

# 1. Элементы подгруппы галогенов

## 1.1. Общая характеристика подгруппы галогенов

**ГАЛОГЕНЫ** – химические элементы главной подгруппы VII группы Периодической системы – *фтор* F, *хлор* Cl, *бром* Br, *иод* I и *астат* At. Все они, кроме искусственно синтезированного радиоактивного астата, встречаются в природе в виде солей. (Само название «галогены» в переводе с греческого означает «рождающие соль»). В виде простых веществ галогены не могут существовать в природе из-за высокой химической активности, обусловленной электронной конфигурацией  $ns^2np^5$ . Большинство солей галогенов (их называют галогенидами) хорошо растворимы, особенно при повышенной температуре, поэтому их обнаруживают главным образом в тех частях земной коры, которые сформировались при сравнительно невысоких температурах.

Фтор и иод существуют исключительно в виде единственного стабильного изотопа (соответственно  $^{19}\text{F}$  и  $^{127}\text{I}$ ). Хлор имеет два стабильных изотопа:  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ , причем содержание первого составляет 75,77%, а второго – 24,23%, поэтому средняя относительная атомная масса хлора равна 35,5. Аналогично, бром имеет два стабильных изотопа  $^{79}\text{Br}$  (50,69%),  $^{81}\text{Br}$  (49,31%), а относительная атомная масса брома равна 80.

До стабильной электронной конфигурации инертного газа атомам галогенов недостает одного электрона, поэтому для простых веществ наиболее характерны окислительные свойства, а типичная степень окисления галогенов в соединениях равна  $-1$ .

Хлор был получен К. Шееле в 1744 г., иод – Б. Куртуа в 1811 г., А. Балар получил бром в 1826 г., фтор был выделен А. Муассаном из фторида кальция в 1886 г.

Фтор – наиболее электроотрицательный элемент Периодической системы, поэтому он не образует соединений, в которых проявлялась бы положительная степень окисления. В то же время для хлора, брома и иода известны степени окисления  $+1$ ,  $(+2)$ ,  $+3$ ,  $(+4)$ ,  $+5$  и  $+7$ . В скобках указаны неустойчивые степени окисления.

## 1.2. Свойства простых веществ

**Строение.** Простые вещества состоят из двухатомных молекул  $\text{Hal}_2$ . Энергия связи варьируется от 151 до 242 кДж/моль, причем наибольшую энергию связи имеет молекула хлора. Уменьшение прочности связи от хлора к бромю и далее к иоду связано с ее удлинением из-за увеличения радиусов атомов при движении вниз по подгруппе. Небольшая энергия связи F–F обусловлена сильным отталкиванием электронов внешней оболочки из-за малого размера атома фтора.

**Физические свойства.** По мере увеличения размеров атомов галогенов уменьшается прочность внутримолекулярной связи и увеличивается прочность межмолекулярных

связей. Это приводит к закономерному изменению физических свойств галогенов. Так, при нормальных условиях фтор – бледно-желтый трудно сжижаемый газ, хлор – легко сжижаемый газ желто-зеленого цвета, бром – густая красно-коричневая жидкость с тяжелыми коричневыми парами, иод – блестящие серо-черные кристаллы (табл. 1.1).

**Таблица 1.1. Физические свойства галогенов**

Галоген	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Энергия связи Hal–Hal, кДж/моль
F <sub>2</sub>	–219	–188	159
Cl <sub>2</sub>	–101	–34	242
Br <sub>2</sub>	–7	+59	193
I <sub>2</sub>	+114	+184	151

Изменение окраски галогенов при движении по группе вниз обусловлено увеличением количества электронов в молекуле. В отличие от легких галогенов, которые отражают большую часть световых волн, тяжелые большую часть света поглощают, т. е. отражают не весь падающий свет.

Все галогены имеют характерный резкий запах и токсичны. Хлор оказывает сильное раздражающее действие, особенно на глаза и дыхательную систему. Он реагирует с водой, содержащейся в слизистых оболочках глаз и органов дыхания, образуя соляную и хлорноватистую кислоты. Бром вызывает сильные ожоги, поэтому при работе с ним необходимы резиновые перчатки. Иод – единственное вещество из галогенов, чьи окислительные свойства используются в «мирных» целях: спиртовой раствор иода – антисептическое и кровоостанавливающее средство в медицине.

Из-за слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил все галогены летучи. И если для фтора, хлора и брома это очевидно из-за их агрегатных состояний, то веществ, подобных иоду, которые способны в определенных условиях переходить из твердого состояния, минуя жидкое, в газообразное (при нагревании под давлением 1 атм ) и конденсироваться из газообразного в твердое состояние при охлаждении, известно мало. Такое явление получило название *сублимация*, или *возгонка*. Если же для экспериментов необходимо расплавить иод, то используют посуду с очень узким отверстием или проводят опыт в неплотно закрытой посуде.

Простые вещества галогены довольно плохо растворимы в воде, поскольку их молекулы неполярны, а вода – полярный растворитель. Гораздо лучше они растворимы в неполярных органических растворителях, например в бензоле, четыреххлористом углероде и т.п.

Это свойство широко используют для экстракции галогенов в органический растворитель. Если встряхивать хлорную, бромную или иодную воду с неполярным органическим растворителем, не смешивающимся с водой, то водный слой обесцвечивается, а органический слой приобретает окраску, характерную для паров галогена.

