостью, ее нельзя хранить в стеклянной посуде (разъедает стекло).

Непосредственно с кислородом галогены  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$  не реагируют, их кислородные соединения — кислоты и соли получают непосредственной реакцией в воде или в щелочной среде, например:



(подробнее см. ниже, в химии хлора). Для кислородных соединений галогенов характерны окислительные свойства, например в реакциях конмутации



Астат — радиоактивный галоген, наиболее долгоживущий изотоп  $^{210}\text{At}$  имеет период полураспада 8,1 ч; химические свойства астата подобны свойствам йода. Остальные галогены находятся в природе в восстановленном состоянии — в виде галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

Фтор и бром используют в основном для получения фторидов и бромидов, фтор- и броморганических продуктов, а йод — в производстве лекарств и химическом анализе. За счет плохой растворимости  $\text{I}$  в воде в медицине используют спиртовой раствор йода, обладающий бактерицидными и противовоспалительными свойствами.

В соединениях хлор проявляет степени окисления от (-I) до +VII) (рис. 12). Рассмотрим важнейшие соединения хлора.

Простое вещество хлор  $\text{Cl}_2$  — желто-зеленый газ, негорючий, с удушающим запахом, в 2,5 раза тяжелее воздуха. Умеренно растворится в воде, наполовину диспропорционируя в ней (активизирует окислитель и восстановитель в данном процессе):



Ненасыщенный раствор в лаборатории называют «хлорной водой» (аналогичный раствор брома в воде, содержащий некоторое количество  $\text{HBrO}$  и  $\text{HBr}$ , — «бромной водой»; бром реагирует с водой хуже, чем хлор, а под совсем не реагирует).

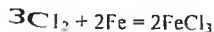
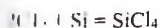
На свету хлорноватистая кислота разлагается ( $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}^0$ ), поэтому хлорную воду надо хранить в темной склянке. Наличием в хлорной воде кислоты  $\text{HClO}$  и образованием атомарного кислорода объясняются ее сильные окислительные свойства; например, во влажном хлоре обесцвечиваются многие красители, хлорная вода окисляет иодид-ион  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$  при недостатке  $\text{Cl}_2$ , а  $\text{I}^-$  и  $\text{I}_2$  — до иодат-иона  $\text{IO}_3^-$  при избытке  $\text{Cl}_2$ :



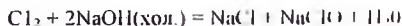
Возможные степени окисления хлора и типы соединений или сложных ионов, содержащие элемент в указанной степени окисления:

+VII	$\text{Cl}_2\text{O}_7$ , $\text{NaClO}_4$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{KClO}_4$ , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$
+VI	$\text{ClO}_3$
+V	$\text{HClO}_3$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{KClO}_3$ , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$
+IV	$\text{ClO}_2$
+III	$\text{HClO}_2$ , $\text{ClO}_2^-$ , $\text{NaClO}_2$ , $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$
+I	$\text{Cl}_2\text{O}$ , $\text{HClO}$ , $\text{ClO}^-$ , $\text{NaClO}$ , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$
0	$\text{Cl}_2$ , $\text{Cl}^0$
-I	$\text{HCl}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NaCl}$ , $\text{CaCl}_2$ , $\text{FeCl}_3$ , $\text{AgCl}$ , $\text{PCl}_5$ , $\text{Pb}(\text{Cl})\text{F}$ , $\text{MgCl}(\text{OH})$

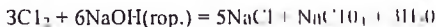
Хлор  $\text{Cl}_2$  активный окислитель ( $E_{\text{ср}} = 243$  кДж/моль,  $r_{\text{ср}} = 199$  пм), при нагревании он реагирует с водородом, металлами и неметаллами:



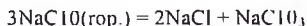
При насыщении хлором холодного раствора щелочи получаются хлориды и гипохлориты:



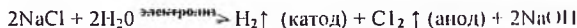
при насыщении горячего раствора щелочи — хлориды и хлораты



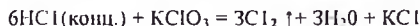
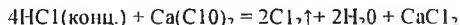
поскольку гипохлориты диспропорционируют при нагревании



В промышленности хлор получают электролизом расплава или раствора хлоридов щелочных металлов:



В лаборатории для получения хлора используют следующие реакции:



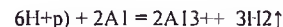
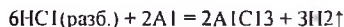
В двух последних реакциях источником хлора являются и окислитель и восстановитель вследствие коммутации: например, для реакции с участием хлората  $\text{KClO}_3$ :



Хлор — двенадцатый по химической распространенности элемент на Земле, встречается только в связанном виде, входит в состав многих хлоридных минералов, содержится в морской воде (ионы  $\text{Cl}^-$ ). Хлор относится к продуктам основного химического производства; используется для получе-

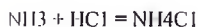
ния брома и йода, хлоридов и кислородсодержащих производных, для отбеливания бумаги, как дезинфицирующее средство для питьевой воды.

Хлороводород  $\text{HCl}$  — бесцветный газ с сильным запахом. Хорошо растворяется в воде, водные растворы называются хлороводородной кислотой, а дымящий концентрированный раствор (35—38%  $\text{HCl}$ ) — соляной кислотой (название дано еще алхимиками). В разбавленном растворе хлороводород является окислителем за счет катиона водорода:



а в концентрированном растворе — восстановителем за счет  $\text{Cl}^-$  (см. приведенные выше реакции получения  $\text{Cl}_2$  в лаборатории).

При контакте хлороводорода с аммиаком образуется белый дым — твердые частицы хлорида аммония.



В водном растворе хлорид-ион определяют осаждением белого хлорида серебра(I):  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl} \downarrow$ .

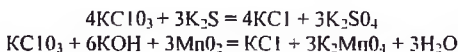
В промышленности HCl получают сжиганием водорода в хлоре. В лаборатории используют взаимодействие твердых хлоридов металлов с концентрированной серной кислотой при нагревании:



Хлороводород служит сырьем в производстве хлоридов, хлорорганических продуктов, используется (в виде раствора) при травлении металлов, разложении минералов и руд.

Кислородные соединения хлора разнообразны: оксиды  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ClO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , кислоты  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  и их соли.

Наибольшее практическое значение имеет хлорат калия (бертоллегова соль)  $\text{KClO}_3$ . Эта соль, как и другие хлораты, является сильным окислителем при высокой температуре:



Во второй реакции оксид марганца(IV) катализирует распад хлората калия по схеме:

$\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{O}^\bullet$ , а затем окисляется атомарным кислородом до мanganата калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

В отсутствие катализатора хлорат калия разлагается иначе:



В результате дисмутации  $4\text{Cl}^{+5} = 3\text{Cl}^{+7} + \text{Cl}^{-1}$  образуются тетрахлорат и хлорид калия.

Хлорат калия используют в производстве спичек, взрывчатых веществ и пиротехнических средств.

Гипохлорит кальция  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  является активной (окисляющей) составной частью так называемой хлорной (белильной) извести — смеси  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  неопределенного состава. Получают хлорную известь насыщением хлором суспензии гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде:

