



# Галогены

Галогены (от греч. *ἅλως* — соль и *γένος* — рождение, происхождение



Группа → 17  
↓ Период VII(A)

2	9 Фтор <b>F</b> 18,998 $2s^2 2p^5$
3	17 Хлор <b>Cl</b> 35,452 $3s^2 3p^5$
4	35 Бром <b>Br</b> 79,904 $3d^{10} 4s^2 4p^5$
5	53 Йод <b>I</b> 126,905 $4d^{10} 5s^2 5p^5$
6	85 Астат <b>At</b> (210) $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
7	117 Унунсептий <b>Uus</b> (294) $5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^5$

**Фтор** — зеленовато-жёлтый газ, очень ядовит и реакционноспособен.

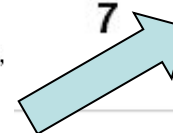
**Хлор** — зеленоватый газ. Тяжёлый, также очень ядовитый, имеет характерный неприятный запах (запах хлорки).

**Бром** — красно-бурая жидкость. Ядовита. Поражает обонятельный нерв. Очень летуч, поэтому содержится в запаянных ампулах.

**Иод** — фиолетово-чёрные кристаллы. Очень легко возгоняется (пары фиолетового цвета). Ядовит.

**Астат** — сине-чёрные кристаллы. Астат очень радиоактивен, поэтому о нём сравнительно мало известно. Период полураспада астата-211 равен 8,1 часов.

Полученный в Объединённом институте ядерных исследований в Дубне, Россия в 2009—2010 годах 117-й элемент, **унунсептий** Uus, также находится формально в группе галогенов, однако по химическим свойствам может существенно отличаться от них, как и астат.



# Галогены F, Cl, Br, I, At

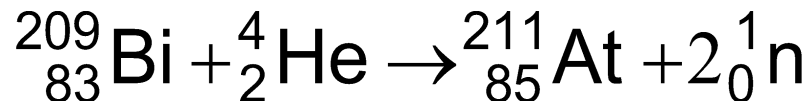
	Сродство к $e^-$ , кДж/моль	$\chi_p$	Атомный радиус, Å	Основные степени окисления
<b>F</b>	<b>334</b>	<b>3,98</b>	<b>0,64</b>	<b>-1, 0</b>
<b>Cl</b>	<b>355</b>	<b>3,16</b>	<b>0,99</b>	<b>-1, 0, +1, +3, +5, +7</b>
<b>Br</b>	<b>325</b>	<b>2,96</b>	<b>1,14</b>	<b>-1, 0, +1, +5, +7</b>
<b>I</b>	<b>300</b>	<b>2,66</b>	<b>1,33</b>	<b>-1, 0, +1, +5, +7</b>
<b>At</b>				<b>-1, 0, +1, +5</b>

# Распространенность в природе

- $F > Cl > Br > I \gg At$  ( $\tau_{1/2} (^{210}At) = 8,1$  часа);
- $CaF_2$  – плавиковый шпат (флюорит);
- $NaCl$  – галит,  $KCl \cdot NaCl$  – сильвинит,  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  – карналлит,  $NaBr$ ,  $NaI$  – месторождения и природные воды;
- $NaIO_3$  – в месторождениях нитратов щелочных металлов

# Открытие элементов

- $F_2$  – получен в 1886 г., Муассан (Франция)
- $Cl_2$  – открыт в 1774 г., Шееле (Швеция)
- $Br_2$  – открыт в 1825 г., Левиг (студент университета Хайдельберг, Германия) или в 1826 г. Ж. Балар (Франция)
- $I_2$  – открыт в 1811 г., Куртуа (Франция) – фабрикант производства мыла и соды; название дал Гей-Люссак в 1813 г.
- $At$  – открыт в 1940 г. Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре (США); название дали в 1947 г. после войны; получен в циклотроне по ядерной реакции при бомбардировке  $Bi$  мишени  $\alpha$ -частицами

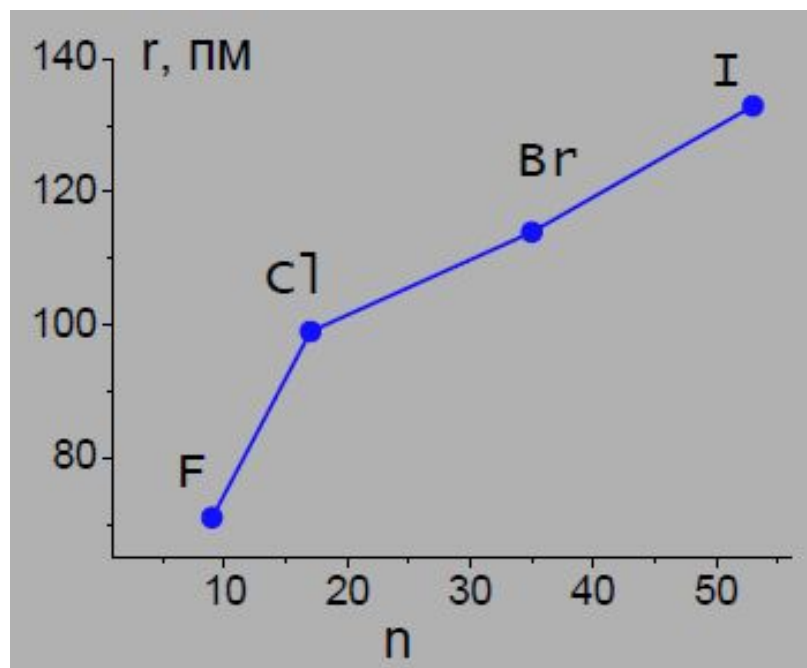
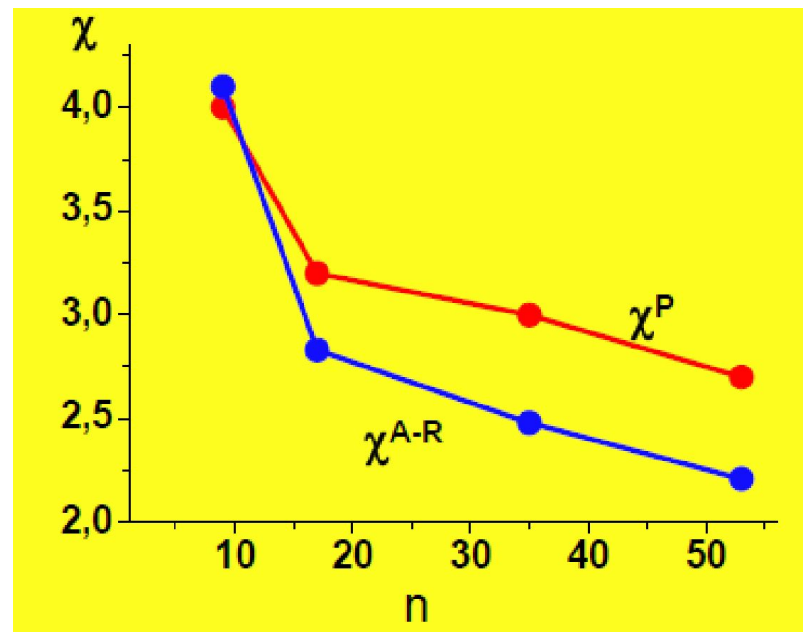
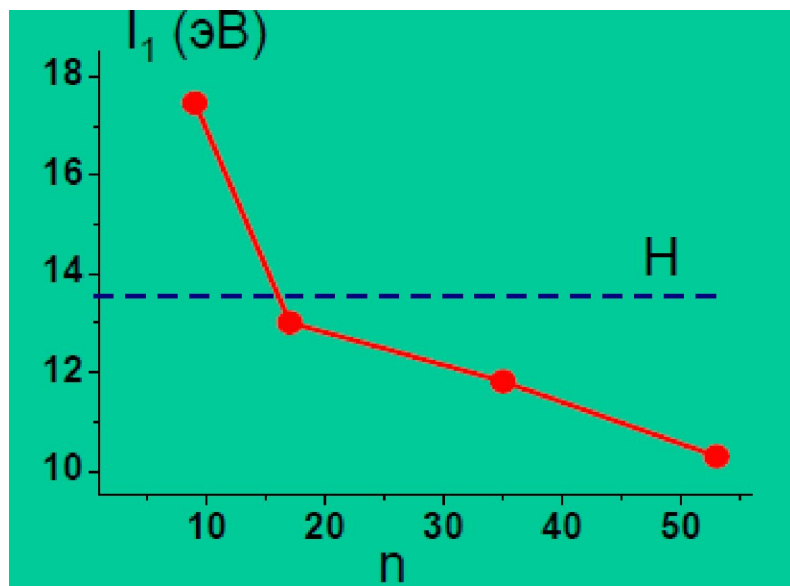


# Происхождение названий

- F – от греч. *φторос* – разрушение, гибель;
- Cl – от греч. *хлорос* – желто-зеленый;
- Br – от греч. *бромос* – зловонный;
- I – от греч. *иодес* – темно-синий;
- At – от греч. *астатос* – неустойчивый

## Свойства элементов

	F	Cl	Br	I
Ат. Номер	9	17	35	53
Эл. Конф.	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$
Радиус (пм)	71	99	114	133
$I_1$ (эВ)	17.46	13.01	11.82	10.30
$I_2$ (эВ)	34.71	23.85	21.47	19.11
$I_7$ (эВ)	184.2	113.8	103.5	90.2
$A_e$ (эВ)	3.5	3.6	3.5	3.3
$\chi^P$	4.0	3.2	3.0	2.7
$\chi^{AR}$	4.10	2.83	2.48	2.21
C.O.	-1,0	-1,0,1,3,(4),5,(6),7	-1,0,1,3,5,(7)	-1,0,(1),3,5,7





## Молекулярные галогены

	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
Т.кип. (°C)	-188.1	-34.0	59.5	192.8 (субл.)
Т.пл. (°C)	-219.6	-101.0	-7.2	–
Внешний вид при н.у.	бледно-желтый газ	желто-зеленый газ	бурая жидкость	черные кристаллы
$\Delta H^0$ дисс., кДж/моль	158.8	242.6	192.8	151.1
$E^0 (X_2/X^0)$ , В	2.869	1.358	1.065	0.535

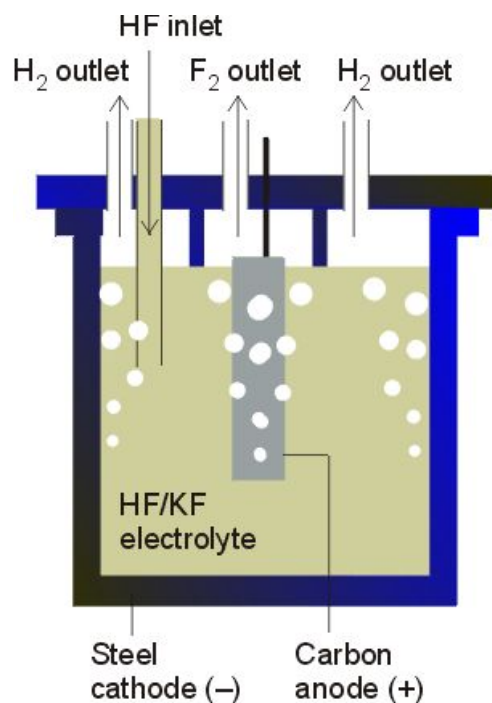
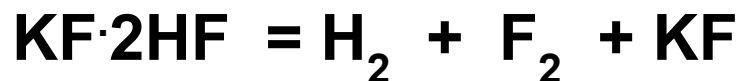
# Получение $F_2$



$(t_{кип} = 19,5 \text{ } ^\circ C)$



Электролиз расплава кислой соли:



Ni и сплав Ni + Mo (монель),  
политетрафторэтилен



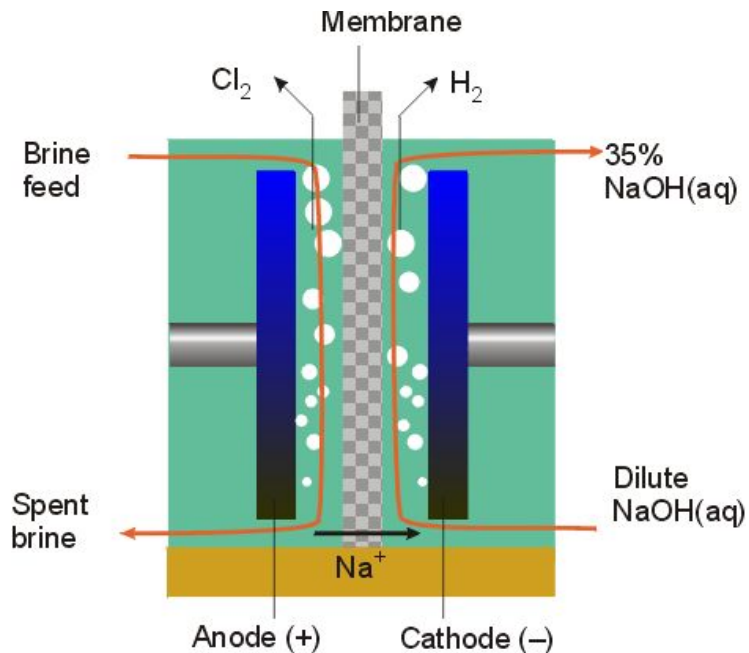
# Получение $\text{Cl}_2$

Электролиз расплава:  $\text{NaCl} = \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

Электролиз раствора:

анод:  $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$

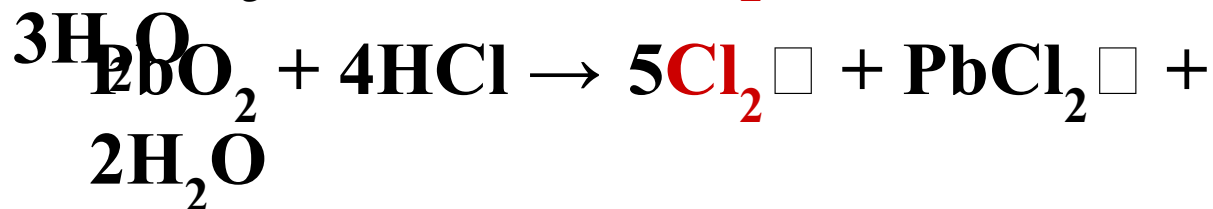
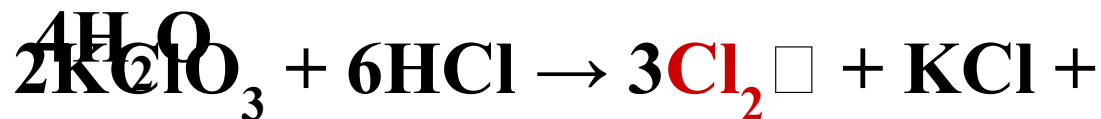
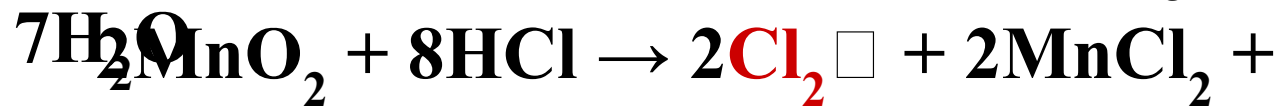
катод:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



Анод покрывают  $\text{RuO}_2$ ,  
чтобы не шло окисление воды

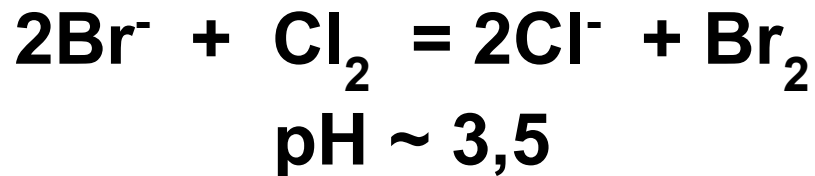
# Лабораторные способы получения Cl<sub>2</sub>

Взаимодействие конц. HCl с различными окислителями: KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (t°C), MnO<sub>2</sub> (t°C), KClO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>



# Получение Br<sub>2</sub>

- Промышленный – хлорирование рассолов, содержащих Br<sup>-</sup> (морская вода и вода некоторых озер):



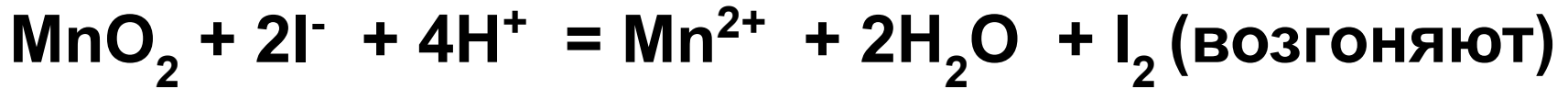
t кипения = 58,8 °С (отгоняют потоком воздуха)

- Лабораторный способ (редко):

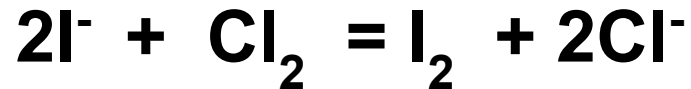


# Получение I<sub>2</sub>

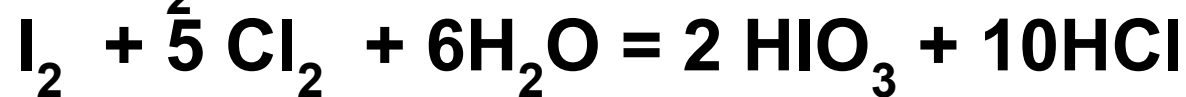
- Лабораторный способ (редко):



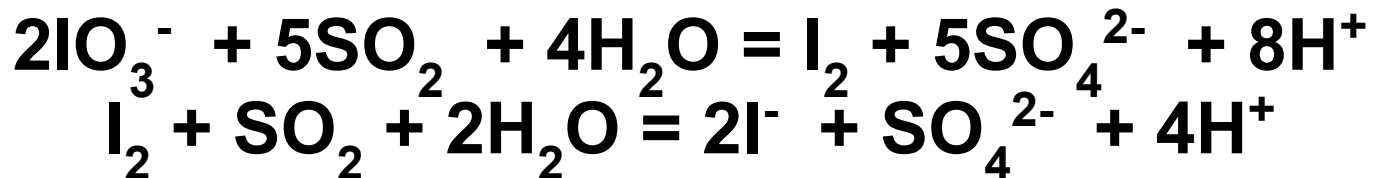
- Промышленный – хлорирование растворов, содержащих I<sup>-</sup>:



- Избыток Cl<sub>2</sub>:



- Иодаты осторожно восстанавливают:



# Применение галогенов

## Фтор

в ядерной промышленности ( $\text{UF}_6$ )  
в металлургии ( $\text{CaF}_2$ )  
в химическом синтезе ( $\text{HF}$ ,  $\text{BrF}_3$ )  
в холодильном деле ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , ...)