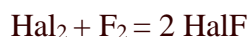
**Химические свойства.** Фтор  $F_2$  – самый активный галоген. Он взаимодействует со многими металлами без нагревания с выделением большого количества энергии:



Без нагревания фтор реагирует и со многими неметаллами ( $H_2$ , S, C, Si, P):

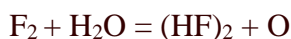


Фтор интенсивно реагирует с другими галогенами:



где  $Hal = Cl, Br, I$ , причем в соединениях  $HalF$  степени окисления хлора, брома и иода равны +1.

Фтор активно взаимодействует с водой с выделением атомарного кислорода, который затем превращается в молекулы  $O_2$ :

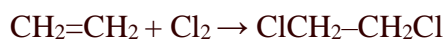


При облучении фтор способен реагировать даже с инертными (благородными) газами:

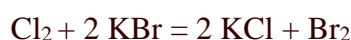


Хлор  $Cl_2$  – второй по активности галоген, в его атмосфере сгорают почти все металлы. Например, металлический натрий горит с образованием  $NaCl$ , с выделением тепла и света взаимодействуют с хлором сурьма и фосфор, образуя при этом высшие хлориды  $SbCl_5$  и  $PCl_5$ .

Хлор вступает в реакции со многими сложными веществами, например с углеводородами, давая продукты замещения или присоединения:



При нагревании хлор вытесняет бром или иод из их соединений с водородом или металлами:



Рассмотрим более детально процесс взаимодействия хлора с водой. Помимо физического растворения, которое происходит в незначительной степени, хлор способен химически реагировать с водой:

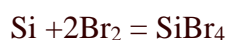


Образующаяся равновесная смесь представляет собой *хлорную воду*. В результате этой обратимой окислительно-восстановительной реакции степень окисления хлора изменилась от 0 до  $-1$  (в соляной кислоте  $\text{HCl}$ ) и  $+1$  (в хлорноватистой кислоте  $\text{HClO}$ ). Такие реакции называют реакциями *самоокисления-самовосстановления*, или *диспропорционирования*.

Чтобы сделать эту реакцию необратимой, необходимо нейтрализовать получающиеся кислоты щелочью, при этом состав продуктов реакции зависит от температуры проведения процесса:



*Бром*  $\text{Br}_2$  и *иод*  $\text{I}_2$  также активны в реакциях с металлами и неметаллами:



Реакции брома и иода с водородом обратимы, поэтому не используются для практического получения  $\text{HI}$  и  $\text{HBr}$ .

Как и хлор, бром и иод диспропорционируют в воде и растворах щелочей, но если для хлора диспропорционирование на  $\text{Cl}^{-1}$  и  $\text{Cl}^{+5}$  происходит при нагревании, то для брома и иода эти реакции идут при комнатной температуре:

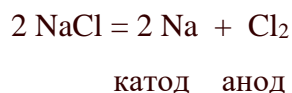


Необычным свойством иода является его способность образовывать с иодидом калия растворимый бурый комплекс  $\text{KI}_3$ . Это используют для повышения растворимости иода в воде: в результате реакции комплексообразования иод выводится из раствора, что способствует растворению новых его порций.

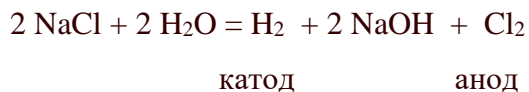
### 1.3. Получение галогенов

**Промышленное получение.** Из-за большого сродства галогенов к электрону для получения фтора и хлора из их солей в промышленности используют электрохимические процессы. Фтор получают (в том числе и в лаборатории) исключительно электролизом расплавов фторидов металлов. Хлор получают электролизом как расплавов, так и растворов хлоридов. Для получения брома и иода широко используют химические приемы.

При электролизе расплава хлорида натрия на катоде выделяется металлический натрий, а на аноде – газообразный хлор:

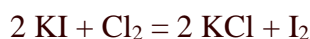


Гораздо чаще используют электролиз водного раствора NaCl, так как при этом одновременно с хлором получают водород и гидроксид натрия:

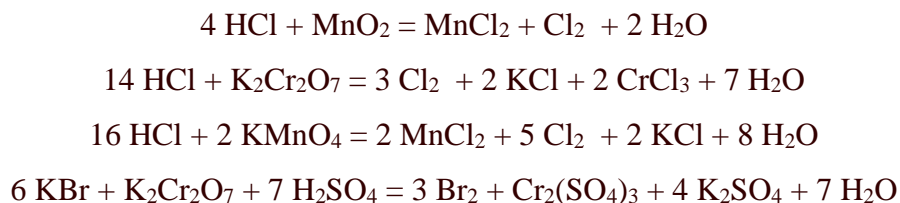


Для предотвращения взаимодействия хлора с раствором гидроксида натрия катодное и анодное пространства разделяют диафрагмой из асбеста.

Бром и иод в лаборатории и промышленности получают вытеснением газообразным хлором из соответствующих галогенидов:



**Лабораторные способы получения.** Хлор, бром и иод получают действием различных окислителей на соляную кислоту или галогениды, например:



Получаемый жидкий бром собирают под слоем воды, предварительно охлажденной снегом или охлаждающей смесью.

#### 1.4. Галогеноводороды и галогениды

**ГАЛОГЕНОВОДОРОДЫ** HHal – соединения с полярной ковалентной связью, полярность которой уменьшается в ряду HF > HCl > HBr > HI из-за уменьшения электроотрицательности галогена. Длина связи H–Hal увеличивается в данном ряду из-за увеличения размеров атома галогена, поэтому сила кислот HHal возрастает при переходе от фтора к иоду.

