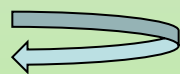


# Галогены



Общая характеристика

Фтор и его соединения

Бром и иод

Хлор

Хлороводород и соляная кислота

Оксиды и оксокислоты хлора

В группу галогенов входят фтор, хлор, бром, иод и аstat. Эти элементы составляют главную подгруппу VII группы периодической системы Д. И. Менделеева. Электронная конфигурация внешнего уровня у атомов этих элементов  $ns^2np^5$ , где n – номер периода.

Всего во внешнем электронном слое атомов галогенов 7 электронов, что определяет окислительные свойства галогенов.

Система эл		VII		И. Менделеев	
V	V			VIII	
		F	9		
N <sup>7</sup>	O	Cl	17		
P <sup>15</sup>	S	25	Mn	Fe <sup>27</sup>	Co <sup>28</sup> Ni
As <sup>33</sup>	Se				
41 Nb	42	Br	35	Ru <sup>45</sup>	Rh <sup>46</sup> Pd
Sb <sup>51</sup>	Te				
73 Ta	74	43	Tc	Os <sup>77</sup>	Ir <sup>78</sup> Pt
Bi <sup>83</sup>	Po				
		I	53		
* Ряд лан					
Eu <sup>64</sup>	Gd <sup>65</sup>	75	Re	Ho <sup>68</sup>	Er <sup>69</sup> Tm <sup>70</sup> Y
** Ряд ак					
Am <sup>95</sup>	Cm <sup>96</sup>	At	85	Es <sup>100</sup>	Fm <sup>101</sup> Md <sup>102</sup> (No)



Для галогенов наиболее характерна степень окисления  $-1$ . Но в соединениях, содержащих кислород, галогены (кроме фтора) имеют положительные степени окисления.

степень окисления	F	Cl	Br	I
$-1$		HCl	HBr	HI
0	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
$+1$	—	HClO	HBrO	IF
$+V$	—	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
$+VII$	—	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub>

# Распространение в природе и важнейшие соединения галогенов

$\text{CaF}_2$  - плавиковый шпат

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  - криолит

$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  -  
фторапатит

$\text{NaCl}$  - каменная соль

$\text{KCl}$  - сильвин

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  
карналлит



бромиды

$\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{MgBr}_2$

в отложениях хлоридов

$\text{KIO}_3$  и  $\text{KIO}_4$  в залежах

селитры, подземных

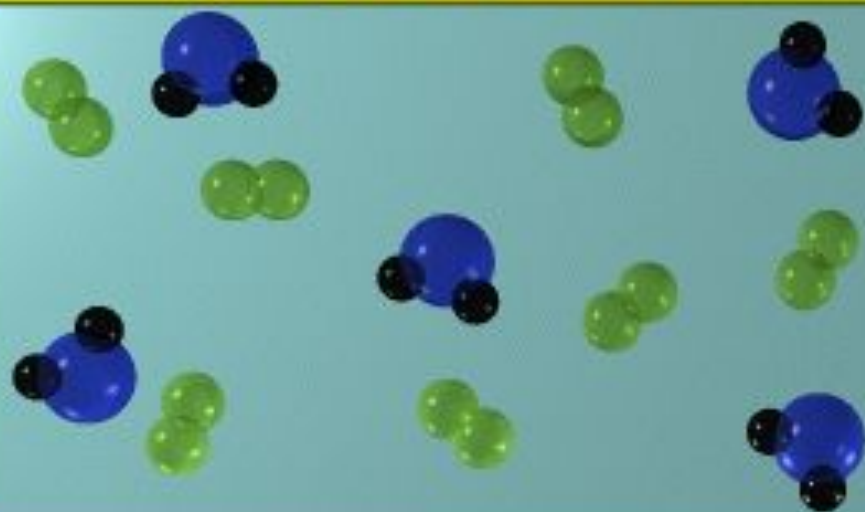
водах, морских растениях

Простые вещества - галогены - "физически" слабо растворимы в воде (ковалентные молекулы в полярном растворителе растворяются плохо), однако одновременно протекают химические реакции взаимодействия с водой.