## Хлор

в органическом и полимерном синтезе (ПВХ, ...)  
в химической промышленности (галогениды)  
в очистке воды и как отбеливатель ( $\text{Cl}_2$ )

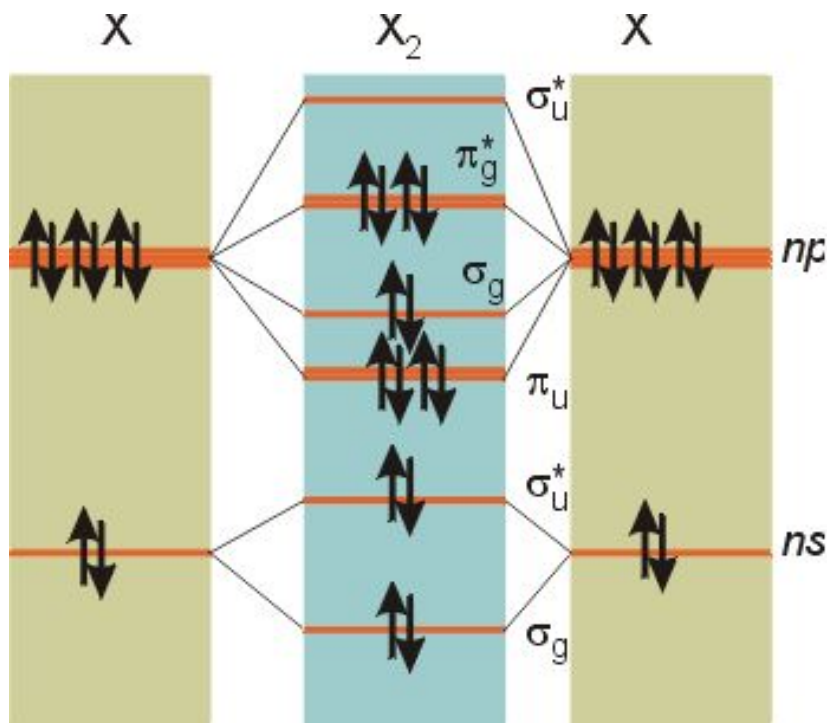
## Бром

в органическом синтезе ( $\text{Br}_2$ )  
в фотографии ( $\text{AgBr}$ )  
в фармацевтике

## Йод

в металлургии ( $\text{I}_2$ )  
для деревообработки ( $\text{KI}$ ,  $\text{KI}_3$ )  
в аналитике (иодометрия)  
в пищевых добавках ( $\text{NaI}$ )

# Свойства простых веществ $X_2$



Уменьшение разности между  
ВЗМО  $\rightarrow$  НСМО  
(НОМО  $\rightarrow$  ЛУМО)

Окраска:

$F_2$  – слабая окраска,  
желтоватая;

$Cl_2$  – желто-зеленый;

$Br_2$  – красно-коричневый;

$I_2$  – пурпурный



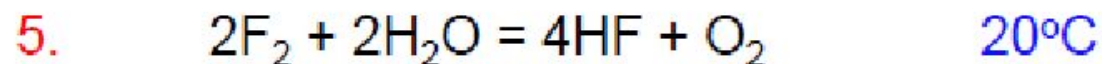
# Химические свойства галогенов

	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$
1. Окислители	— ослабление окислительных свойств —>			
2. Взаимодействие с водой	$H^+ + F^- + [O]$	8.2 г/л	35 г/л	0.15 г/л
3. Реакция с $H_2$	взрыв при 20K = HF	очень бурно = HCl	бурно = HBr	обратимо $\rightleftharpoons HI$
4. Взаимодействие с металлами	бурное	бурное	спокойное	не все реагируют
5. Взаимодействие с неметаллами	кроме He, Ne, Ar, $O_2$	кроме $N_2$ , C, $O_2$ , Ng	галогены халькогены P, As, $H_2$	только галогены P, As, $H_2$
6. Реакции с окислителями	—	$F_2$	$F_2$ , $Cl_2$	$HNO_3$ (б/в)

# Реакции галогенов

- $F_2 + Xe = XeF_2$  (+  $XeF_4$  +  $XeF_6$ )
- $5Cl_2 + 2Sb = 2SbCl_5$  горение  
 $2Cl_2 + Zr = ZrCl_4$  горение при 250 °С  
 $Cl_2 + Cu = CuCl_2$  (но не  $CuCl$ )  
 $Br_2$  (ж) +  $Hg$  (ж) =  $HgBr_2$  (тв)  
 $2I_2 + Sn = SnI_4$   $CCl_4/60^\circ C$
- $Br_2 + H_2 = 2HBr$  цепная реакция  
 $Br_2 \rightleftharpoons 2Br\cdot$  инициация  
 $Br\cdot + H_2 = HBr + H\cdot$   
 $H\cdot + Br_2 = HBr + Br\cdot$   
 $HBr + H\cdot = Br\cdot + H_2$  } развитие  
 $2Br\cdot = Br_2$   
 $2H\cdot = H_2$  } рекомбинация
- $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  обратимая реакция  
 $\Delta_f G^0_{298} = +1.8$  кДж/моль

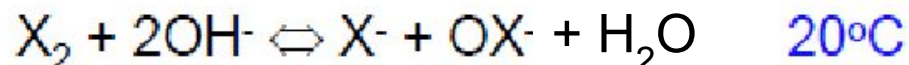
## Реакции галогенов



$$K = 4.2 \cdot 10^{-4} \quad \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 7.2 \cdot 10^{-9} \quad \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 2.0 \cdot 10^{-13} \quad \text{X} = \text{I}$$

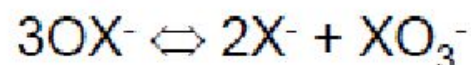


$$K = 7.5 \cdot 10^{15} \quad \text{X} = \text{Cl}$$

$$K = 2 \cdot 10^3 \quad \text{X} = \text{Br}$$

$$K = 30 \quad \text{X} = \text{I}$$

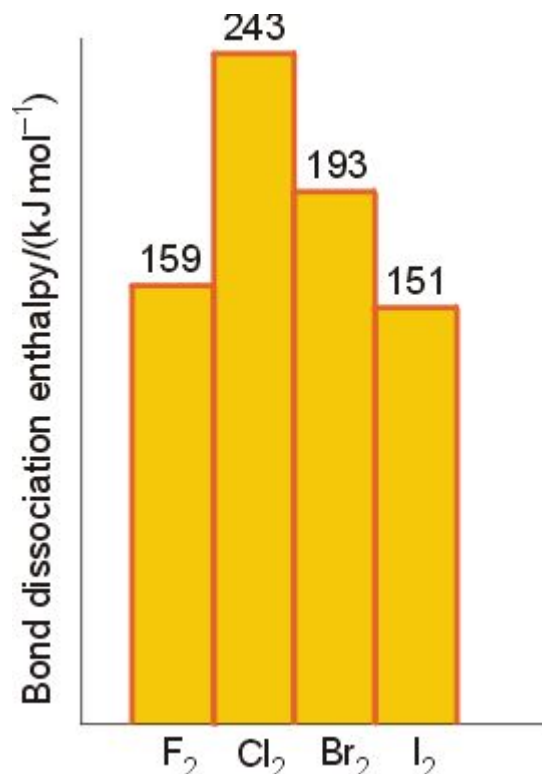
Для  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ :



очень быстрая реакция

# Особые свойства F

1) связь F–F более слабая, чем Cl–Cl:



2) сродство к электрону у F неожиданно меньше, чем у Cl

# Особые свойства F

3) соединения фтора более летучие по сравнению с соединениями хлора:

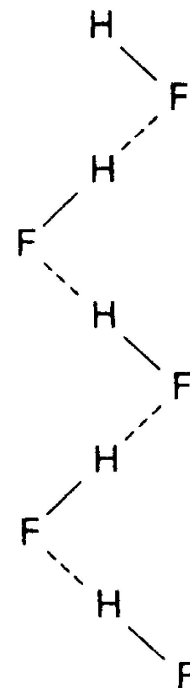
$t_{\text{кип}} \text{CF}_4 = -128 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} \text{CCl}_4 = +77 \text{ }^\circ\text{C}$

$t_{\text{кип}} \text{PF}_3 = -101 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} \text{PCl}_3 = +76 \text{ }^\circ\text{C}$

F менее поляризуемый  $\Rightarrow$

дисперсионные взаимодействия меньше

4) аномально высокая  $t_{\text{кип}}$ . HF



# Особые свойства F

5) F – самый электроотрицательный элемент;

6) по способности стабилизировать высшие степени окисления фтор уступает только кислороду:



7) фтор не образует устойчивые соединения в низших степенях окисления:

$\text{CuF}$  – неизвестен,

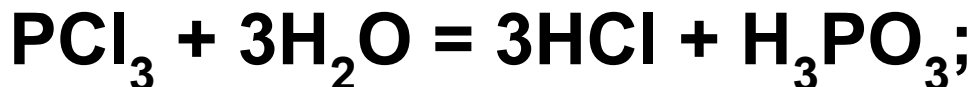
$\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) – известны

## **Галогениды неметаллов:**

газы:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ;

жидкие:  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ;

твердые:  $\text{BI}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ :



**Галогениды металлов** – твердые вещества, ионные кристаллы, как правило, растворимы в воде.

Нерастворимы в воде:  $\text{AgX}$ ,  $\text{PbX}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ ,  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Фториды почти все нерастворимы, за исключением  $\text{MF}$  ( $\text{M}$  – щелочной металл),  $\text{AgF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ; малорастворимы  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ .

# Галогениды металлов

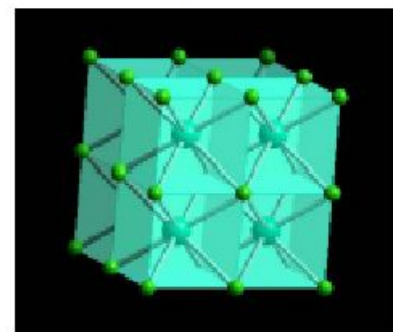
Все металлы образуют галогениды

3 группы – классификация на основе особенностей строения

## 1. Ионные галогениды

щелочные, щелочноземельные металлы, РЗЭ

$\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{LaF}_3$

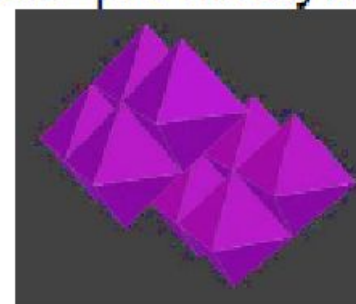


$\text{CsCl}$

## 2. Ковалентные галогениды

d-металлы в низких с.о., p-металлы, имеющие низкую электроотрицательность

$\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{CdBr}_2$



$\text{CdI}_2$

## 3. Молекулярные галогениды

электроотрицательные p-металлы, d-металлы в высших с.о.

$\text{SnCl}_4$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$



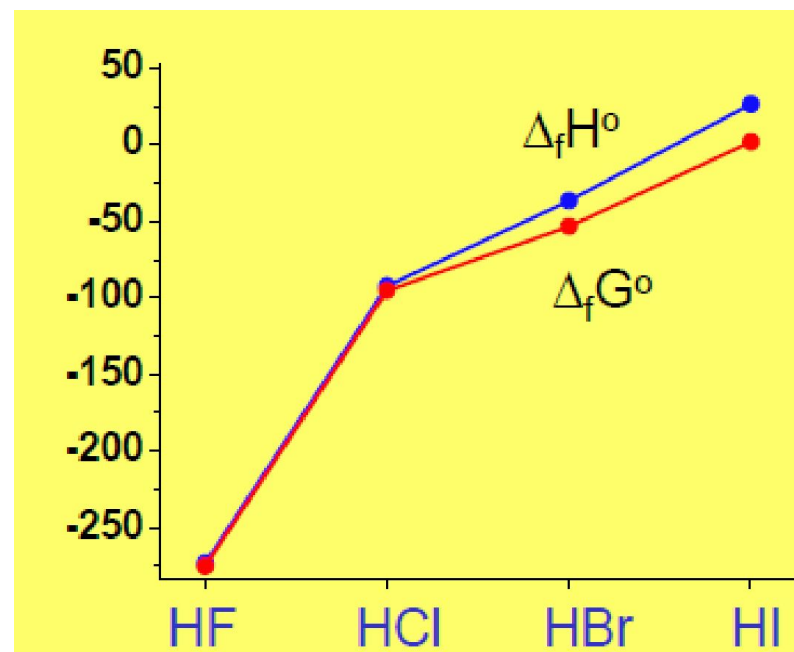
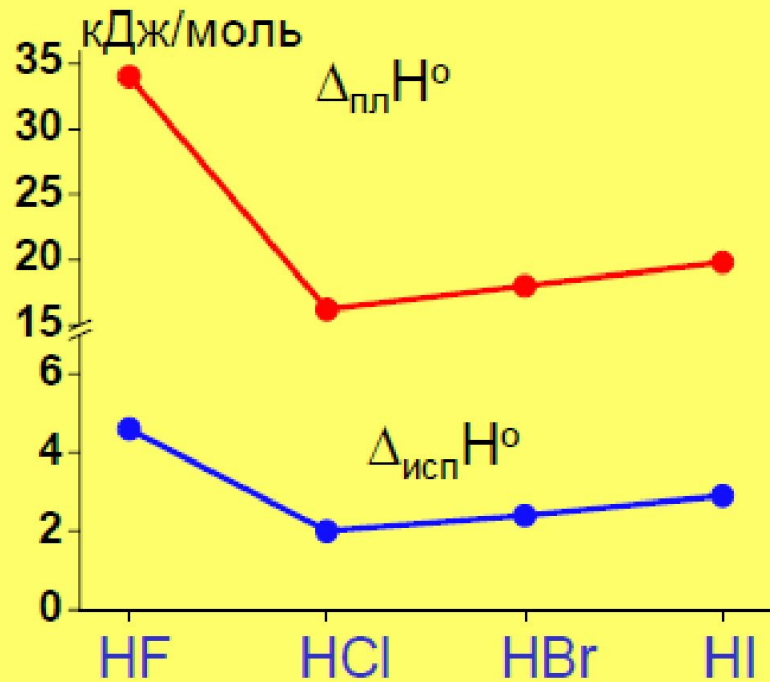
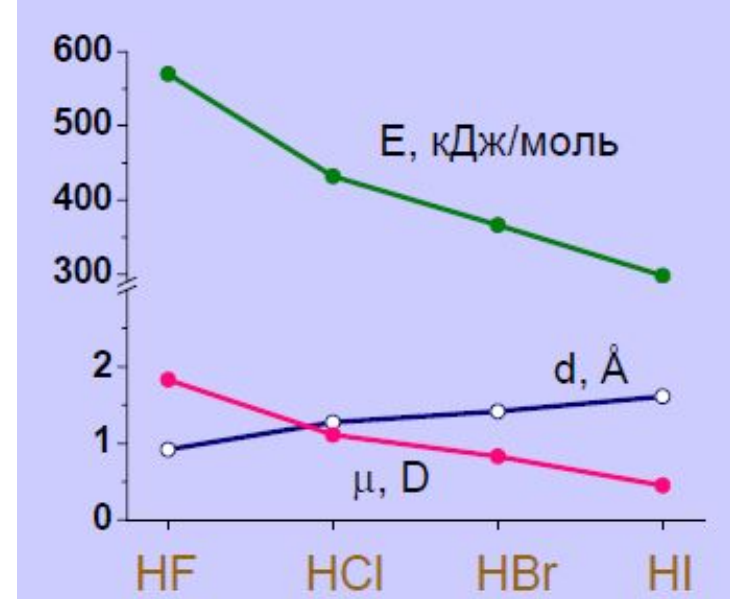
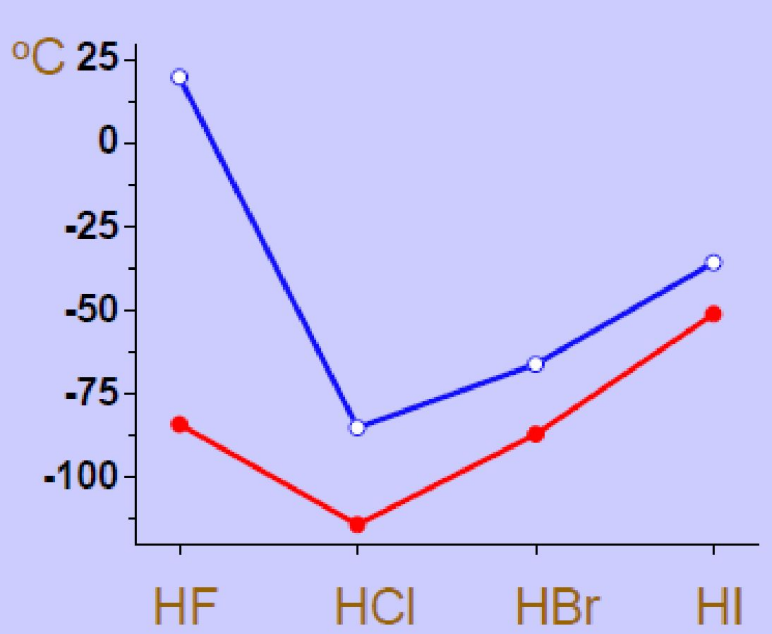
# Галогенводороды

В с.о.-1 галогены образуют галогенводороды и галогениды

HF, HCl, HBr, HI

полярные молекулы

	HF	HCl	HBr	HI
Т.пл., °C	-83.5	-114.2	-86.9	-51.0
Т.кип., °C	19.5	-85.1	-67.1	-35.1
d(H-X), pm	92	127.5	141.5	161
E <sub>св</sub> , кДж/моль	570	432	366	298
μ, D	1.83	1.11	0.83	0.45
Раств. в воде л HX в 1л H <sub>2</sub> O	∞	450	600	425
pKa	2.95	-9	-11.2	-12.4



# Галогенводороды HX

В газовой фазе:  $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{X}^{\delta-}$  (полярная ковалентная связь)

Кислотность в газе:  $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$

В водных растворах:

HF – слабая

HCl, HBr и HI (сильные кислоты)

Нивелирующее влияние воды на кислотные свойства.