**Физические свойства.** Все галогеноводороды при обычных условиях являются газами; в отличие от галогенов они хорошо растворимы в воде. Так, при комнатной температуре в 1 объеме воды можно растворить около 400 объемов HCl, 530 объемов HBr и 400 объемов HI.

**Галогеноводородные кислоты.** Растворы галогеноводородов в воде представляют собой кислоты, которые почти полностью диссоциированы и относятся к числу сильных неорганических кислот (кроме HF). Фтороводородная (плавиковая) кислота является

слабой из-за наличия большого количества водородных связей. Аномально высокие температуры плавления и кипения фтороводорода также обусловлены изменением его структуры за счет водородных связей (табл. 1.2).

При работе с растворами плавиковой кислоты необходимо помнить, что для этих целей не подходит стеклянная посуда, поскольку оксид кремния, входящий в состав стекла, растворяется в этой кислоте:

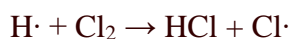
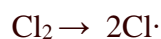


Этот процесс получил название травление стекла. Для работы с фтороводородной кислотой используют посуду из полиэтилена или тефлона.

**Таблица 1.2. Свойства галогеноводородов**

Галогено- водород	Температура плавления, ° С	Температура кипения, ° С	Энергия связи, кДж/моль	Константа диссоциации кислоты
HF	-80	20	562	$6,7 \times 10^{-4}$
HCl	-115	-85	431	$10^7$
HBr	-89	-67	366	$10^9$
HI	-51	-35	299	$1,6 \times 10^{11}$

**Получение.** В промышленности галогеноводороды получают синтезом из простых веществ. В отличие от фтора, который реагирует с водородом при комнатной температуре в темноте, хлор взаимодействует с водородом очень необычно. При комнатной температуре без освещения реакция практически не идет, а при нагревании или освещении (например, на прямом солнечном свете) протекает со взрывом по *цепному механизму*. На начальной стадии под действием фотонов ( $h\nu$ ) молекулы  $\text{Cl}_2$  диссоциируют на атомы, при этом происходит зарождение цепи последовательных реакций, в каждой из которых появляется частица, инициирующая начало последующей стадии:



В открытие механизма цепных реакций большой вклад внес лауреат Нобелевской премии по химии (1956 г.) Н. Н. Семенов.

В лаборатории фтороводород и хлороводород получают действием концентрированной серной кислоты на твердые галогениды:





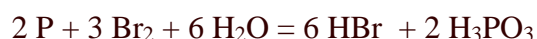
Бромоводород и иодоводород не удается получить подобным образом, поскольку они окисляются серной кислотой до простых веществ:



Для их получения используют фосфорную кислоту:



или осуществляют гидролиз галогенидов фосфора, образующихся при взаимодействии красного фосфора с бромом и иодом :



**Качественная реакция** на галогеноводородные кислоты и галогениды – взаимодействие с нитратом серебра:



При этом AgCl выпадает в виде осадка *белого* цвета, AgBr – *желтовато-белого*, AgI – *ярко-желтого*. Фторид серебра растворим в воде.

Необходимо отметить важную особенность *галогенидов серебра* – все они на свету разлагаются, образуя серебро и свободный галоген. На таком разложении бромида серебра основан процесс черно-белой фотографии.

Нерастворимые в воде галогениды серебра можно растворить в водном растворе тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  благодаря образованию растворимого комплексного соединения серебра:



Этот процесс происходит на стадии закрепления (фиксирования) фотографий.

### 1.5. Кислородсодержащие соединения галогенов

Все галогены, кроме фтора, проявляют в кислородных соединениях положительные степени окисления от +1 до +7. Фтор во всех известных кислородных соединениях проявляет только степень окисления –1.

*Фторид кислорода*  $\text{OF}_2$  представляет собой бесцветный плохо растворимый в воде газ,  $t_{\text{пл}} = -101 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = -34 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для получения  $\text{OF}_2$  проводят реакцию газообразного фтора с 1%-ным раствором щелочи:



Кроме соединения состава  $\text{OF}_2$ , известны структурный аналог пероксида водорода *дифторид кислорода*  $\text{O}_2\text{F}_2$ , представляющий собой желто-оранжевое крайне неустойчивое

взрывчатое твердое вещество,  $O_3F_2$  – вязкая темно-красная взрывчатая жидкость,  $O_4F_2$  – красно-коричневое твердое вещество.

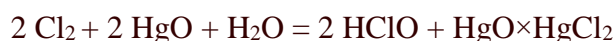
В отличие от других галогенов, фтор не образует кислородных кислот типа  $HnFO_n$  ( $n = 1-4$ ) и соответствующих им солей и ангидридов. Такие соединения наиболее характерны для хлора (табл. 1.3).

В обычных условиях в ряду кислот  $HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$  окислительная активность уменьшается из-за возрастания устойчивости кислот. В темноте и при более низкой температуре окислительная способность кислот возрастает от  $HClO$  к  $HClO_4$ .