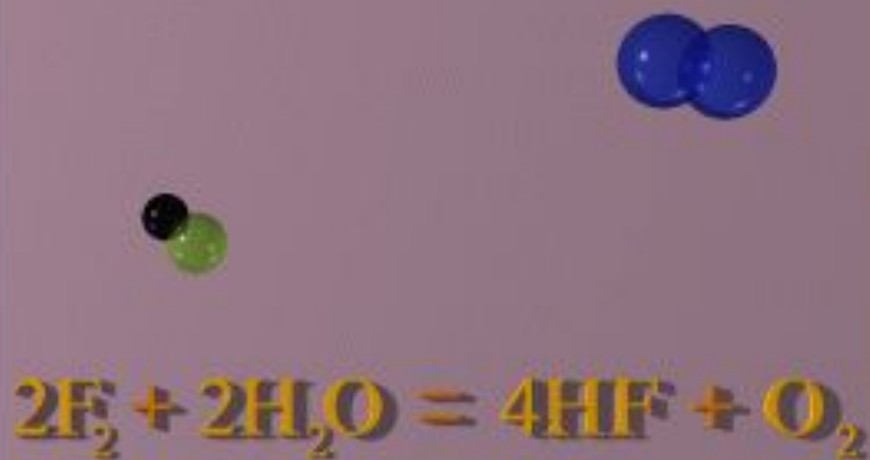
Фтор разлагает ее. Остальные галогены реагируют с водой менее бурно.

**Растворение галогенов в воде - совокупность 2-х процессов:**

**ФИЗИЧЕСКОЕ  
РАСТВОРЕНИЕ**



**ХИМИЧЕСКОЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**



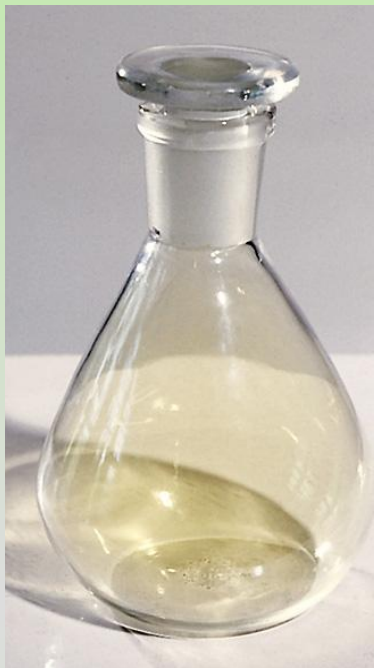
Галогены образуют двухатомные непрочные молекулы. Легкость распада молекул галогенов на атомы – одна из причин их высокой химической активности.

В свободном состоянии галогены состоят из двухатомных молекул:  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ . Астат – радиоактивный элемент и может быть получен только искусственным путем.





# Агрегатное состояние и цвет галогенов



**Фтор (газ)**



**Хлор (газ)**



**Бром (жидкость)**



**Иод (кристаллы)**

**Сильно ядовиты!**

С увеличением молекулярной массы наблюдается закономерное изменение физических свойств галогенов:

а) увеличивается радиус атомов и образуемых ими отрицательных ионов,

б) усиливается интенсивность окраски,

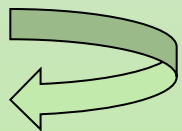
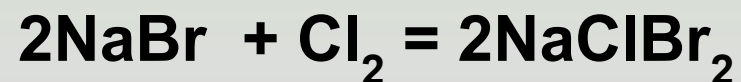
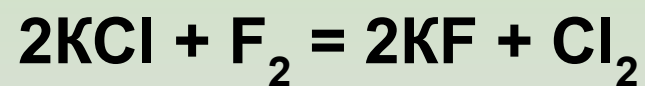
в) увеличиваются температуры плавления и кипения простых веществ,

г) уменьшается прочность химических связей в молекулах.