Степень диссоциации  $\alpha$  в 0,1M растворе (18 °C):

HF (10 %), HCl (92,6 %), HBr (93,5 %), HI (95 %)

# Особенности HF

HF (жидкая) – сильная кислота;

HF (газ) – сильная кислота;

HF (в воде) – слабая кислота.

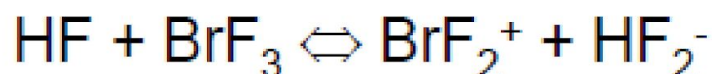
Самоионизация жидкой HF:



Про  
энер



кислота



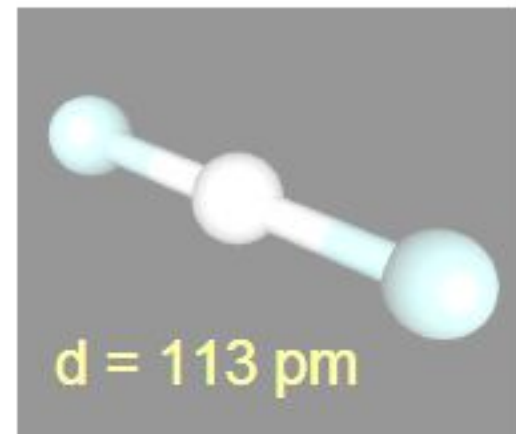
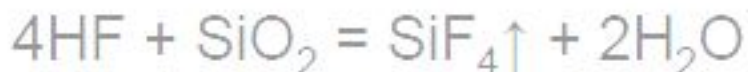
основание

образование гидрофторидов



линейный анион [F-H-F]<sup>-</sup>

реакция с SiO<sub>2</sub>



# Ох/red свойства НХ

<b>НХ</b>	<b>Восстановитель</b>
<b>HF</b>	<b>Окисление только на аноде!</b>
<b>HCl</b>	<b>+MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>2</sub>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PbO<sub>2</sub></b>
<b>HBr</b>	<b>++Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.)</b>
<b>HJ</b>	<b>+++ Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup></b>

# Получение НХ

а) синтез из простых веществ:



Для увеличения выхода надо снижать T,  
но это снижает скорость реакции:

HF – реакция идет со взрывом

Степень диссоциации НХ при 1000 °С, 1 атм:

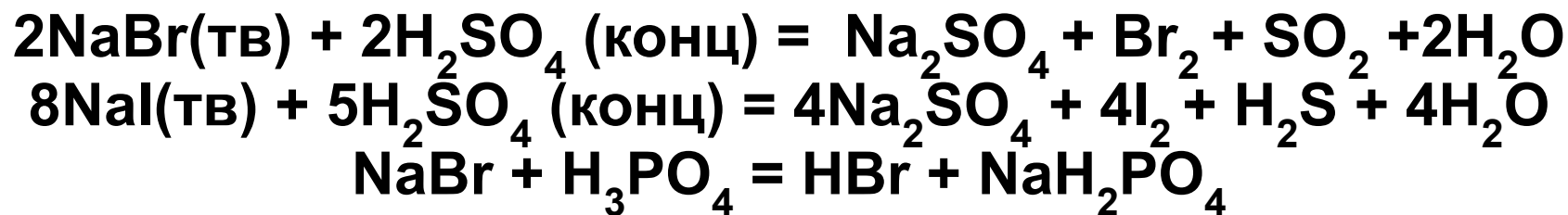
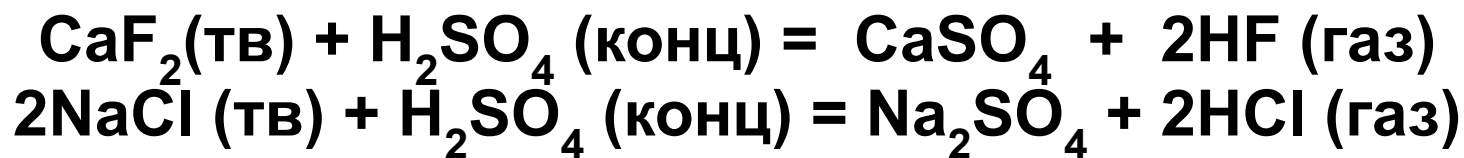
HCl – 0,014 %

HBr – 0,5 %

HI – 33 %

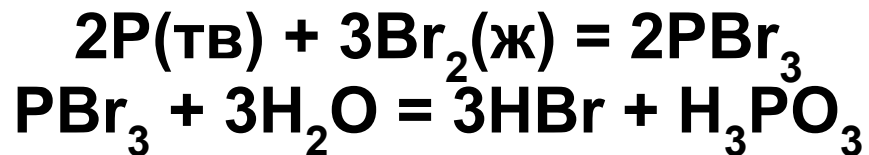
# Получение HX

б) из солей реакцией ионного обмена:



Аналогично получают HI.

в) гидролиз галогенидов неметаллов:



# Кислородные соединения галогенов

Неустойчивы, часто взрывают, с ними редко работают

Оксиды фтора → фториды кислорода



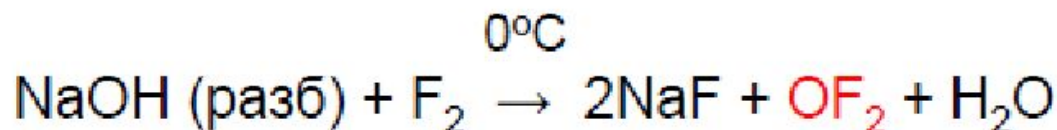
Т.пл. -223.8 °C

Т.кип. -145.3 °C

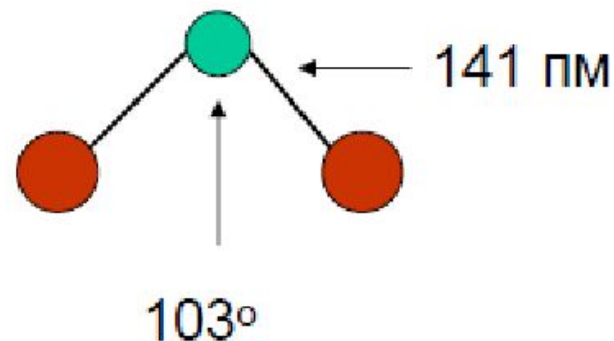
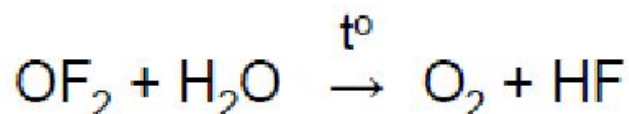
Т.разл. +201 °C



Разлагаются ниже 0 °C



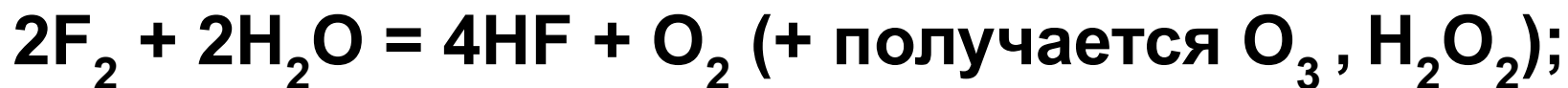
Сильнейший фторокислитель !





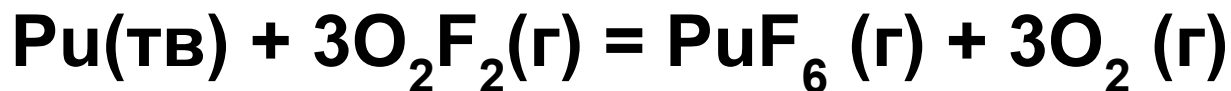
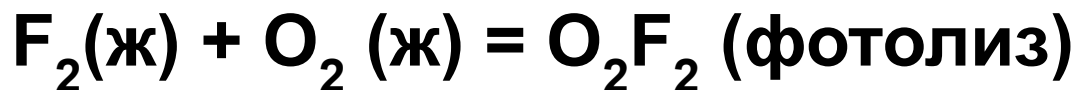
# Оксиды фтора

$F_2 + O_2$  – нет реакции при температурах  
100–1000 °С;



$OF_2$  – бесцветный газ, устойчив, сильный фторокислитель, но более слабый, чем  $F_2$  (не реагирует со стеклом).

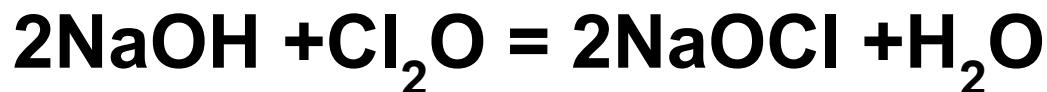
Дифторид дикислорода  $O_2F_2$  – газ, разлагается выше  $-100$  °С.



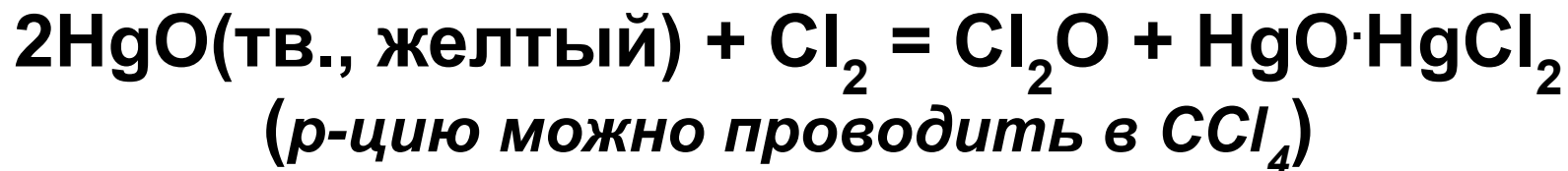
# Оксиды хлора: $\text{Cl}_2\text{O}$

Монооксид хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$  – желто-коричневый газ, при нагревании разлагается со взрывом.

Ангидрид кислоты  $\text{HOCl}$ , но хорошо растворим в воде и дает очень мало  $\text{HOCl}$ :

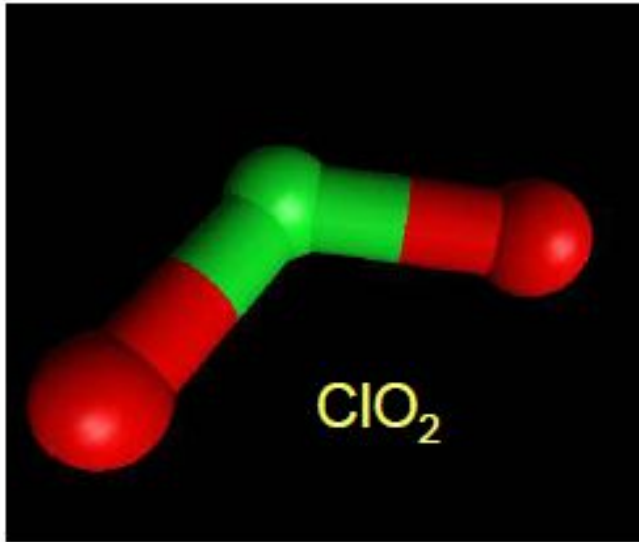


Получение:



# Оксид хлора $\text{ClO}_2$

Диоксид хлора  $\text{ClO}_2$  – желто-зеленый газ,



Парамагнитная молекула

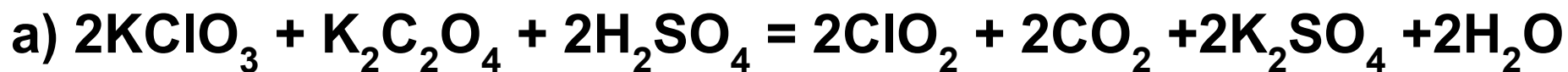
Единственный неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали  $\Rightarrow$   
*нет димеризации*

# Оксид хлора $\text{ClO}_2$

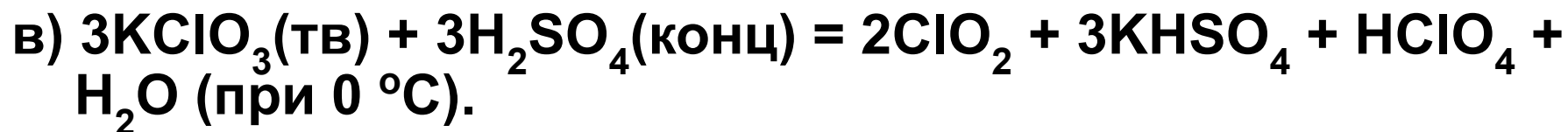
Получение в промышленности:



Лабораторные методы:



( $\text{CO}_2$  разбавляет  $\text{ClO}_2$  и предотвращает взрыв);



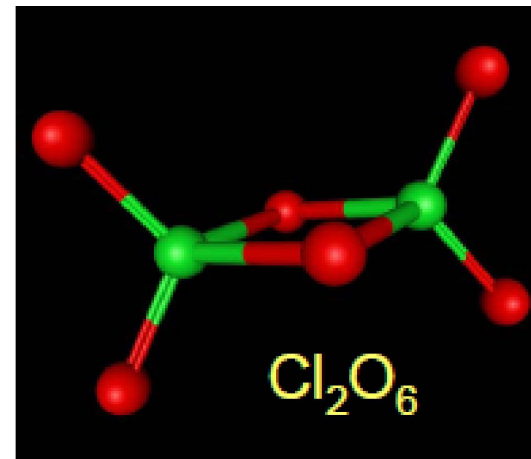
Использование: обеззараживание сточных вод и питьевой воды, отбеливание бумаги.

Хлорорганические соединения – потенциальные канцерогены

# Оксид хлора $\text{Cl}_2\text{O}_6$

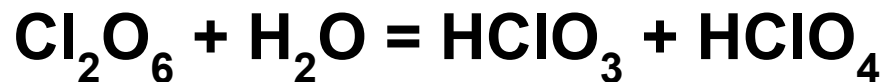
Оксид  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  – красная маслянистая жидкость, взрывает при соприкосновении с органикой.

При  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  – ионное смешанно-валентное соединение  $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$   
(кристаллическая структура типа  $\text{CsCl}$ )

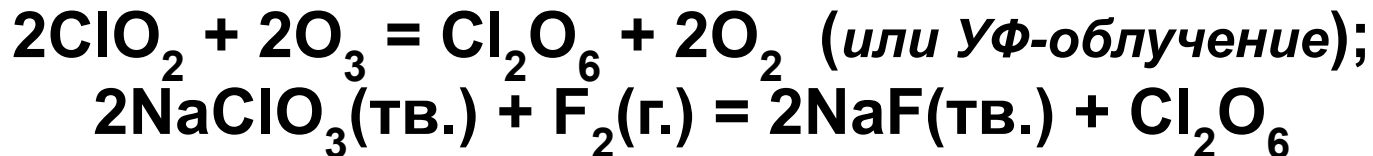


В газовой фазе есть равновесие димер/мономер.

Очень сильный окислитель, но легко диспропорционирует:



Получение:



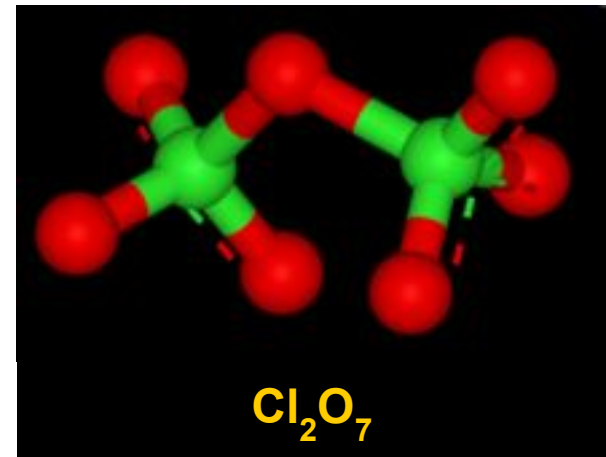
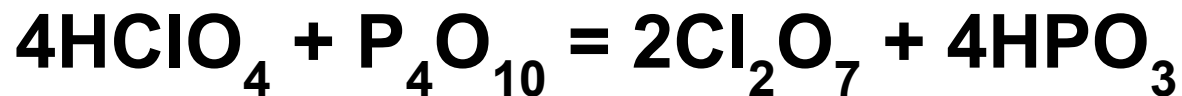
# Оксид хлора (VII), хлорный ангидрид $\text{Cl}_2\text{O}_7$

Бесцветная маслянистая жидкость, наиболее устойчив среди оксидов хлора, но взрывает при соприкосновении с органикой, при ударе, при нагревании.