**Таблица 1.3. Кислородные кислоты хлора**

Формула кислоты	Степень окисления хлора	Название кислоты	Название аниона	Сила кислоты ( $K_a$ )
$HClO$	+1	Хлорноватистая	Гипохлорит	Очень слабая ( $2,8 \times 10^{-8}$ )
$HClO_2$	+3	Хлористая	Хлорит	Слабая ( $1,1 \times 10^{-2}$ )
$HClO_3$	+5	Хлорноватая	Хлорат	Сильная ( $\sim 10$ )
$HClO_4$	+7	Хлорная	Перхлорат	Очень сильная ( $10^{10}$ )

**Соединения галогенов в степени окисления +1.** Все кислородные кислоты  $HnFO$  известны только в растворах, в индивидуальном состоянии они не получены. Основной способ получения хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой кислот заключается во взаимодействии галогенов с водой на холоду. Для получения  $HClO$  иногда используют реакцию:



*Хлорноватистая кислота*  $HClO$  — очень сильный окислитель, особенно на свету, за счет выделения атомарного кислорода:





Из солей кислот состава  $\text{HNaO}$  наибольшее значение имеет *хлорная (белильная) известь*. Ее получают действием хлора на гидроксид кальция:



Если формально просуммировать состав полученных солей, то его можно выразить формулой  $\text{CaOCl}_2$ , определяющей смешанную соль – хлорид-гипохлорит кальция.

В кислотной среде хлорная известь образует две кислоты:



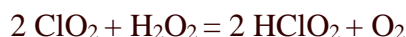
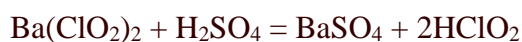
Если концентрация образующихся кислот превышает равновесную, то выделяется хлор.

Кислоты  $\text{HNaO}$  склонны к реакциям диспропорционирования:



Для производных хлора характерны обе приведенные выше реакции; диспропорционирование на  $\text{HNa}$  и  $\text{HNaO}_3$  наблюдается для производных всех галогенов, но при разных температурах.

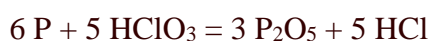
**Соединения галогенов в степени окисления +3.** Эта степень окисления устойчива только для хлора. *Хлористую кислоту*  $\text{HClO}_2$  получают по реакции обмена между хлоритом бария и разбавленной серной кислотой или действуя на  $\text{ClO}_2$  пероксидом водорода:



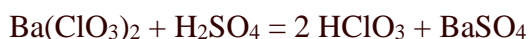
При хранении хлористая кислота разрушается:



**Соединения галогенов в степени окисления +5.** Эта степень окисления характерна для всех галогенов, исключая фтор. Соединения состава  $\text{HNaO}_3$  и  $\text{MNaO}_3$  являются сильными окислителями, восстанавливаясь до  $\text{Hal}^-$ :



Их окислительные свойства сильнее выражены в кислотной среде, чем в щелочной. *Хлорноватая кислота*  $\text{HClO}_3$  устойчива только в водном растворе. Получают ее взаимодействием хлората бария с серной кислотой:



Наиболее известный хлорат — *бертолетова соль*  $\text{KClO}_3$ . Бертолетову соль можно получать по реакции диспропорционирования хлора в горячей щелочи:



Гораздо больший выход продукта достигается при электролитическом окислении хлорида калия.

Хлорат калия представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Это сильный окислитель. Например, при поджигании смеси твердой бертолетовой соли с сахаром происходит интенсивное выделение теплоты, света и газообразных продуктов:



Смесь  $\text{KClO}_3$  с сахаром, пропитанная серной кислотой, воспламеняется уже при обычной температуре без поджигания.

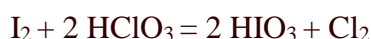
Для бертолетовой соли при нагревании характерны реакции диспропорционирования и разложения:



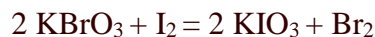
Кроме того, хлорат калия может участвовать в так называемых реакциях сопропорционирования, протекающих в противоположных условиях. При повышении температуры и подкислении раствора бертолетовой соли соляной кислотой выделяется газообразный хлор:



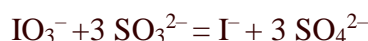
Кислородные соединения брома и иода в степени окисления +5 похожи по своим свойствам на соединения хлора. Для получения *иодноватой кислоты*  $\text{HIO}_3$  кроме реакции диспропорционирования иода в растворах щелочей используют окисление твердого иода дымящей (96%-ной) азотной кислотой, хлором и хлорноватой кислотой:



Среди соединений галогенов в степени окисления +5 наибольшей окислительной активностью обладают производные брома, поэтому хлор и иод вытесняют бром из броматов:



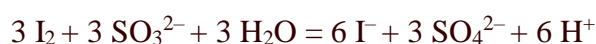
Интересным свойством соединений, содержащих иодат- и бромат-ионы, является их способность участвовать в колебательных реакциях. Если смешать бесцветные растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NaIO}_3$  в присутствии крахмала, то происходят следующие процессы:



Выделившийся иодид-ион сопропорционирует с исходным иодат-ионом с образованием иода, который в присутствии крахмала образует комплекс, окрашенный в синий цвет:



Образовавшийся иод восстанавливается сульфит-ионом до иодида:



что приводит к исчезновению синей окраски. В результате описанных процессов происходит периодическое изменение окраски от бесцветной до синей и наоборот. Аналогичные процессы были описаны Б.П. Жаботинским в 1959 г. при изучении взаимодействия  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  и малоновой кислоты  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$  в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Соединения галогенов в степени окисления +7.** Среди производных галогенов в высшей степени окисления самыми устойчивыми являются соответствующие производные хлора и иода .