Все галогены образуют водородные соединения — галогеноводороды

Галогеноводород	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$
HF	-83,0	+19,5
HCl	-114,2	-84,8
HBr	-89,0	-67,0
HI	-51,0	-35,0

С увеличением порядкового номера окислительная способность галогенов в свободном состоянии падает. Поэтому каждый предыдущий галоген вытесняет последующий из его соединений с металлами и водородом, например:



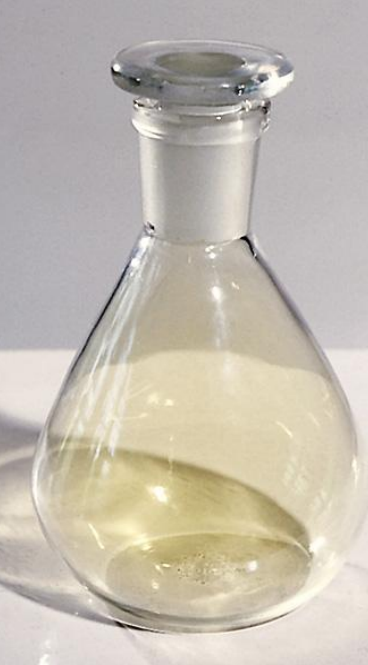
Сродство к электрону и электроотрицательность для атомов галогенов очень велики.

Поэтому галогены проявляют высокую химическую активность.

Наиболее характерным химическим процессом для них является участие в окислительно-восстановительных реакциях, сопровождающихся разрывом связи Г-Г с присоединением к нейтральному атому галогена одного электрона:  $\text{G}^0 + \text{e}^- = \text{G}^-$ .

Особенно активен газообразный фтор.

Он непосредственно реагирует почти со всеми элементами периодической системы, даже с некоторыми инертными газами (Rn, Xe, Kr).



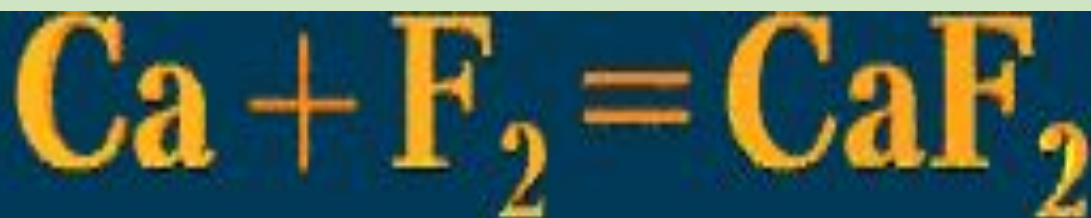
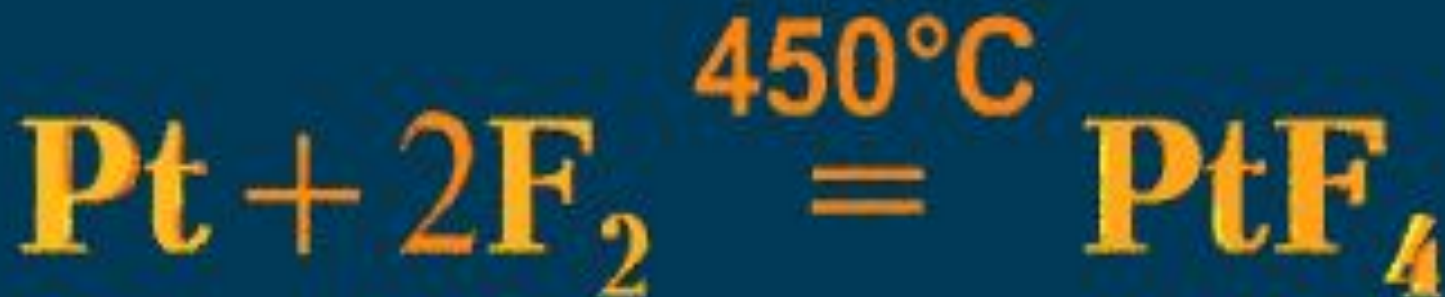
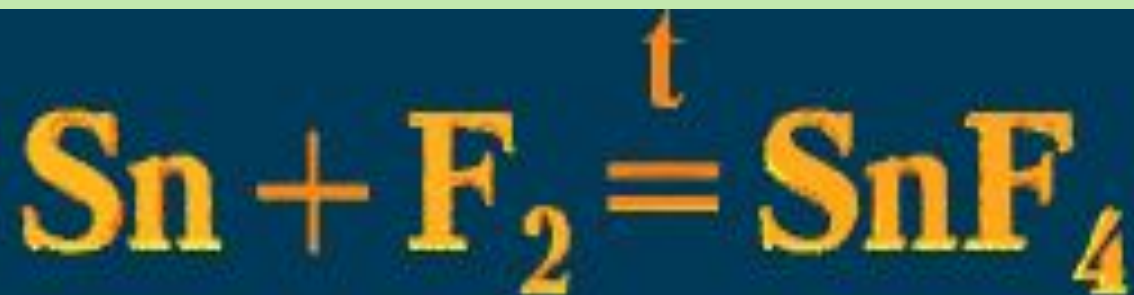
# Фтор