Растворение в воде:



Строение: газ и твердое

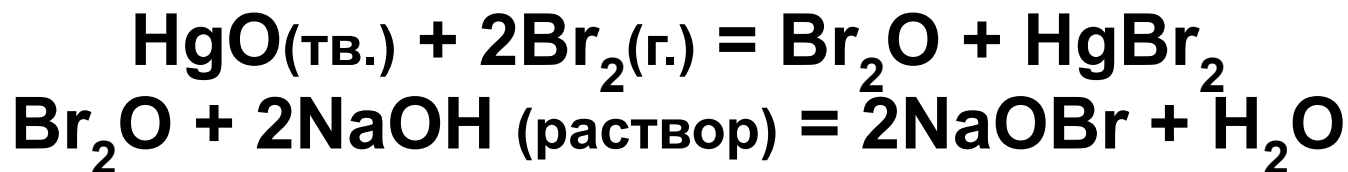


**НИКОГДА НЕ ДЕЛАЙТЕ ЭТУ РЕАКЦИЮ!!!**

# Оксиды брома

$\text{Br}_2\text{O}$  – красно-коричневая жидкость, разлагается выше  $-40^\circ\text{C}$ .

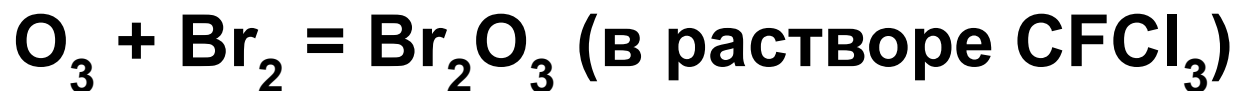
Получение:



$\text{Br}_2\text{O}_3$  – изучен мало, оранжевые кристаллы, разлагается выше  $-40^\circ\text{C}$ , взрывает.

Строение:  $[\text{Br}]^+[\text{BrO}_3]^-$ .

Получение:



# Оксиды брома

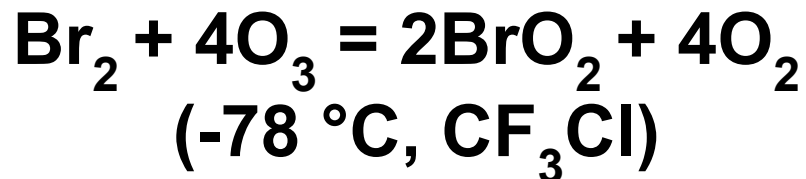
$\text{BrO}_2$  – желтое кристаллическое вещество,  
разлагается выше  $-40^\circ\text{C}$  (*радикал*)



Строение твердого (РСА):  $[\text{Br}]^+[\text{BrO}_4]^-$



Получение:  $\text{Br}_2(\text{ж.}) + 2\text{O}_2(\text{ж.}) = 2\text{BrO}_2$   
(*в тлеющем разряде*)





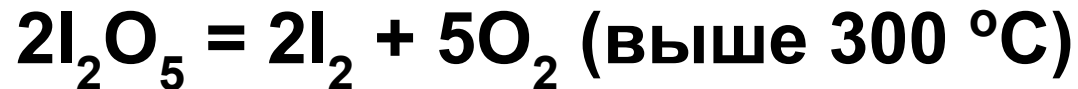
# Оксиды иода

Хорошо изучен только  $I_2O_5$ ,

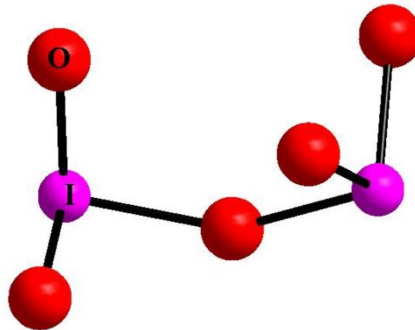
Иодный ангидрид. Белое кристаллическое вещество:



Получают при 200 °С, реакция обратима.



Строение:



Аналитическая химия – количественное и быстрое определение CO:



# Взаимодействие $X_2$ с водой

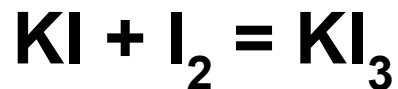
Особенности  $F_2$ :

Физическое растворение и химические реакции.

При низких температурах можно выделить гидрат  $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$  (клатрат).

Суммарная растворимость (с учетом всех форм) при  $20^\circ C$ :

$Cl_2$  – 0,73 %;  $Br_2$  – 3,6 %;  $I_2$  – 0,03 %



Экстракция неполярными растворителями:  
толуол, эфир,  $CCl_4$

# Химическое взаимодействие с водой



Реакция диспропорционирования обратима.

$$K = 4 \cdot 10^{-4} (\text{X} = \text{Cl}); 7 \cdot 10^{-9} (\text{X} = \text{Br}); 2 \cdot 10^{-13} (\text{X} = \text{I})$$

В щелочной среде равновесие сдвинуто  
вправо:



$$K = 10^{15} (\text{X} = \text{Cl}); 10^8 (\text{X} = \text{Br}); 30 (\text{X} = \text{I}).$$

Диспропорционирование гипогалогенит-ионов:



$K > 10^{15}$ , но для  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  реакция кинетически  
затруднена и идет только при нагревании

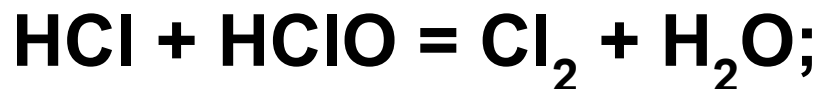
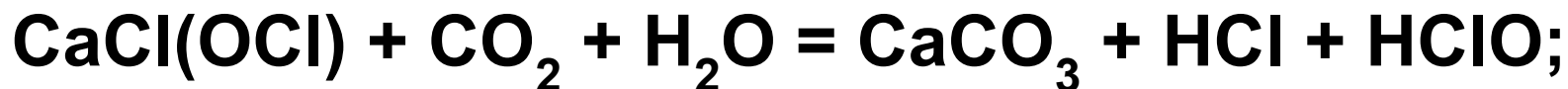
# Использование в промышленности

«Жавелева» вода:



Отбеливание тканей, бумаги.

Хлорная (белильная) известь (хлорка):

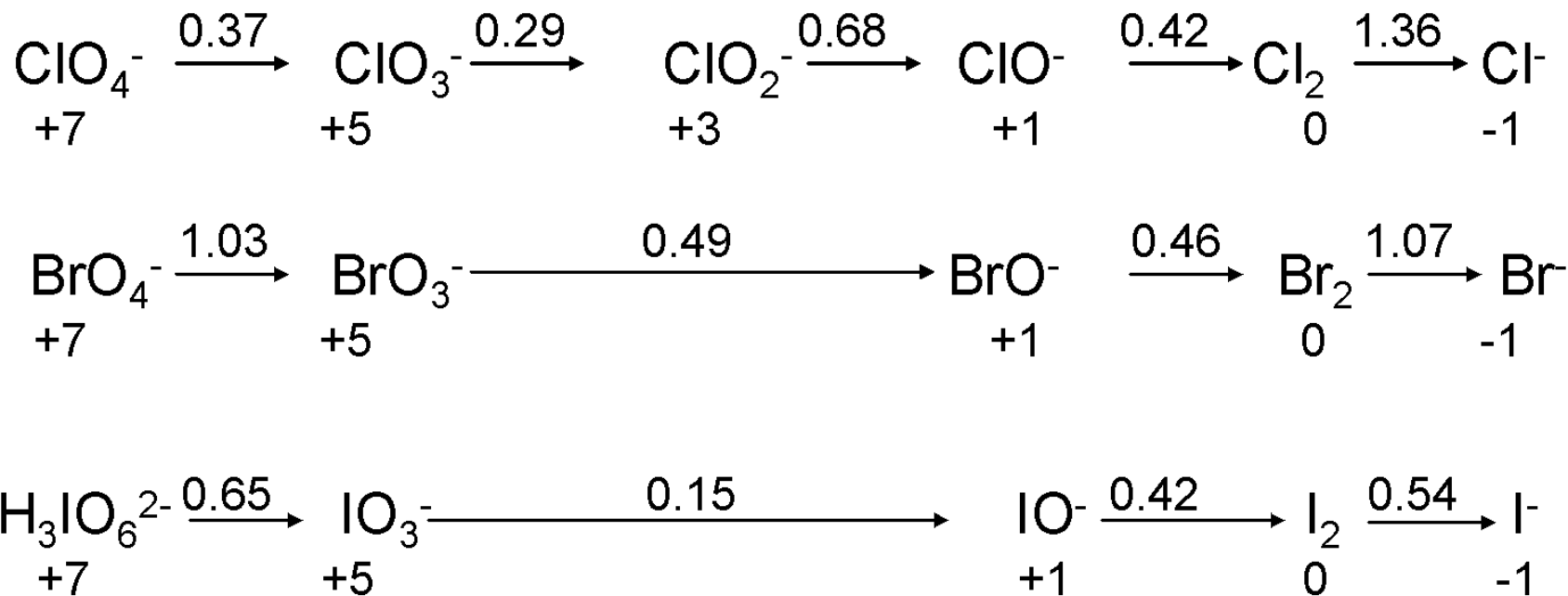


# Диаграммы Латимера

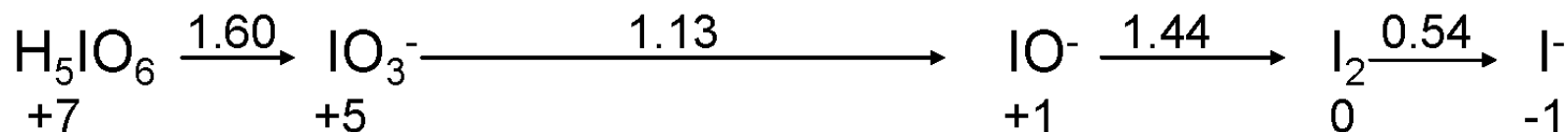
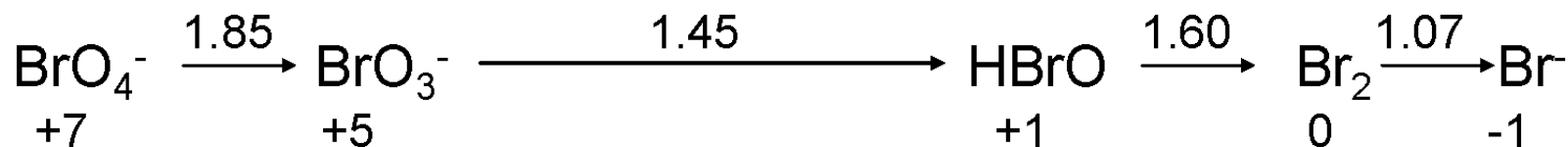
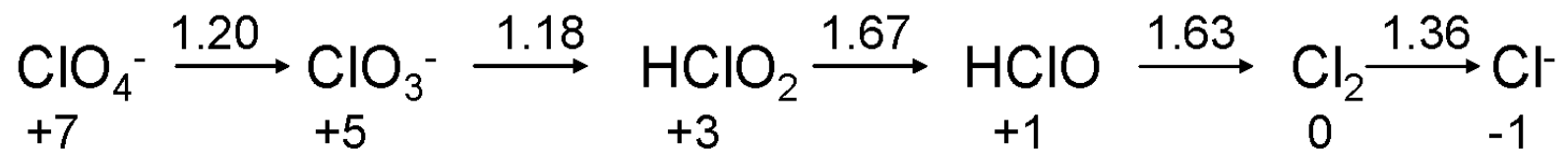
показывают стандартные потенциалы ox/red процессов в виде схемы:  
степени окисления элемента уменьшаются слева направо, численные значения  $E_0$  в вольтах пишут над линией, соединяющей частицы.

Для кислой среды  $pH = 0$ ;  
для щелочной среды  $pH = 14$

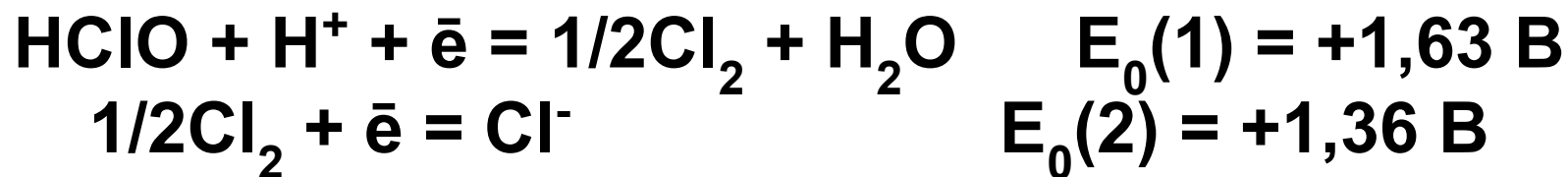
# Диаграммы Латимера для галогенов (pH = 14)



# Диаграммы Латимера для галогенов (pH = 0)



**Задача: рассчитать  $E_0$  для полуреакции в кислой среде:  $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$**



$$E_0 = (E_0(1) + E_0(2))/2 = +1,50 \text{ В}$$

**Правило: диспропорционирование частицы на две соседние с ней в диаграмме Латимера термодинамически выгодно ( $\Delta_r G < 0$ ), если потенциал справа больше потенциала слева.**

**ВАЖНО: реакция может быть термодинамически выгодна, но затруднена кинетически**

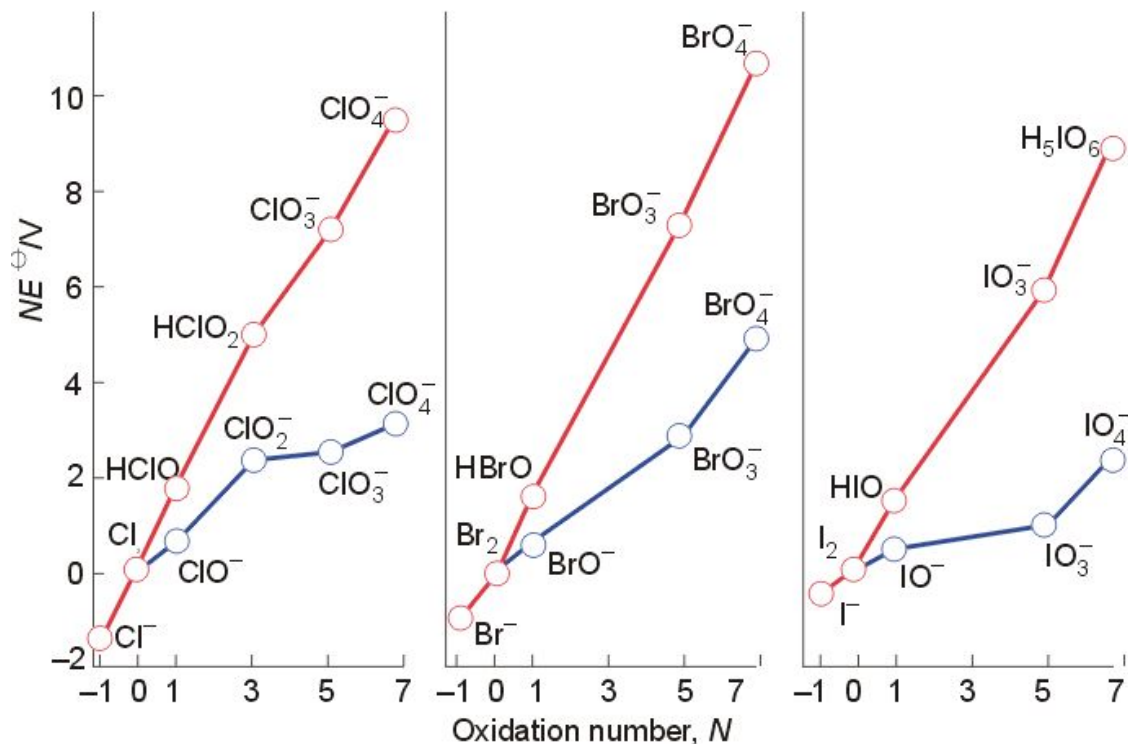


# Диаграммы Фроста

График зависимости  $nE_0$  для пары  $X(n)/X(0)$  от степени окисления элемента  $n$ :