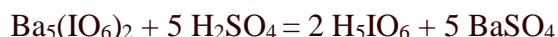
*Хлорную кислоту*  $\text{HClO}_4$  получают при помощи реакций обмена:



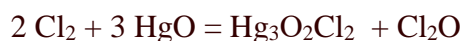
Концентрированная хлорная кислота представляет собой бесцветную очень подвижную взрывоопасную жидкость,  $t_{\text{пл}} = -101^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 25^\circ\text{C}$ . Это одна из наиболее сильных кислот и сильный окислитель. При нагревании хлорная кислота и перхлораты разлагаются:



*Иодная кислота* обычно имеет состав  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , так как очень устойчив гидрат  $\times 2\text{H}_2\text{O}$ . Ее соли периодаты – сильные окислители, но реагируют с восстановителями мягко, без взрыва. Получают иодную кислоту следующим образом:



**Оксиды хлора.** *Оксид хлора(I)*  $\text{Cl}_2\text{O}$  – при комнатной температуре желтовато-коричневый газ, при нагревании легко взрывается с выделением хлора,  $t_{\text{пл}} = -116^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 2^\circ\text{C}$ . Получают его взаимодействием хлора с оксидом ртути:



Этот оксид – ангидрид хлорноватистой кислоты, он взаимодействует с водой и растворами щелочей:



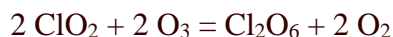
*Оксид хлора(IV)*  $\text{ClO}_2$  – бурый газ с резким запахом,  $t_{\text{пл}} = -59^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 11^\circ\text{C}$ . Это очень взрывчатое вещество, поэтому его не транспортируют, а производят на месте, действуя на хлораты восстановителями:



На свету в присутствии воды и щелочей  $\text{ClO}_2$  диспропорционирует :



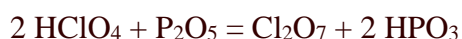
*Оксид хлора(VI) Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>* — красная маслообразная жидкость,  $t_{\text{пл}} = 3,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 203 \text{ }^\circ\text{C}$ .  
Образуется при облучении ClO<sub>2</sub> ультрафиолетовыми лучами или при действии на ClO<sub>2</sub> озоном:



Оксид Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> при температуре плавления (3,5 °C) разрушается с образованием ClO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>.  
В реакциях с водой и щелочами диспропорционирует:

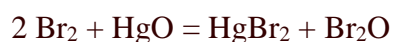


*Оксид хлора(VII) Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* – наиболее устойчивый из всех оксидов хлора, но и он способен взрываться при нагревании. Это бесцветная маслянистая жидкость ( $t_{\text{пл}} = -90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 83 \text{ }^\circ\text{C}$ ), образующаяся при обезвоживании хлорной кислоты оксидом фосфора(V):



При нагревании Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> разлагается с выделением хлора и кислорода.

**Оксиды брома и иода.** *Оксид брома(I) Br<sub>2</sub>O* – красно-коричневая жидкость, получающаяся при взаимодействии брома с оксидом ртути:



*Оксид брома(IV) BrO<sub>2</sub>* – твердое вещество цвета яичного желтка. Выше –3 °C он разлагается на простые вещества. Оксид получают окислением брома кислородом в тлеющем разряде:



*Оксид иода (V) I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* является наиболее изученным оксидом иода. Это белый устойчивый до 300 °C кристаллический порошок, получаемый обезвоживанием иодноватой кислоты при 200 °C :



Выше 300 °C это вещество разлагается на иод и кислород.

## 1.6. Применение галогенов и их соединений

Фтор используют для получения полимерного материала тефлона, устойчивого к воздействию химических реагентов, для приготовления охлаждающих жидкостей – фреонов. Жидкий фтор – один из самых эффективных окислителей в ракетном топливе и химических реакциях. Фтор используется при получении различных фторидов, применяемых, например, в зубных пастах.

Хлор и его соединения применяют в производстве соляной кислоты, брома, хлорной извести, гипохлоритов, хлоратов. Продукты, содержащие хлор, используют для очистки воды, отбеливания тканей, древесины, целлюлозы, хлорирования органических веществ. На

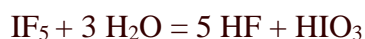
основе хлорорганических соединений изготавливают различные пластмассы, синтетические волокна, растворители.

Бром и иод, а также их соединения, применяют в медицине и фотографии.

В последнее время на основе иода был создан фотодиссоционный лазер. Еще более мощные, так называемые химические лазеры, созданы на базе газовой смеси водорода со фтором.

### 1.7. Межгалогенные соединения.

Не только фтор, но и другие галогены способны взаимодействовать друг с другом с образованием *интергалогенидов* – соединений с общей формулы  $\text{HalHal}^*_n$  (где  $\text{Hal}^*$  – более электроотрицательный галоген, а  $n = 1, 3, 5, 7$ ). Их получают взаимодействием простых веществ, изменяя соотношение реагентов и условия синтеза. Они неустойчивы, полностью разлагаются водой:



Многие межгалогенные соединения имеют характерную окраску:

$\text{ClF}_3$  – бесцветный газ,  $\text{BrF}_3$  – светло-желтая жидкость,  $\text{ICl}$  – рубиновые иглы ( $\alpha$ -форма) и красно-коричневые пластинки ( $\beta$ -форма);  $\text{ICl}_3$  – оранжевые кристаллы с резким запахом,  $\text{IF}_7$  – бесцветный газ,  $\text{IBr}$  – черно-коричневые кристаллы с запахом брома.

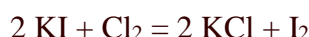
### Задача № 1

С помощью каких реакций раствор иодида калия можно отличить от раствора хлорида натрия?

#### Решение

1) Реакция с нитратом серебра. При действии этого раствора на раствор хлорида натрия образуется белый осадок хлорида серебра, а при действии на раствор иодида калия – ярко-желтый осадок иодида серебра.