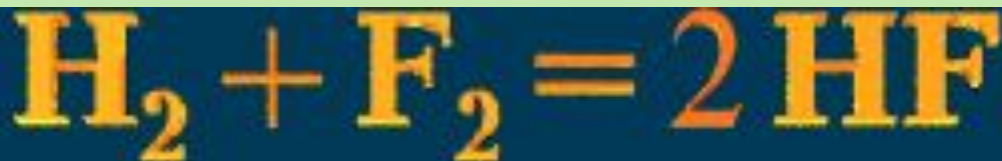
**Фтор – самый сильный окислитель из всех известных элементов. Химически очень активен. Энергия связи в молекуле фтора невелика.**

**Фтор вступает в те же группы химических реакций, что и хлор, однако эти реакции зачастую протекают в более мягких условиях и сопровождаются выделением большого количества энергии.**

**Подавляющее большинство металлов соединяется с фтором уже при обычных условиях, причем фтор окисляет их до максимальных степеней окисления.**

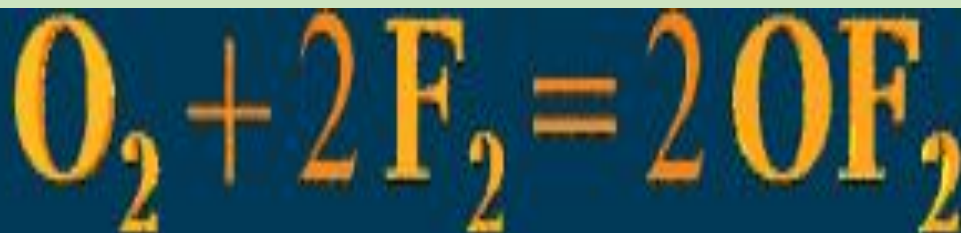
**Натрий и кальций в атмосфере фтора воспламеняются.**



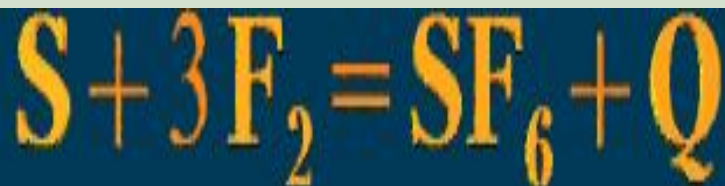
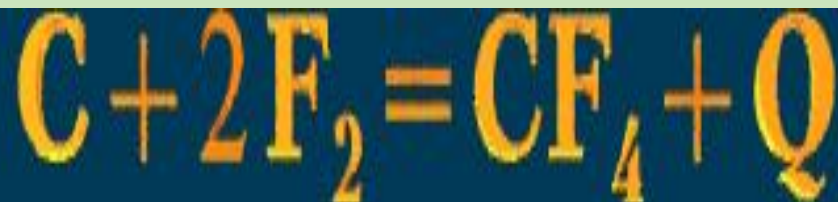
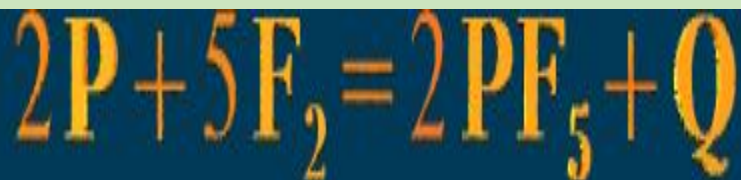