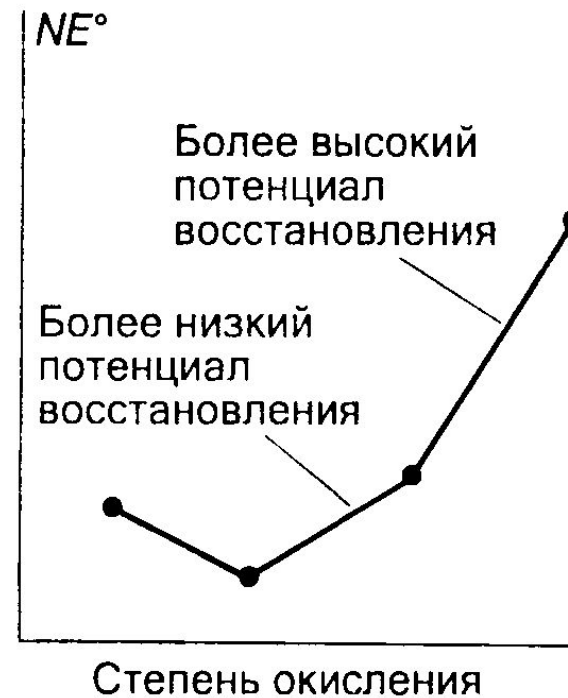
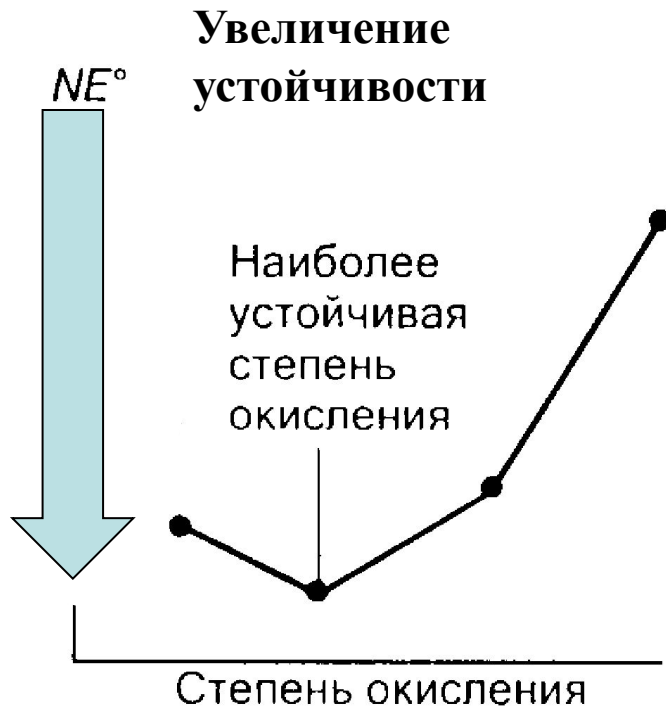


$$\Delta_r G = -nFE_0, \text{ значит } nE_0 = -\Delta_r G / F$$

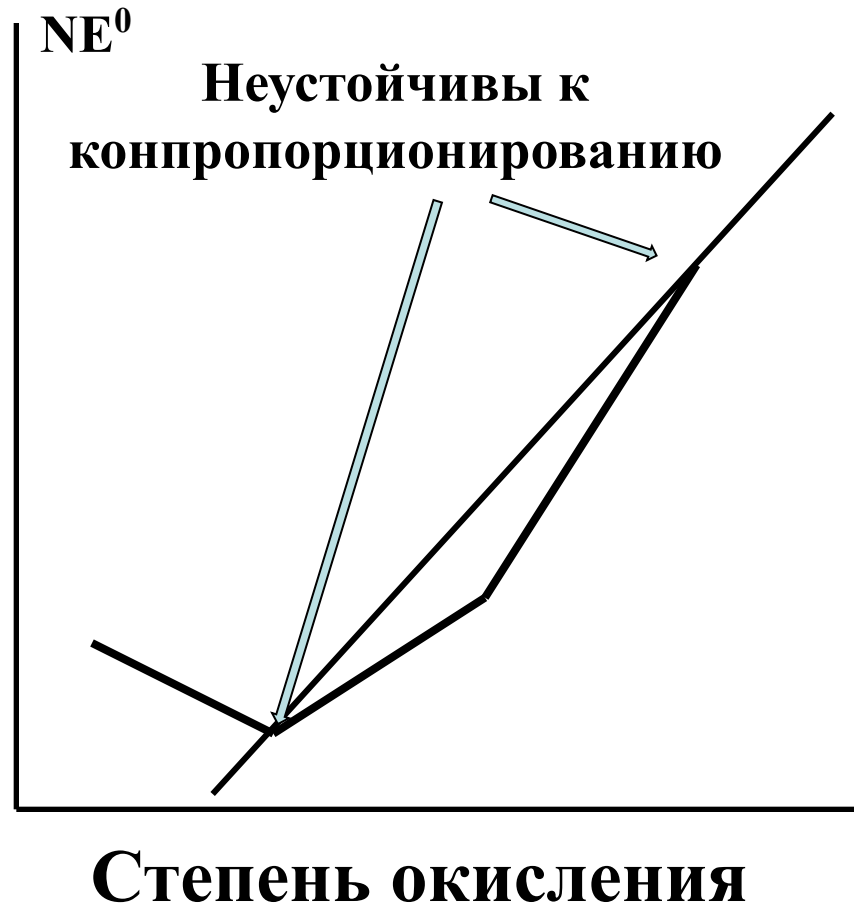
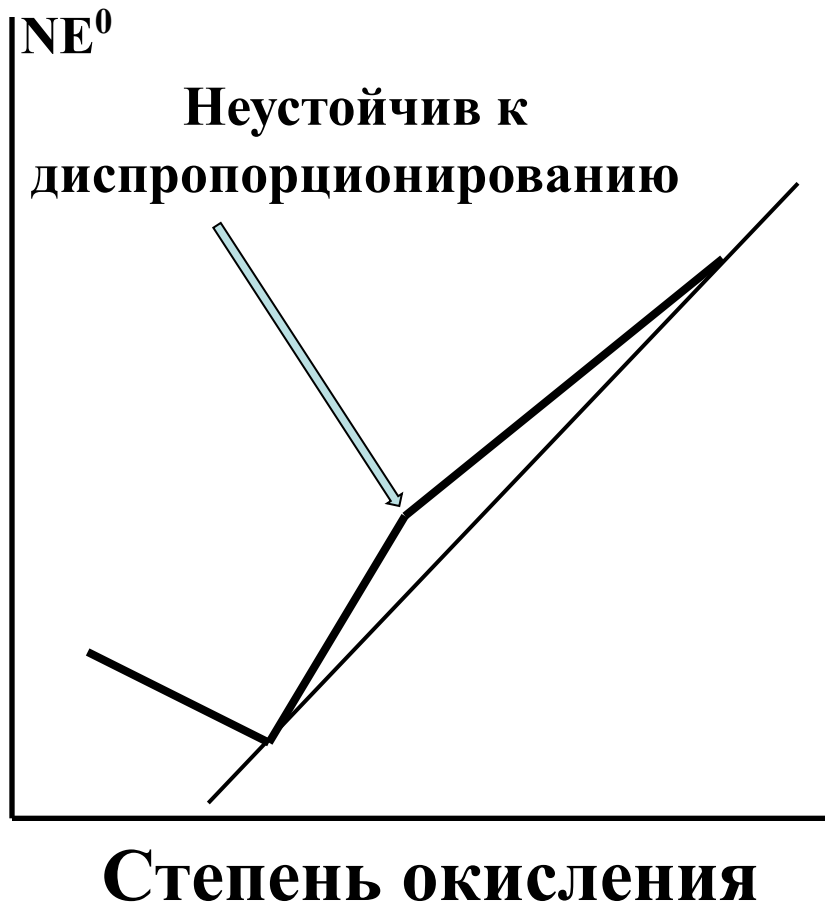


# Диаграммы Фроста

Наиболее устойчивая степень окисления находится на ДФ ниже всех. Чем больше угол наклона линии, соединяющей две точки на ДФ, тем больше  $E_0$  соответствующей полуреакции восстановления

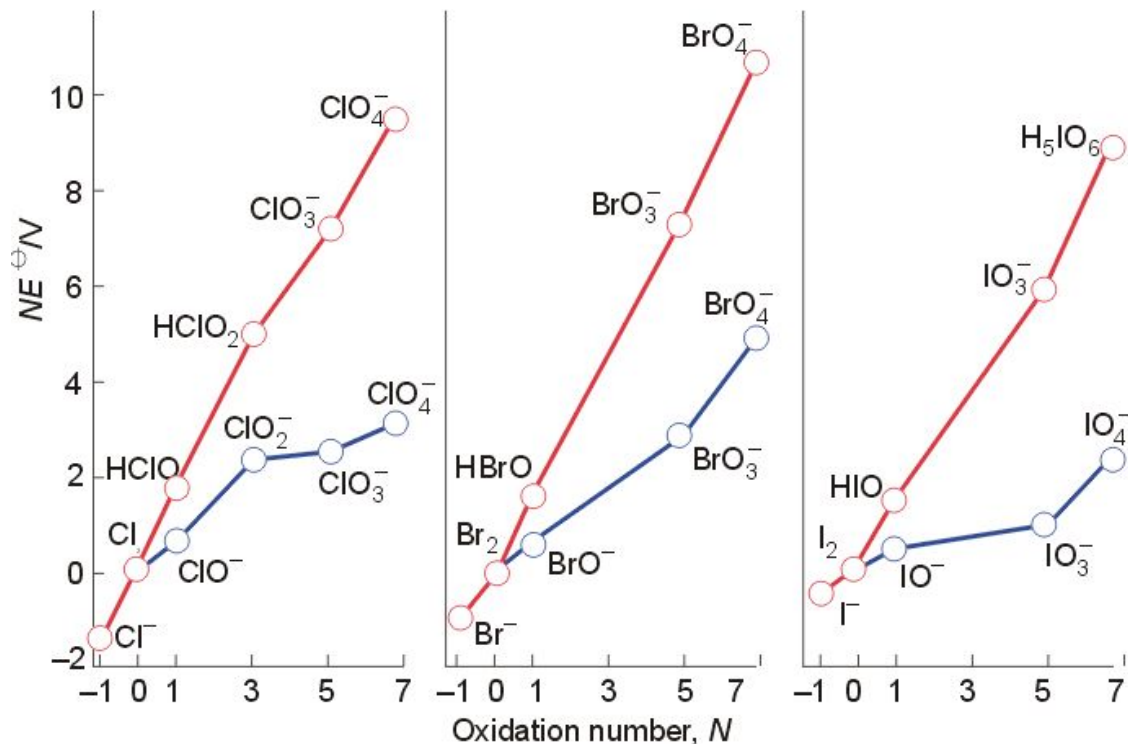


# Диаграммы Фроста



# Общие замечания по ДЛ и ДФ

1. Ox/red реакции сильно зависят от pH и температуры. ДЛ и ДФ приводятся для 20 °С и pH = 0 или pH = 14.
2. Если реакция разрешена термодинамически ( $\Delta_r G < 0$ ), это НЕ ОЗНАЧАЕТ, что реакция реально протекает (очень медленные реакции)



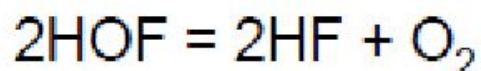
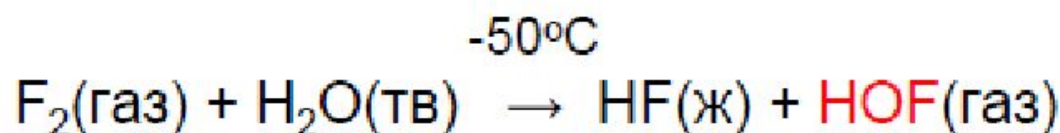
- 1) наиболее устойчивая степень окисления для ВСЕХ ГАЛОГЕНОВ -1 (X<sup>-</sup>);
- 2) все диаграммы имеют крутой положительный наклон, значит ГАЛОГЕНЫ ВО ВСЕХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ (кроме -1) ЯВЛЯЮТСЯ СИЛЬНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ;
- 3) в щелочной среде наклон меньше, значит ВСЕ ФОРМЫ ЯВЛЯЮТСЯ ОСОБО СИЛЬНЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ;
- 4) для галогенов ХАРАКТЕРНЫ РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

# Кислородные кислоты галогенов

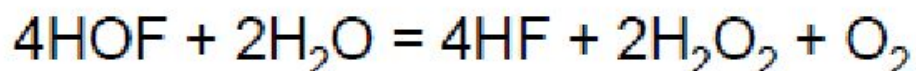
## 1. Общие сведения (обзор кислот)

с.о.	F	Cl	Br	I
-1	HO $\overset{\text{F}}$			
+1		HOCl	HOBr	HOI
+3		HOClO <sub>2</sub>		
+5		HOClO <sub>3</sub>	HOBrO <sub>3</sub>	HOIO <sub>3</sub>
+7		HOClO <sub>4</sub>	(HOBrO <sub>4</sub> )	HO <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>

## 2. Фторноватистая кислота



неустойчива при н.у.



разложение воды

# Кислородные кислоты Cl, Br, I

	Cl	Br	I
+1	$\text{HOCl}$ pKa = 4.53 хлорноватистая гипохлориты	$\text{HOBr}$ pKa = 8.69	$\text{HOI}$ pKa = 10.64 pKb = 10.1
+3	$\text{HClO}_2$ pKa = 2 хлористая хлориты		
+5	$\text{HClO}_3$ pKa = -1.2 хлорноватая хлораты	$\text{HBrO}_3$ pKa = 0.7	$\text{HIO}_3$ pKa = 0.8
+7	$\text{HClO}_4$ pKa = -10 хлорная перхлораты	$\text{HBrO}_4$ pKa = ?	$\text{H}_5\text{IO}_6$ pKa <sub>1</sub> = 3.3 ортоиодная

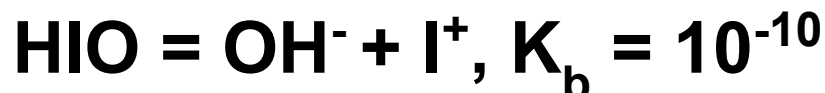
# Кислородсодержащие кислоты и их соли

НХО: НFO(?), НСlО, НBrО, НlО;

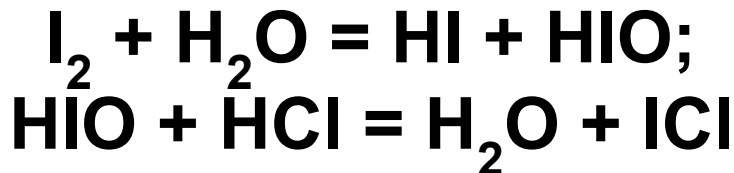
$K_a = 10^{-8}$  (X = Cl),  $10^{-9}$  (X = Br),  $10^{-11}$  (X = I).

X = Cl, Br, I: r ↑, связь X-O ослабевает, связь O-H упрочняется

Амфотерные свойства НlО:

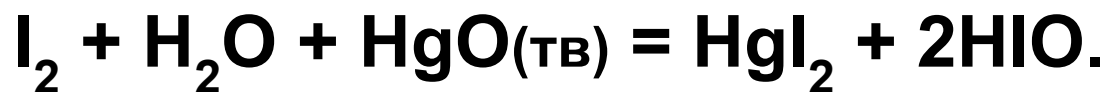
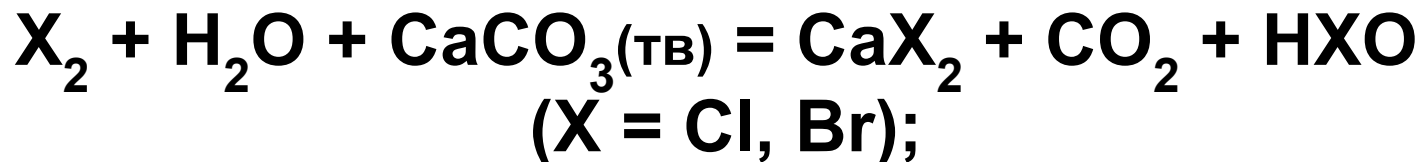


Растворимость  $\text{I}_2$  в соляной кислоте больше, чем в воде:

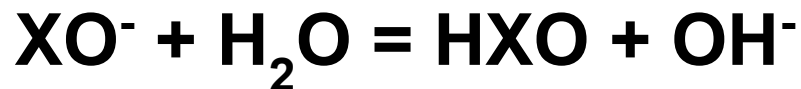




Получение кислот НХО:



Соли подвергаются гидролизу (рН > 7):

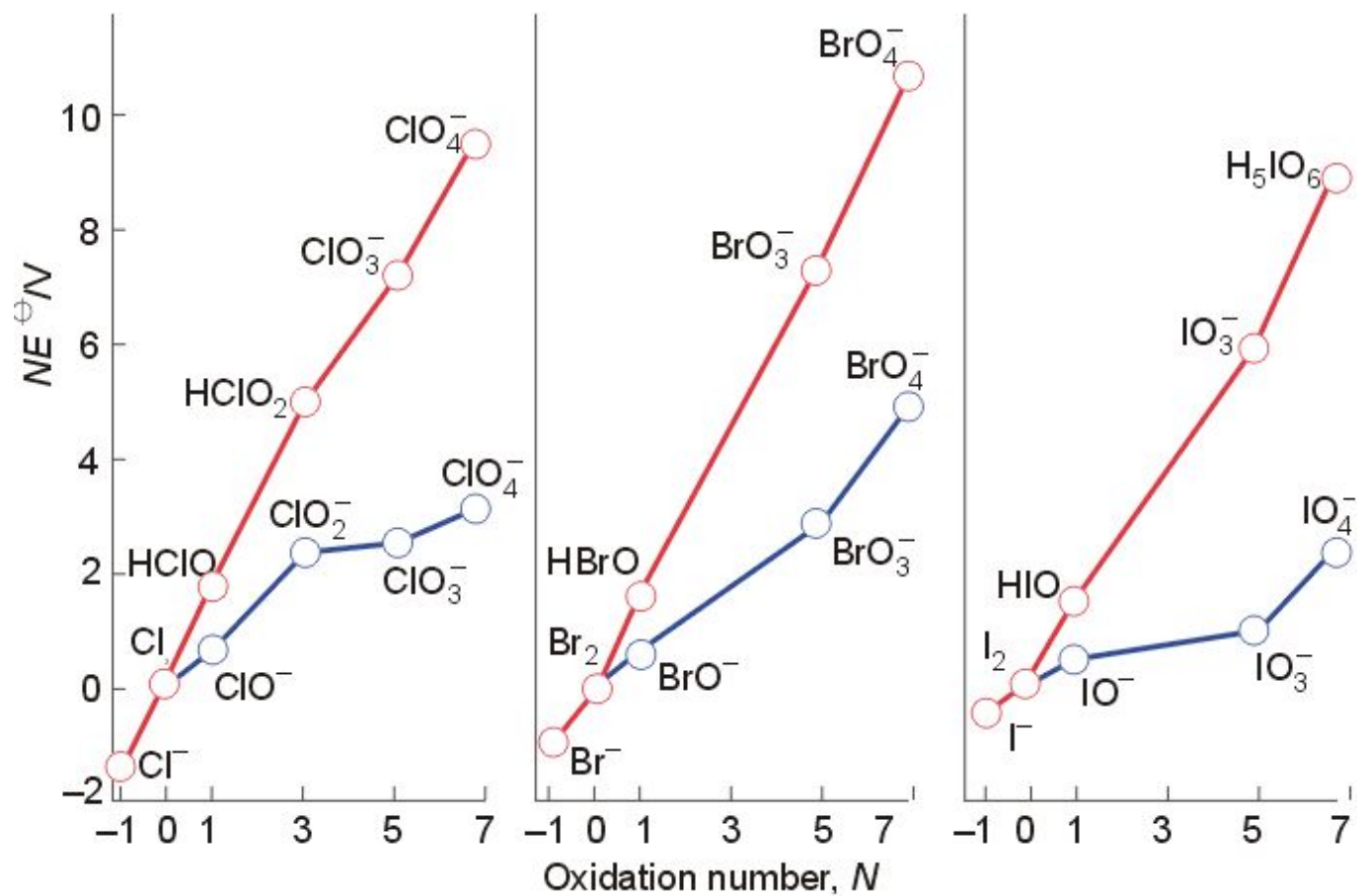


Кислоты НХО являются сильными окислителями (*сильнее, чем их анионы ХО<sup>-</sup>*).