2) Иодид калия, в отличие от хлорида натрия, - сильный восстановитель. Если через два раствора пропускать, например, хлор, то иодид калия реагирует с хлором с выделением иода:



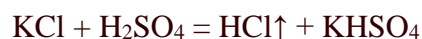
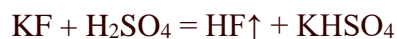
Хлорид натрия не реагирует. Можно использовать и другие подходящие окислители.

### Задача № 2

Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при действии концентрированной серной кислоты на все твердые галогениды калия. Какие из этих реакций будут протекать также в водном растворе?

#### Решение

При действии концентрированной серной кислоты на фторид и хлорид калия при нагревании выделяются соответствующие гидрогалогениды:

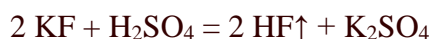


Это – лабораторный способ получения хлороводорода и фтороводорода.

Бромид-ион и иодид-ион легко окисляются серной кислотой до свободных галогенов. При этом бромид-ион восстанавливает серную кислоту до  $\text{SO}_2$ , а иодид-ион (более сильный восстановитель) – до  $\text{H}_2\text{S}$ .



В водном растворе серная кислота является гораздо менее сильным окислителем, поэтому не окисляет бромид- и иодид-ион. Кроме того, серная кислота слабее галогеноводородных кислот, кроме плавиковой. Поэтому из соли она вытесняет только HF.



Таким образом, в растворе серная кислота реагирует только с фторидом калия, причем уравнение реакции отличается от уравнения реакции концентрированной серной кислоты с твердым фторидом калия.

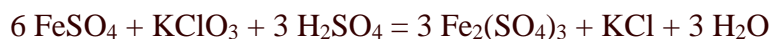
### Задача № 3

Составьте уравнения следующих реакций:



### Решение

Хлорат калия – сильный окислитель, он окисляет  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , превращаясь при этом в хлорид-ион. В серной кислоте железо(III) будет существовать как сульфат железа, в щелочи – как гидроксид железа.

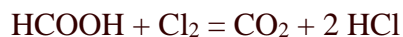


### Задача № 4

Через 75 г горячего 10%-ного раствора муравьиной кислоты пропускают газообразный хлор до тех пор, пока массовые доли кислот, присутствующих в растворе, не станут одинаковыми. Определите молярные концентрации кислот в полученном растворе.

### Решение

При пропускании хлора через горячий раствор муравьиной кислоты происходит окисление последней согласно уравнению:



По условию, реакция протекает не до конца, в растворе остаются две кислоты – соляная и муравьиная. Пусть в реакцию вступило  $x$  моль муравьиной кислоты. Тогда образовалось  $2x$  моль соляной кислоты. В растворе было  $0,1 \times 75 = 7,5$  г муравьиной кислоты. После завершения реакции в растворе будет  $(7,5 - 46x)$  г муравьиной кислоты и  $36,5 \times 2x$  г HCl. Массы двух кислот, согласно условию, равны. То есть  $7,5 - 46x = 73x$ . Значит,  $119x = 7,5$ . Отсюда  $x = 0,063$ . То есть в растворе будет  $(7,5 - 46 \times 0,063) = 4,6$  г HCOOH, что соответствует 0,1 моль, и 4,6 г HCl, что соответствует 0,126 моль. Количество воды в растворе равно  $75 \times 0,9 = 67,5$  г (или 67,5 мл). Значит, концентрация муравьиной кислоты равна  $(0,1/0,0675) = 1,48$  моль/л, а соляной кислоты:  $(0,126/0,0675) = 1,87$  моль/л.

## Задачи для самостоятельного решения

### Уровень 1

#### Задача № 1

Простое газообразное вещество **A** желто-зеленого цвета с резким запахом реагирует с серебристо-белым металлом **B**, плотность которого меньше плотности воды. В результате реакции образуется вещество **C**, окрашивающее пламя горелки в фиолетовый цвет. При действии на твердое вещество **C** концентрированной серной кислоты выделяется бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Напишите формулы веществ **A**, **B**, **C**. Напишите уравнения всех реакций.

#### Задача № 2

Бесцветный газ **A** с резким запахом хорошо растворяется в воде. При действии цинка на водный раствор этого газа выделяется горючий газ **B**, который при пропускании над нагретым твердым веществом **C** черного цвета превращает его в простое вещество красного цвета. Напишите формулы веществ **A**, **B**, **C** и уравнения всех реакций.

#### Задача № 3

В трех пробирках без этикеток находятся водные растворы:

- а) бромата натрия, иодноватой кислоты и фторида натрия;
- б) иодида натрия, иодата натрия и фторида натрия;
- в) бромида калия, бромата калия и хлорной кислоты
- д) гипохлорита натрия, бромида натрия и иодной кислоты

Предложите химический способ определения содержимого каждой пробирки. Напишите последовательно уравнения всех предложенных Вами реакций, укажите условия их проведения. Укажите, на основании каких характеристических свойств Вы распознали каждое вещество.

#### Задача № 4

При пропускании хлора через раствор сильной кислоты **A** выделяется простое вещество **B**, и раствор приобретает темную окраску. При дальнейшем пропускании хлора **B** превращается в кислоту **C**, и раствор обесцвечивается. Назовите вещества **A**, **B** и **C**. Напишите уравнения реакций.

#### Задача № 5

Через раствор иодида калия в течение продолжительного времени пропускали струю хлора, а затем испытали раствор на присутствие свободного иода крахмалом, однако типичного посинения не обнаружили. Объясните этот результат.