С водородом фтор реагирует со взрывом, который происходит даже при сильном охлаждении газов и в темноте.

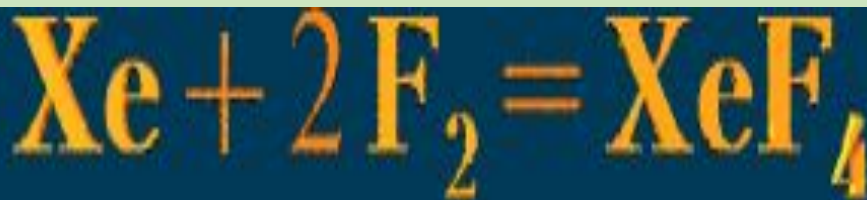
С кислородом фтор реагирует в электрическом разряде, при этом образуется ряд соединений, в которых кислород электроположителен.



Древесный уголь, сера, кремний, фосфор, бром, иод при соприкосновении с фтором воспламеняются.

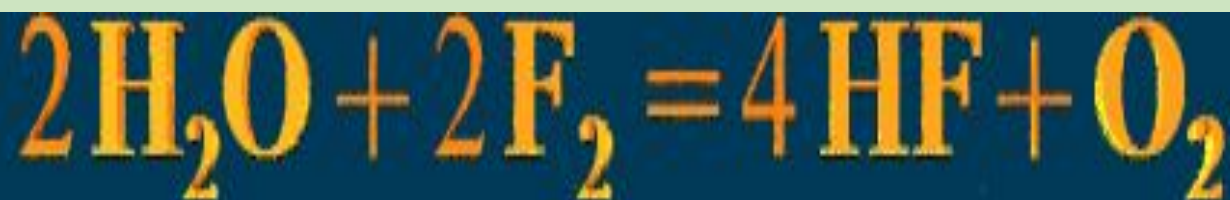


Фтор окисляет и некоторые инертные газы. В настоящее время получены фториды ксенона, криптона и радона.



Благодаря высокой химической активности фтор способен окислять устойчивые к окислению неорганические соединения.

При действии фтора на аморфный оксид кремния(IV) или горячую воду последние воспламеняются и горят с выделением газообразного кислорода (исключительно редкий случай! - кислород является продуктом горения, а не его причиной).





Из-за высокой химической активности и большой прочности соединений фтора его получение в свободном состоянии возможно лишь электролизом их расплавов.

Для этих целей обычно используют смесь **HF-KF** или фторогидрогенаты калия.

# HF

Фтороводород (**HF**) - бесцветная жидкость с аномально высокими  $t_{пл}$  и  $t_{кип}$  среди галогеноводородов. Это объясняется большой склонностью молекул **HF** к ассоциации за счет водородных связей.

Энергия водородных связей **FH...FH** составляет примерно 42кДж/моль, средняя степень полимеризации в газовой фазе (при  $t_{кип}$ ) равна 4.

Даже в состоянии газа фторид водорода состоит из смеси полимеров  **$H_2F_2$ ,  $H_3F_3$ ,  $H_4F_4$ ,  $H_5F_5$ ,  $H_6F_6$** .

Простые молекулы **HF** существуют лишь при температуре выше 90<sup>0</sup>С.