**НClО – более сильный Ох, чем сам Cl<sub>2</sub> !**



# Реакции диспропорционирования



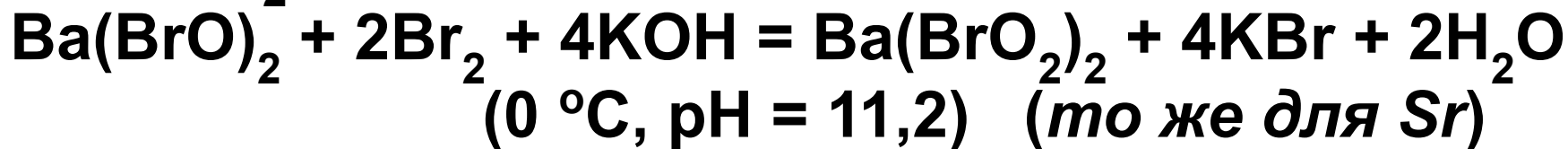
$K > 10^{15}$ , но для  $X = Cl$  реакция кинетически затруднена и идет только при нагревании

# Степень окисления +3

хлористая (хлориты), бромистая (бромиты), иодистая (иодиты)

Нет  $\text{HIO}_2$  и нет примеров солей

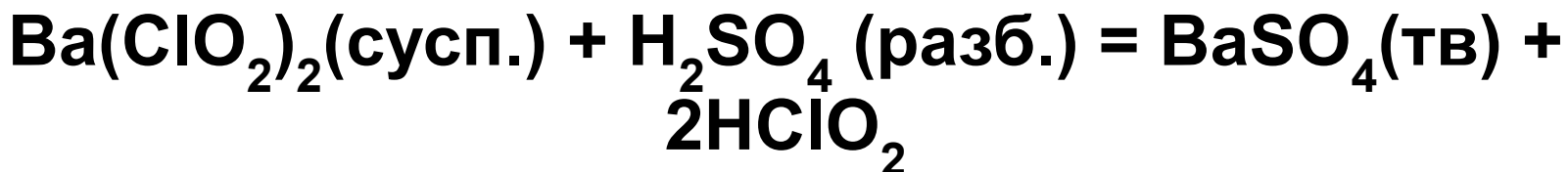
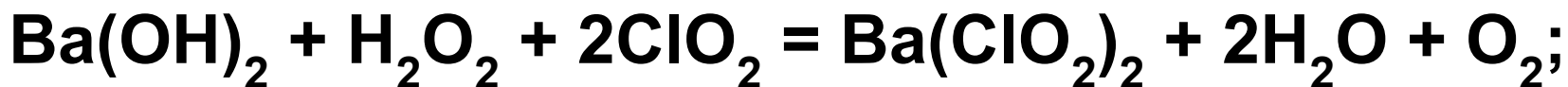
Нет  $\text{HBrO}_2$ , только ДВА примера соли:



Для кислоты  $\text{HClO}_2$  и ее солей характерны реакции диспропорционирования (особенно **быстро** в кислой среде). Соли взрывают!!!



Получение:



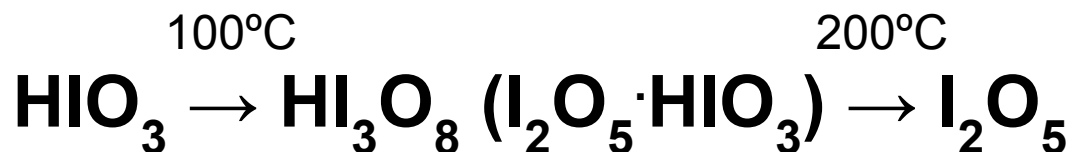
# Степень окисления +5

хлорноватая (хлораты), бромноватая (броматы), иодноватая (иодаты)

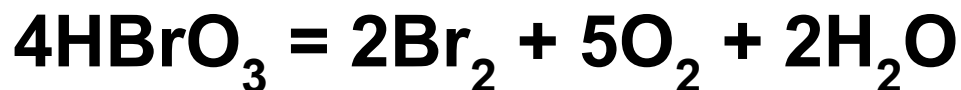
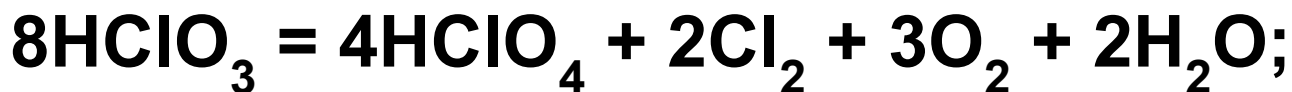
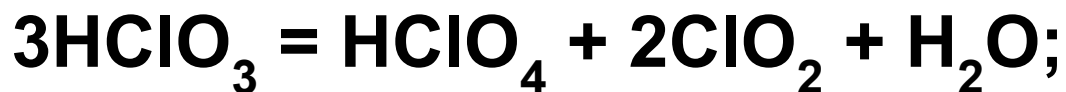
Сильные кислоты  $\text{HXO}_3$  (X = Cl, Br, I)

$\text{HClO}_3$  и  $\text{HBrO}_3$  – только растворы (до 40 %)

$\text{HIO}_3$  получена твердая и в растворах:



**Разложение при нагревании 40 % растворов:**



# Получение соединений $X^{5+}$

## ХЛОРАТЫ

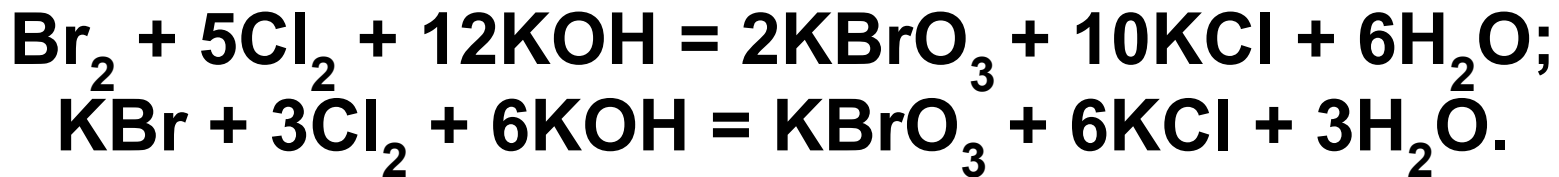
Электрохимическое окисление хлоридов:



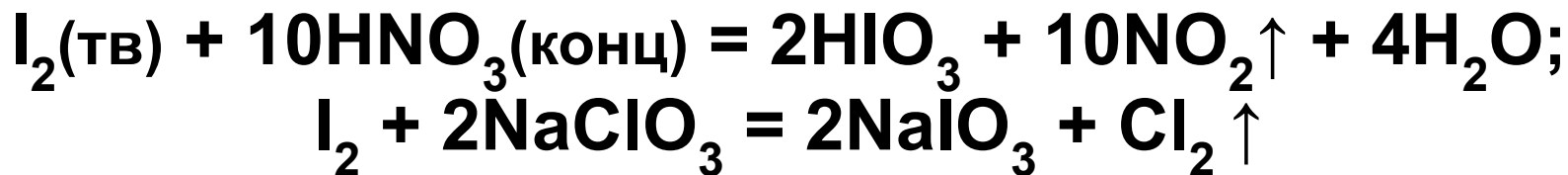
или:



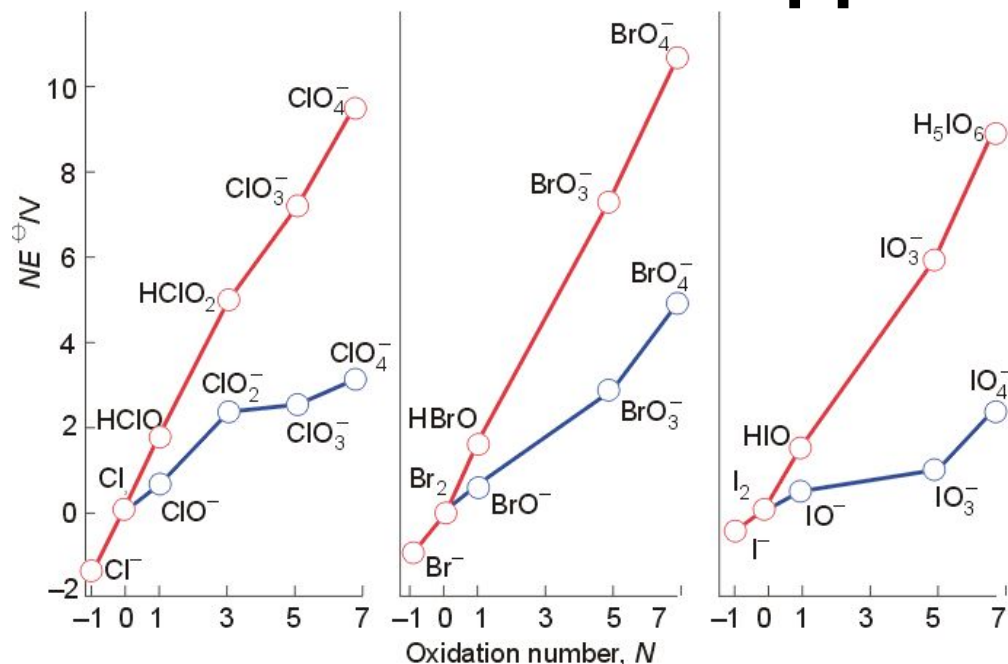
## БРОМАТЫ



## ИОДАТЫ



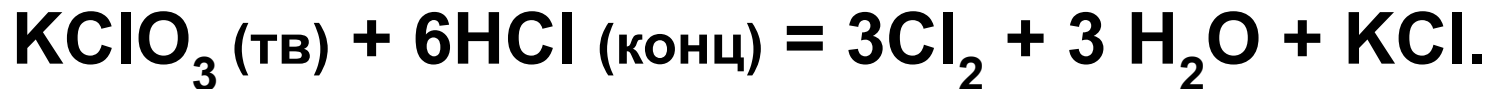
# Ох/red свойства соединений $X^{5+}$



- 1) все  $X^{5+}$  – сильные окислители;
- 2) в кислой среде более сильные окислители, чем в щелочной  $ClO_3^- \approx BrO_3^- > IO_3^-$ ;
- 3)  $BrO_3^-$  и  $IO_3^-$  термодинамически устойчивы к диспропорционированию на  $XO_4^-$  и  $X^-$ ;
- 4)  $ClO_3^-$  термодинамически неустойчив, склонен к диспропорционированию на  $XO_4^-$  и  $X^-$ , но реакция МЕДЛЕННАЯ в растворах

# Ох/red свойства соединений $X^{5+}$

Все соединения  $X^{5+}$  – сильные окислители, как правило, восстанавливаются до  $X^-$ :



Скорости восстановления  $\text{IO}_3^- \gg \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$



# Разложение твердых солей при нагревании





# Соединения $X^{7+}$

$\text{HClO}_4$  получена безводная (взрывоопасно!),  
сильная кислота;

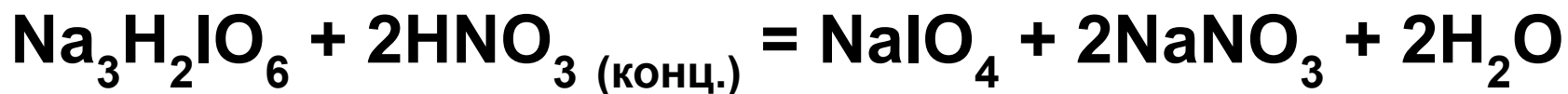
$\text{HBrO}_4$  известна в растворах, сильная кислота;

$\text{HIO}_4$  – метаиодная кислота,  $K_a = 3 \cdot 10^{-2}$ ;

$\text{H}_5\text{IO}_6$  – ортоиодная кислота,  $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{a2} = 10^{-9}$ .

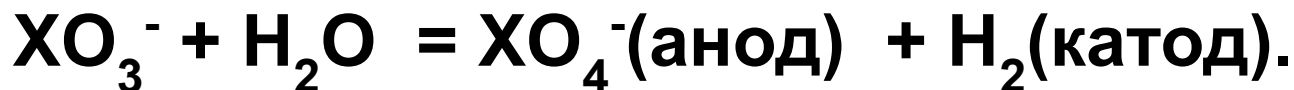
Растворимые соли  $\text{NaXO}_4$ ,  $\text{NaH}_4\text{IO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ .

Нерастворимые соли  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Ag}_5\text{IO}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$

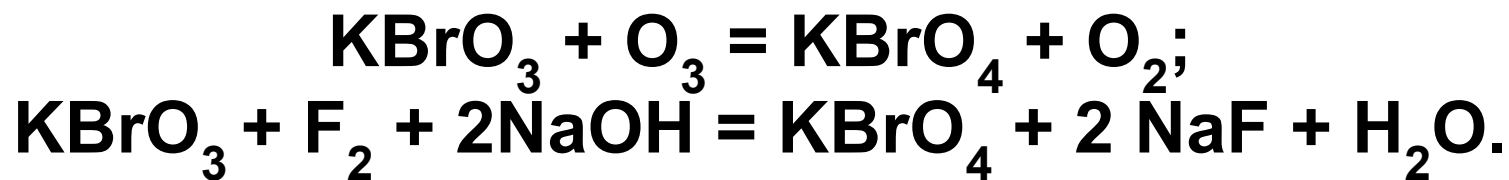


# Получение соединений $X^{7+}$

Электролиз:



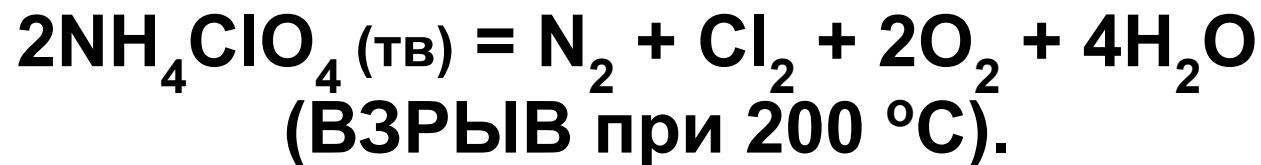
Реакции в растворах:



В качестве окислителя используют  $XeF_2$ :

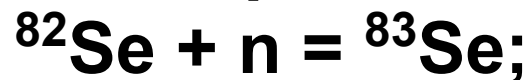


# Свойства соединений $X^{7+}$ ПЕРХЛОРАТЫ ВЗРЫВАЮТСЯ!!!



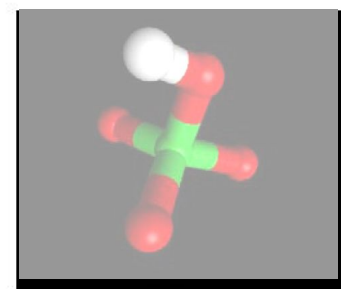
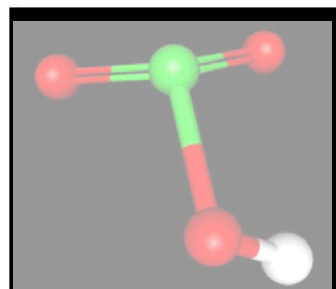
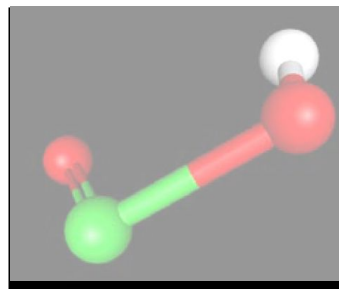
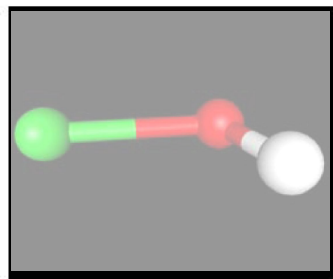
Перхлораты по кинетическим причинам часто не проявляют способность быть окислителем. Реакция с  $Ti^{3+}$  в кислой среде (восстановление до  $Cl^-$ ).