### Задача № 6

Предложите способ получения и выделения  $ICl_3$ , используя в качестве единственных источников иода и хлора кристаллические иодид и перхлорат калия, соответственно. Напишите уравнения всех предложенных Вами реакций и укажите условия их проведения

### Задача № 7

Газ **A** под действием концентрированной серной кислоты превращается в простое вещество **B**, которое реагирует с сероводородной кислотой с образованием простого вещества **C** и раствора исходного вещества **A**. Назовите вещества **A**, **B** и **C**. Напишите уравнения реакций.

### Задача № 8

При пропускании смеси хлороводорода и бромоводорода в воду был получен раствор, в котором массовая доля соляной кислоты оказалась в 2 раза больше массовой доли бромистоводородной кислоты. Каково было объемное содержание газов в исходной смеси?

### Задача № 9

Какой объем хлора (при н.у.) можно получить из  $1\text{ м}^3$  раствора плотностью  $1,23\text{ г/мл}$ , содержащего  $20,7\%$  хлорида натрия и  $4,3\%$  хлорида магния? Предложите способ получения.

## Уровень 2

### Задача № 1

После нагревания  $22,12\text{ г}$  перманганата калия образовалось  $21,16\text{ г}$  твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (при н.у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь  $36,5\%$ -ной соляной кислоты (плотность  $1,18\text{ г/мл}$ )? Какой объем кислоты при этом расходуется?

### Задача № 2

К раствору смеси бромида калия и иодида калия добавили бромную воду. Масса остатка, полученного после упаривания раствора и прокаливания остатка, на  $x\text{ г}$  меньше массы исходной смеси солей. Полученный остаток вновь растворили в воде, после чего через раствор пропустили хлор. Раствор упарили, остаток прокалили. Масса полученного остатка на  $x\text{ г}$  меньше массы остатка, полученного в первом опыте. Определите массовые доли солей в исходной смеси.

### Задача № 3

Долгое время утверждалось, что кислородсодержащие кислоты фтора существовать не могут. Однако это утверждение было сильно поколеблено после успешного синтеза

фторноватистой кислоты в 1971 году. Штудер и Аппельман (США) получили миллиграммовые количества фторноватистой кислоты, пропуская фтор над мелко измельченным людом при температуре ниже 0 °С.

1) Напишите структурную формулу фторноватистой кислоты и укажите степени окисления элементов. Напишите уравнение реакции получения кислоты по способу Штудера и Аппельмана.

2) Почему фторноватистая кислота неустойчива? Предскажите возможный путь ее распада.

3) Фторноватистая кислота мгновенно разрушается теплой водой. Получающийся при этом раствор может проявлять как окислительные (по отношению к иодиду натрия), так и восстановительные (по отношению к перманганату калия) свойства. Какие продукты образуются при гидролизе фторноватистой кислоты? Напишите уравнения всех реакций.

#### Задача № 4

После нагревания 22,12 г перманганата калия образовалось 21,16 г твердой смеси. Какой максимальный объем хлора (при н.у.) можно получить при действии на образовавшуюся смесь 36,5%-ной соляной кислоты (плотность 1,18 г/мл)? Какой объем кислоты при этом расходуется?

#### Задача № 5

К подкисленному раствору, содержащему 0,543 г некоторой соли, в состав которой входят натрий, хлор и кислород, добавили раствор иодида калия до прекращения выделения иода. Масса образовавшегося иода равна 3,05 г. Установите формулу соли. На сколько процентов уменьшится масса твердого вещества при полном термическом разложении исходной соли?

#### Задача № 6

Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующим превращениям:



#### Задача № 7

При обработке 41,6 г смеси кристаллических фторида калия и хлорида калия избытком концентрированной серной кислоты образовалось 14,42 л газа (при 20 °С и 101,3 кПа). Определите массовые доли веществ в смеси.

#### Задача № 8

При нагревании бертолетовой соли в отсутствие катализатора ее распад идет одновременно по двум направлениям: а) с образованием кислорода, б) с образованием перхлората калия. Рассчитайте, сколько бертолетовой соли разложилось по каждому направлению (в %), если при полном разложении 73,5 г бертолетовой соли было получено 33,5 хлорида калия.

### Уровень 3

#### Задача № 1

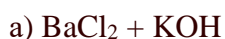
Вещество **Z** представляет собой мелко-кристаллический порошок с металлическим блеском. Первую часть вещества растворили в избытке концентрированной азотной кислоты при нагревании и упарили раствор до удаления следов  $\text{HNO}_3$ . Вторую половину растворили при нагревании в избытке раствора едкого натра. Получившиеся в обоих случаях растворы вызывают посинение подкисленного раствора иодида калия с крахмалом.

К каждому из растворов добавили избыток подкисленного раствора иодида калия с крахмалом и оттитровали 1 М раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски. Для первого раствора потребовалось 66 мл тиосульфата, для второго 11 мл.

Определите состав вещества **Z** и напишите уравнения упомянутых реакций.

#### Задача № 2

Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны все продукты реакции без коэффициентов):



Напишите полные уравнения реакций.

#### Задача № 3

Смесь водорода и хлора объемом 4,8 л поместили в закрытый кварцевый сосуд и облучали рассеянным светом. Через некоторое время облучение прекратили, а полученную газовую смесь подвергли анализу. Оказалось, что в ней содержится 30% хлороводорода (по объему), а содержание хлора снизилось до 20% от начального количества. Затем образовавшуюся смесь пропустили через 40 г 14%-ного горячего раствора гидроксида калия. Определите массовые доли веществ, содержащихся в полученном растворе.

#### Задача № 4

А.-Л. Лавуазье в своих «Мемуарах о кислотах» (1778 г.) писал: «Хотя еще не удалось ни синтезировать, ни разложить кислоту, которую извлекли из морской соли, нельзя, однако, сомневаться, что она, подобно всем другим, образована соединением подкисляемого

основания с кислородом. Мы назвали это неизвестное соединение (или радикал) muriевым от латинского слова *muria*, старинного названия морской соли».

В 1809-1811 гг. Гей-Люссак, Тенар и Дэви исследовали muriевую и оксимuriевую кислоты:

- а) оксимuriевую кислоту получали действием muriевой на пиролюзит ( $MnO_2$ );
- б) металлический натрий загорался в оксимuriевой кислоте с образованием поваренной соли;
- в) при пропускании тщательно осушенных muriевой и оксимuriевой кислот над раскаленным углем нельзя было заметить признаков их разложения;
- г) muriевую кислоту не удавалось получить, отнимая кислород от оксимuriевой, но она всегда получалась при реакции последней с водородом или соединениями, содержащими водород.

- 1) Определите состав muriевой и оксимuriевой кислот.
- 2) Напишите уравнения описанных реакций.
- 3) Предложите другие способы получения оксимuriевой кислоты из muriевой

#### Задача № 5

«Кислота сия безцветна, издает на воздухе густые белые пары, кипит при  $+15\text{ }^\circ\text{C}$ , а посему весьма опасно хранить ее в чистом виде. Ее сохраняют в платиновых или золотых сосудах, с плотно притертыми пробками. Она сильно разъедает стекло; имеет большое сродство к воде. Действие ее на тело ужасно. Если малейшая частица паров ее жидкости попадет на голую руку, то мгновенно и так сильно въедается, что едкая щелочь не в состоянии уничтожить ее действия, хотя и уменьшает его. На отравленном месте делаются тяжелые язвы, сопровождаемые лихорадочными припадками.

Водную ..... кислоту всего удобнее готовить в платиновых снарядах. За неимением таковых можно употреблять свинцовые снаряды. Вода сильно поглощает.....кислоту.

Приготовленная таким образом кислота для химического употребления обыкновенно еще негодна. Плавиковый шпат часто содержит кремнезем; в таком случае и кислота получается с содержанием кремнистаго основания. Чтобы ее очистить, прибавляют к ней.....» (Г.И.Гесс «Основания чистой химии», СПб, 1840, стр.127

- 1.« Кислота сия безцветна, издает на воздухе густые белые пары» - о каком химическом соединении идет речь в тексте? Напишите его формулу.
2. «Она сильно разъедает стекло; имеет большое сродство к воде». Напишите уравнение реакции со стеклом (считая, что формула стекла –  $CaO \cdot Na_2O \cdot 6SiO_2$ ).
3. «Водную ..... кислоту всего удобнее готовить в платиновых снарядах. За неимением таковых можно употреблять свинцовые снаряды.» Как называется водный

раствор кислоты? В каких «снарядах» можно хранить (и хранят сейчас) водный раствор этой кислоты (название материала)?

4. Напишите уравнение реакции получения кислоты из плавикового шпата

5. «...в таком случае и кислота получается с содержанием кремнистаго основания» В каком виде примеси «кремнистаго основания» присутствуют в растворе (формула)?

6. «Чтобы ее очистить, прибавляют к ней...». Что нужно прибавить?

### Задача № 6

Однажды молодой французский ученый, препаратор университета в г.Монпелье, направил письмо в Парижскую академию наук, в котором сообщил об открытии нового элемента, названного им *мурием*. Этот мурий был выделен из осадка, кристаллизующегося из маточника после отделения природной поваренной соли. Этот же элемент был выделен из золы некоторых морских водорослей. Академия признала факт открытия нового элемента, однако название его было изменено. Интересно, что за несколько лет до этих событий это новый элемент буквально «держал в руках» великий Юстус Либих, однако он так и не понял, с чем имел дело. Чуть позже Ю.Либих выразился по этому поводу: «Это не...открыл..., а...открыл для нас...!»

Массовая доля этого элемента в четырех бинарных соединениях составляет 83,3%, 96,4%, 88,6%, 71,4%. Плотность этих соединений, находящихся в газообразном состоянии, по водороду равна 96, 166, 135,5 и 112, соответственно.

1. Каково современное название элемента? Что оно означает?

2. Кто открыл этот элемент? Приведите полностью знаменитую фразу Ю.Либиха. За какое соединение принял Либих этот элемент?

3. Что за бинарные соединения упомянуты в задаче? Установите состав и пространственное строение их молекул.

### Задача № 7

Раствор, содержащий 7,22 г смеси дигидрата хлорида бария и хлорида натрия, подвергли электролизу до полного разложения солей. К образовавшемуся раствору добавили 26 мл 19,6%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,15 г/мл). На полную нейтрализацию полученного при этом раствора потребовалось 32 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 1,25 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлора (при н.у.), полученного при электролизе.

### Задача № 8

К раствору, содержащему 3,88 г смеси бромида калия и иодида натрия, добавили 78 мл 10%-ного раствора нитрата серебра (плотность 1,09 г/мл). Выпавший осадок

отфильтровали. Фильтрат может прореагировать с 13,3 мл соляной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Определите массовые доли солей в исходной смеси и объем хлороводорода (при н.у.), необходимый для приготовления израсходованной соляной кислоты.