1968 г.: облучение нейтронами  $Rb_2SeO_4$ :



$RbBrO_4$  соосаждается с  $RbClO_4$

# Сравнение силы кислот



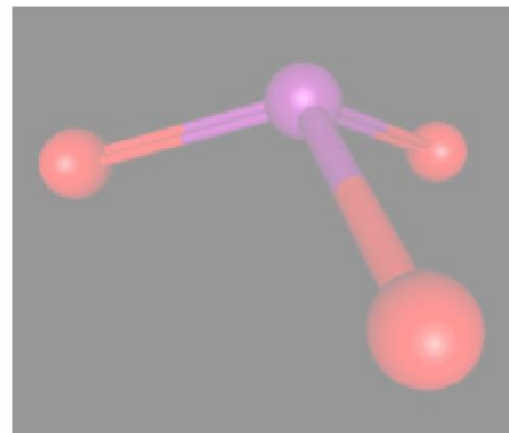
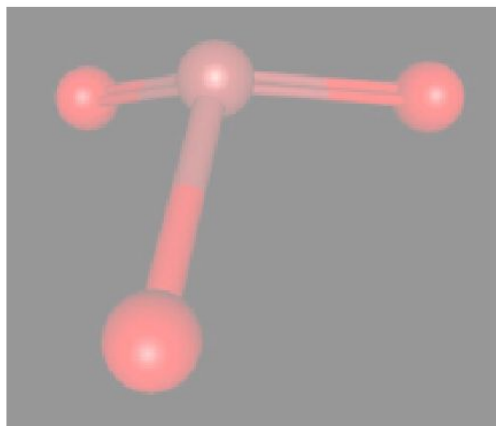
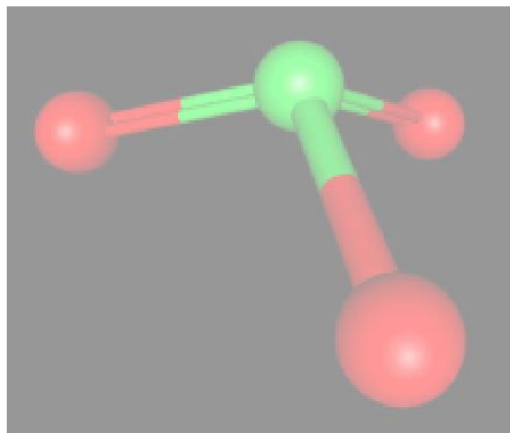
Основной процесс – смещение электронной плотности по кратной связи Cl-O  $\Rightarrow$  ослабление связи O-H  $\Rightarrow$  легкое отщепление протона: диссоциация

Ослабление связи O-H

Увеличение кратности связи Cl-O

Увеличение силы и устойчивости кислот

# Сравнение силы кислот



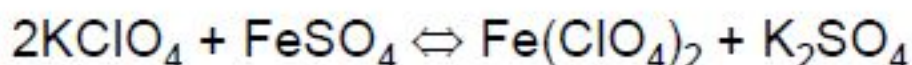
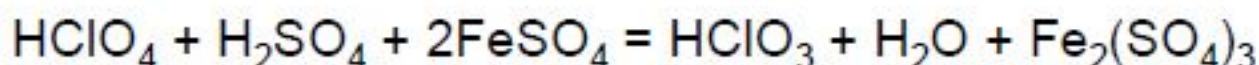
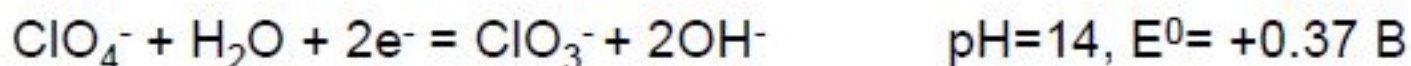
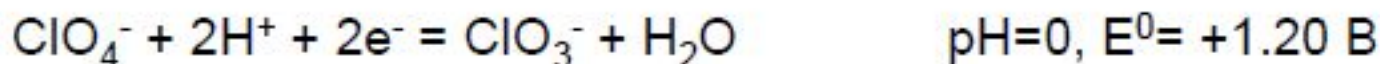
Увеличение длины связи X-O

Уменьшение прочности связи X-O

Уменьшение силы кислот

# Red/Ox способность кислот и оснований

1. Все кислоты более сильные окислители, чем их соли



2. При pH=0  $\text{X}^+$  и  $\text{Cl}^{3+}$  склонны к диспропорционированию

при pH=14 диспропорционируют  $\text{X}_2$

самая устойчивая с.о. +5



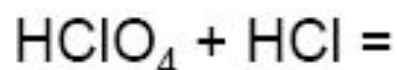
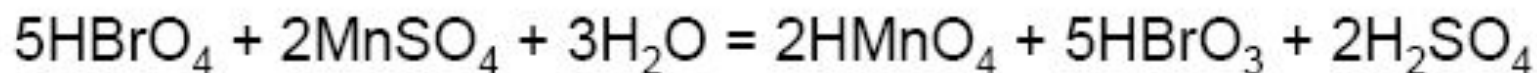
# Red/Ox способность кислот и оснований



Только  $\text{HClO}_4$  существует в чистом виде и не является окислителем в водном растворе

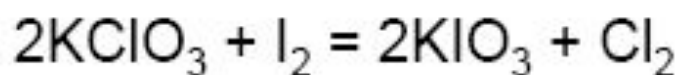
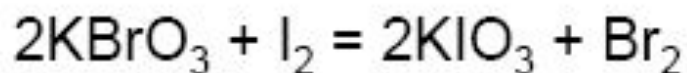
# Red/Ox способность кислот и оснований

4. В с.о. +7 производные брома самые сильные окислители и при pH=0, и при pH=14



Причина:  $r(\text{Br}) > r(\text{Cl}) \Rightarrow$  уменьшается экранирование для к.ч.=4, но для I к.ч.=6

5. В с.о. +5 окислительная способность меняется по ряду  
 $\text{Cl} \approx \text{Br} > \text{I}$





# Особенности изменения окислительной способности кислот галогенов(VII)

$\text{HBrO}_4$  и ее соли более сильные окислители, чем соединения  $\text{Cl(VII)}$  и  $\text{I(VII)}$

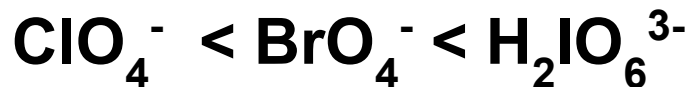
*Прочность связи Br-O по сравнению с Cl-O понижается*

(причины – уменьшение перекрывания 4s- и 4p-орбиталей брома с 2s- и 2p-орбиталями кислорода по сравнению с 3s- и 3p-орбиталями хлора).

*Прочность связи I-O по сравнению с Br-O повышается*

(причины – увеличение координационного числа, большее перекрывание орбиталей иода и кислорода в октаэдрическом ионе  $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$  по сравнению с тетраэдрическим ионом  $\text{BrO}_4^-$ ).

**Однако !**      *Скорости ОВР с участием анионов кислот растут в ряду:*

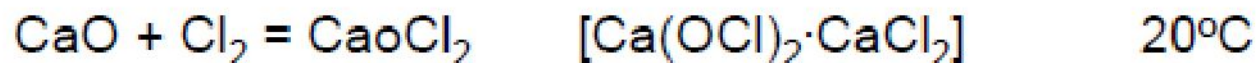
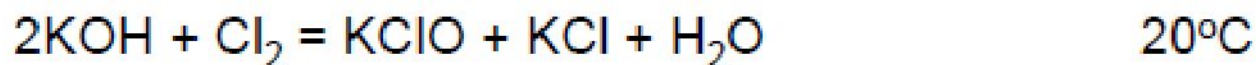


- *рост радиуса атома галогена,*
- *увеличение доступности его для атаки атомом восстановителя*

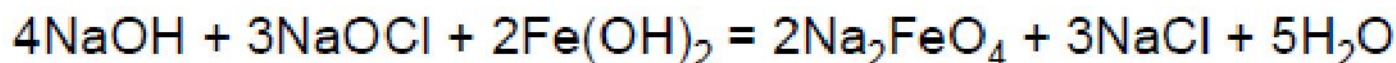
Периодаты широко применяются в лабораторной практике в качестве окислителей

# Соли кислородных кислот Cl, Br, I

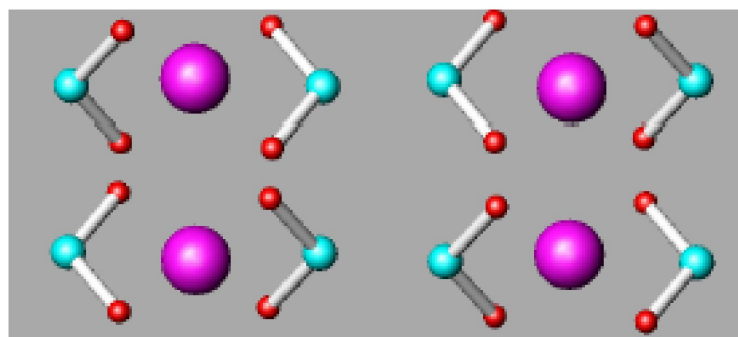
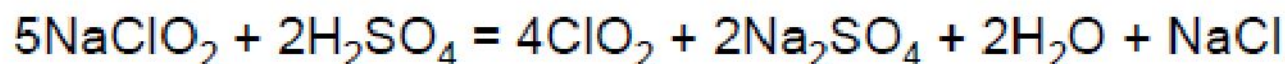
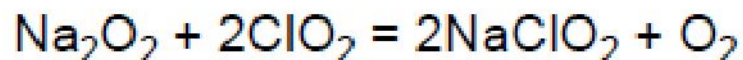
## 1. Гипохлориты:



сильные окислители



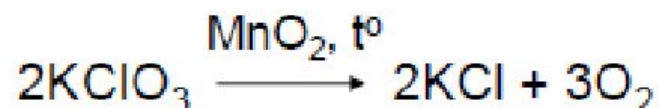
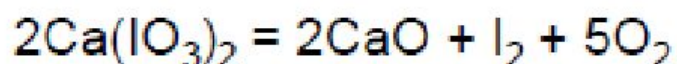
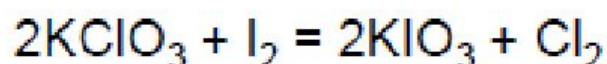
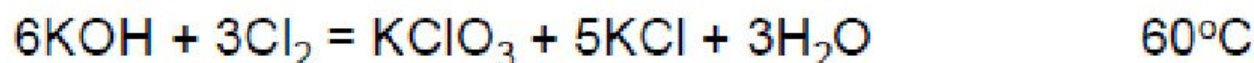
## 2. Хлориты



Структура  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$   
в кристаллическом состоянии

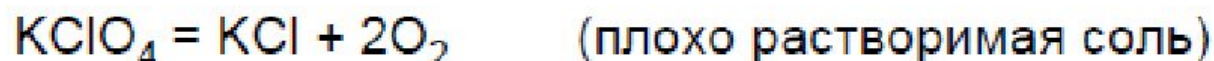
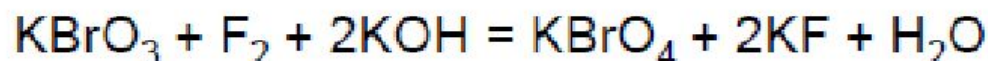
## Соли кислородных кислот Cl, Br, I

### 3. Хлораты, броматы, иодаты



(Br)

### 4. Перхлораты, перброматы, периодаты



# Межгалогенные соединения

<b>XY</b>	<b>XY<sub>3</sub></b>	<b>XY<sub>5</sub></b>	<b>XY<sub>7</sub></b>
<b>ClF</b>	<b>ClF<sub>3</sub></b>	<b>ClF<sub>5</sub></b>	
<b>BrF</b>	<b>BrF<sub>3</sub></b>	<b>BrF<sub>5</sub></b>	
<b>IF (неуст.)</b>	<b>(IF<sub>3</sub>)<sub>n</sub></b>	<b>IF<sub>5</sub></b>	<b>IF<sub>7</sub></b>
<b>BrCl (неуст.)</b>			
<b>ICl</b>	<b>I<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub></b>		
<b>IBr</b>			

# Межгалогенные соединения (МГС)

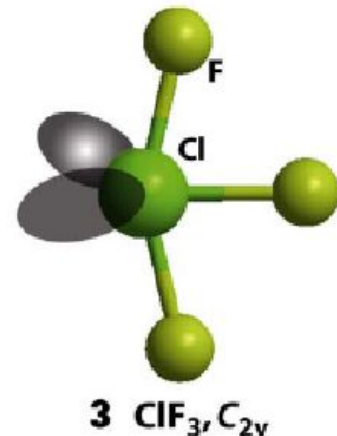
Галогены способны взаимодействовать между собой, образуя **МГС**

В МГС более электроотрицательный галоген принимает с.о. -1, а менее электроотрицательный – с.о. +n

Примеры МГС: **ClF**, **BrF<sub>3</sub>**, **IBr**, **IF<sub>5</sub>**

В МГС:

- ✓ F всегда имеет с.о. -1
- ✓ Наибольшая с.о. достигается в ряду Cl < Br < I
- ✓ Наибольшая с.о. Cl, Br, I достигается в комбинации с F
- ✓ Строение описывается на основе метода Гиллеспи

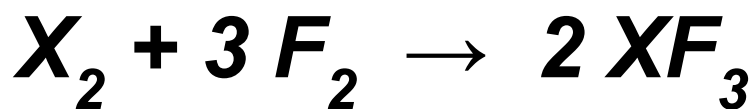


Revised 10/1  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver/F.W. Atkins, T.L. Atkinson, J.P. Bevan, M.T. Whittaker & A. Armstrong

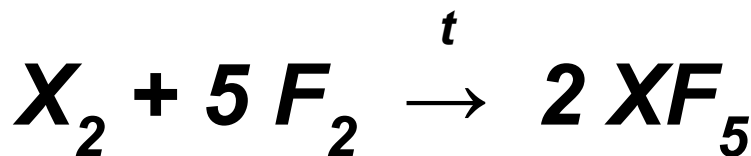
# Межгалогенные соединения

## Получение

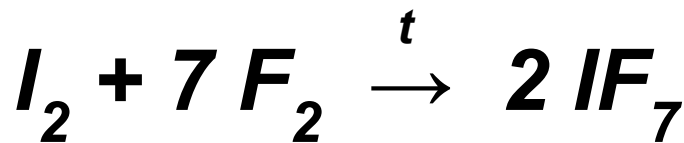
МГС образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ:



( $X = Cl: t = 200-300^{\circ}C$ ;  $X = Br: t = 20^{\circ}C$ ;  
 $X = I: t = -45^{\circ}C$  в растворителе  $CFCI_3$ ).

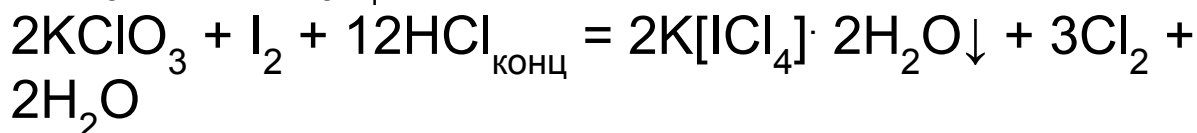
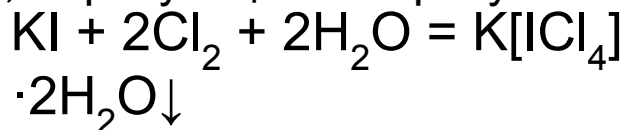


( $X = Cl: t = 350^{\circ}$  (250 атм),  
 $X = Br: t > 150^{\circ}C$ ,  $X = I: t = 20^{\circ}C$ )



( $t = 250-300^{\circ}C$ )

МГС, образующиеся в результате ОВР, стабилизируются в составе комплексов:



# Свойства МГС

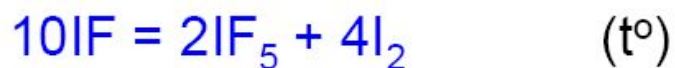
## 1. Способность к разложению



с образованием МГС

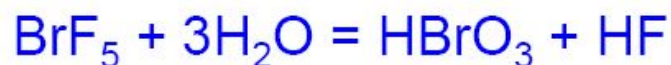


на составляющие

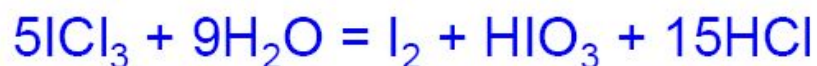


диспропорционирование

## 2. Взаимодействие с водой



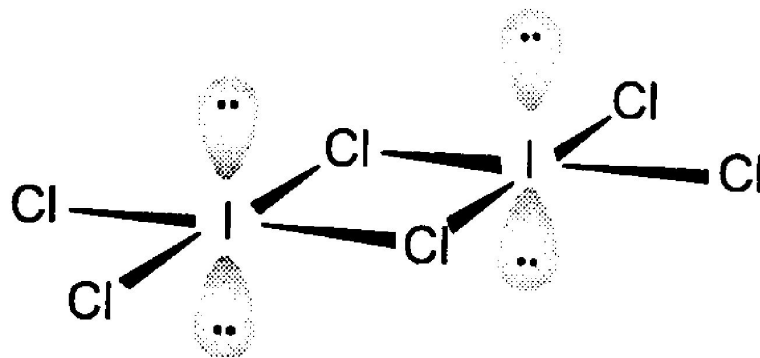
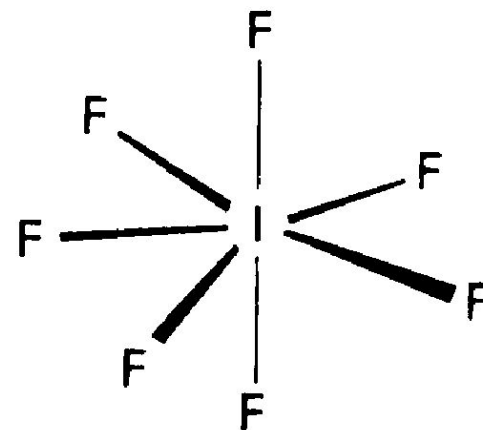
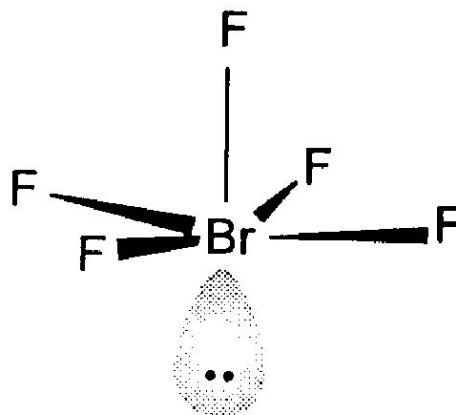
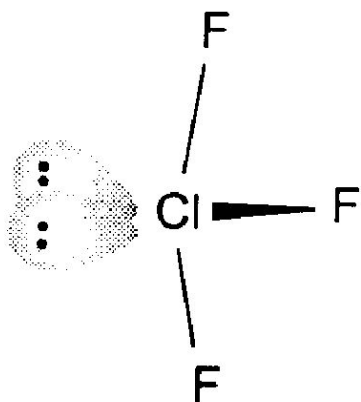
гидролиз



с диспропорционированием

# Межгалогенные соединения

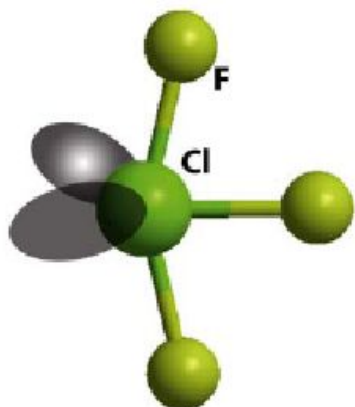
## Структура





# Строение МГС

Описание по методу Гиллеспи



3  $\text{ClF}_3, C_{2v}$

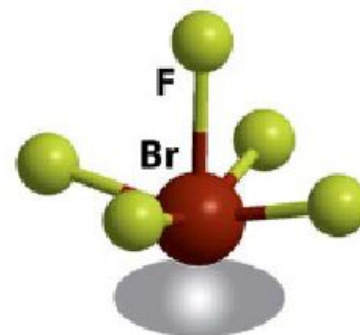
Structure 10-8  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by O.U. Wiley, Pat. Atkins T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Cotton

$\text{ClF}_3$

$$7e^- (\text{Cl}) + 3e^- (\text{F}) = 10e^-$$



T-образная молекула,  
псевдо-тригональная бипирамида



4  $\text{BrF}_5, C_{4v}$

Structure 10-9  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by O.U. Wiley, Pat. Atkins T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Cotton

$\text{BrF}_5$

$$7e^- (\text{Br}) + 5e^- (\text{F}) = 12e^-$$

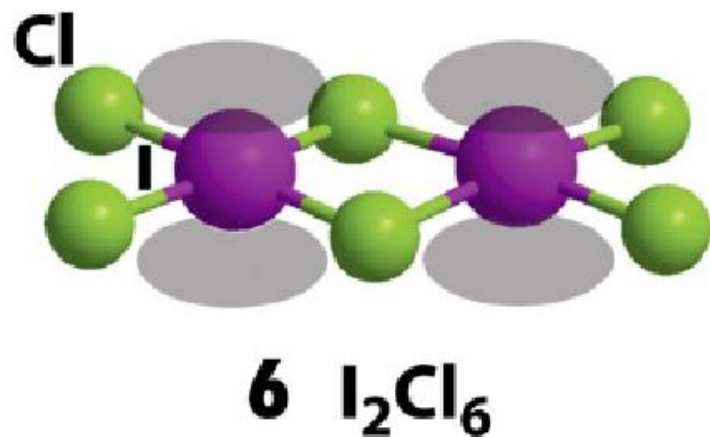
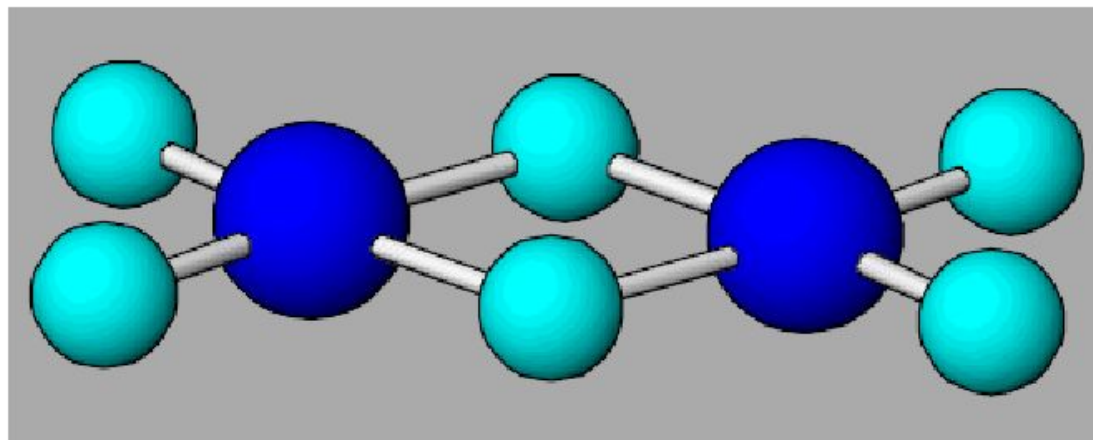


Квадратная пирамида,  
псевдо-октаэдр

# Строение МГС

Строение  $I_2Cl_6$

Всегда димер !



Описание по методу Гиллеспи:

$$7e^- (I) + 2e^- (Cl) + \frac{1}{2} \cdot 2e^- (\mu\text{-}Cl) = 10e^-$$

$AB_4E_2$  ←  $(4+1)e^-$ -пар  
квадрат, псевдо-октаэдр

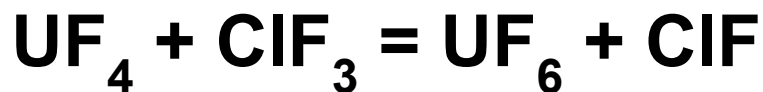
# Межгалогенные соединения

Чаще всего используют  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$ .

Окислители, бурно реагируют с органикой (взрыв), горит асбест, вытесняют кислород из оксидов:

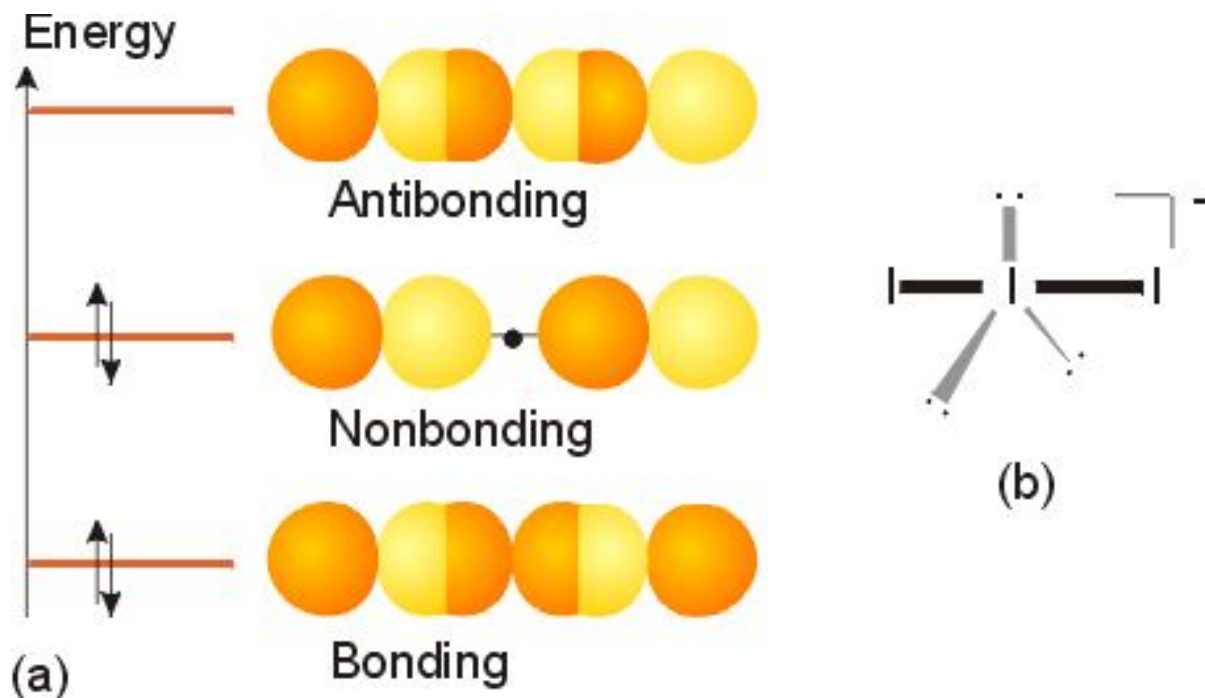


Используют в промышленности для получения  $\text{UF}_6$ :

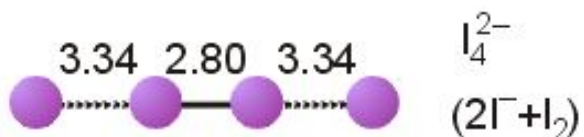
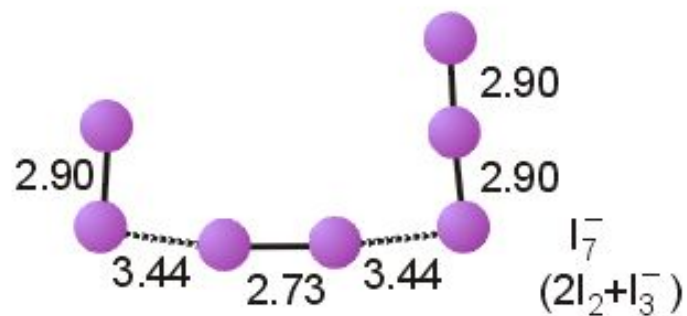
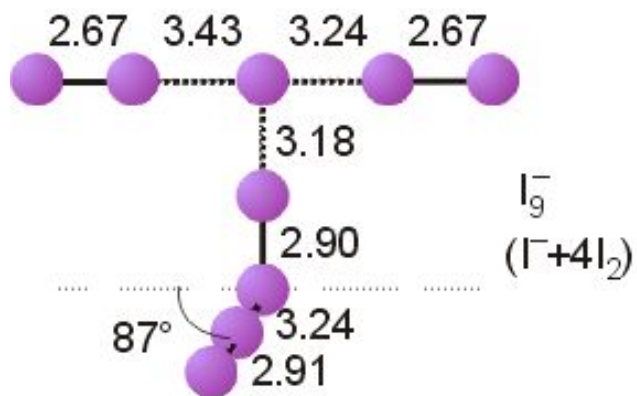
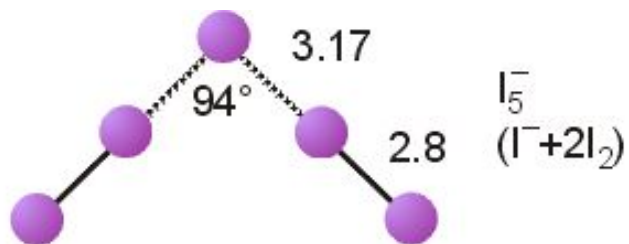


# Полиiodиды

Тяжелые галогены (особенно иод) являются **кислотами Льюиса**, особенно по отношению к молекулам (ионам), донорам электронных пар (**основаниям Льюиса**):



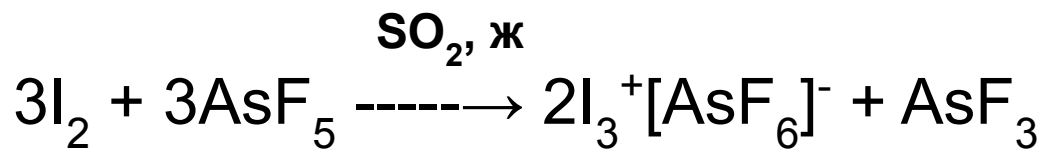
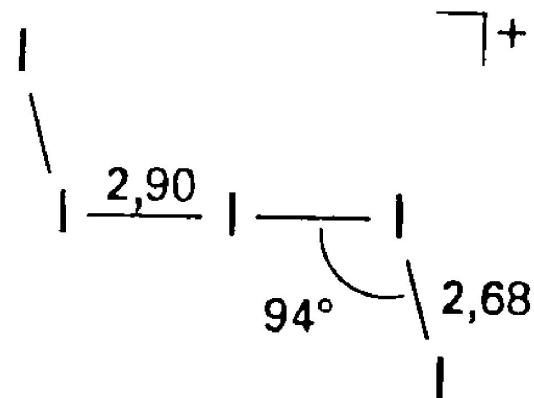
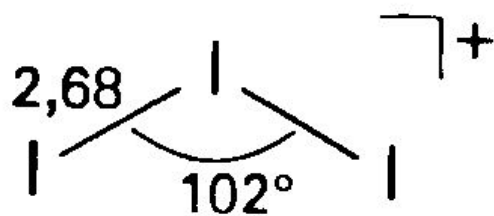
# Полиiodиды



# Полигалогенные катионы

$I_2$  в олеуме образует раствор синего цвета

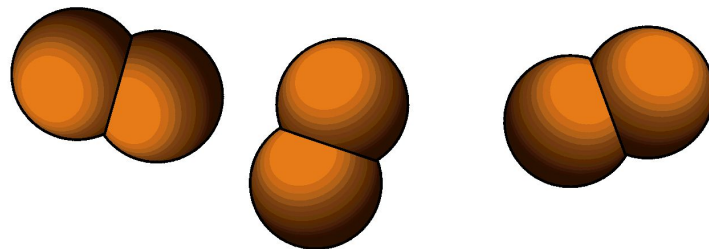
$I_2^+$  (парамагнитный),  $I_3^+$ ,  $I_5^+$ ,  $Br_5^+$ :



# Синяя реакция йода с крахмалом

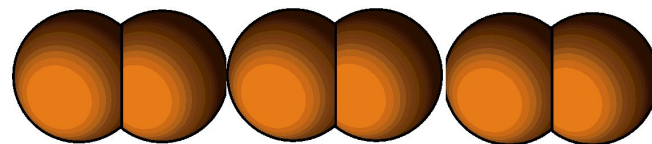
Расстояние между атомами в молекуле йода

**I-I 2.7 А**



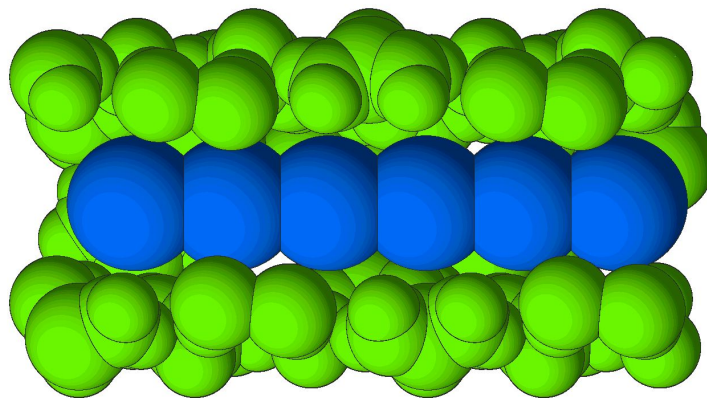
Расстояние между атомами соседних молекул

**I...I 4.3 А**



При включении в канал амилозы молекулы йода полимеризуются

**I - I 3.1 А**



## Общие закономерности

1. Все элементы существуют в виде 2х-атомных молекул. Изменение т.пл. и т.кип. указывает на ван-дер-ваальсово взаимодействие между  $X_2$
2. Проявляют свойства типичных неметаллов. Для F неизвестны положительные степени окисления
3. Галогены – окислители. Окислительная способность падает вниз по группе. F стабилизирует высшие с.о. почти всех элементов
4. Стабильность  $HX$  падает вниз по группе. Для  $HF$  характерны наиболее прочные водородные связи.
5. Легко образуются МГС, строение которых описывается по методу Гиллеспи
6. Кислородные соединения характеры для  $Cl, Br, I$ . Максимальная с.о. равна +7. Окислительная способность  $X^{+7}$  изменяется по ряду  $Br > Cl > I$ .
7. Наиболее стабильны с.о. -1 и +5. Особенность хлора – образование диоксида  $ClO_2$
8. Сила кислородных кислот уменьшается вниз по группе