Характерная особенность фтороводородной (плавиковой) кислоты - ее способность взаимодействовать с диоксидом кремния.

Поэтому ее нельзя хранить в стеклянной посуде. Хранят ее обычно в сосудах из свинца, каучука, полиэтилена или парафина.

Она токсична и при попадании на кожу вызывает плохо заживающие болезненные язвы.



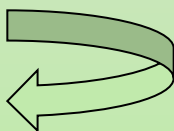
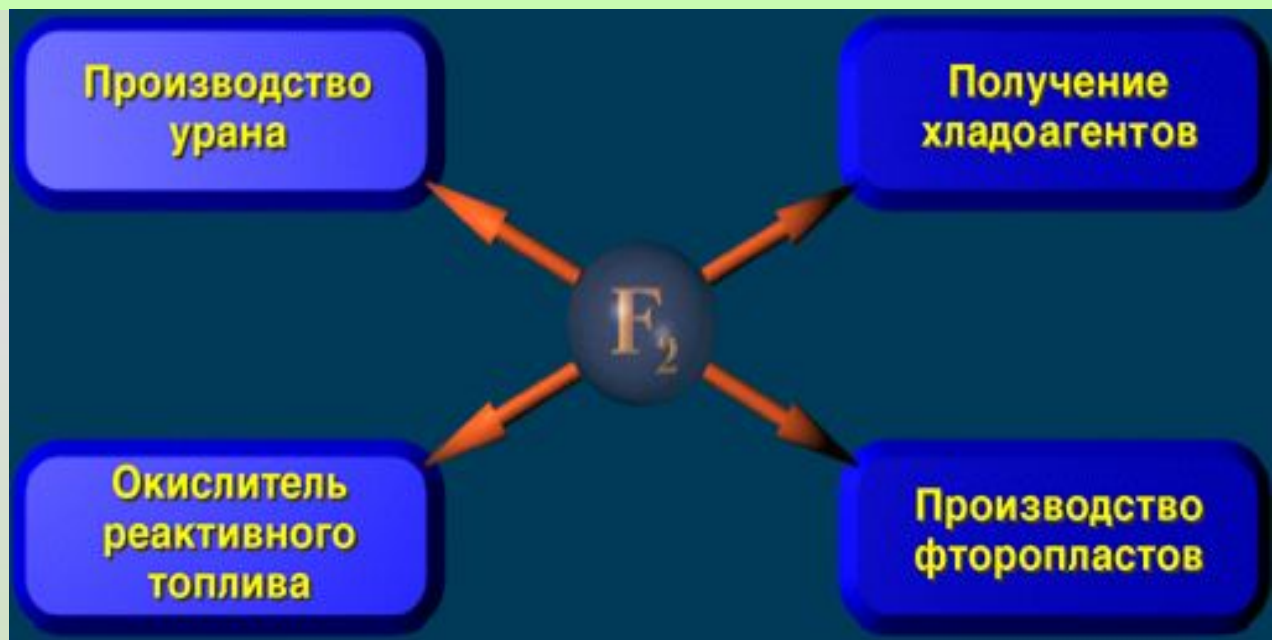
Поскольку часть молекул  $\text{HF}$  связана в комплексные ионы  $\text{HF}_2^-$  (а также  $\text{H}_2\text{F}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{F}_4^-$ , ...), относительное содержание ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  незначительно, и потому раствор  $\text{HF}$  является кислотой средней силы.

По этой же причине при нейтрализации растворов плавиковой кислоты образуются не фториды, а фторогидрогенаты типа  $\text{K}[\text{HF}_2]$ ,  $\text{K}[\text{H}_2\text{F}_3]$ ,  $\text{K}[\text{H}_3\text{F}_4]$ ,  $\text{K}[\text{H}_4\text{F}_5]$ .

Широкое применение фтора началось в связи с работами по разделению изотопов урана.

В настоящее время фтор широко применяется для синтеза различных хладагентов и полимерных материалов - фторопластов, отличающихся высокой химической стойкостью.

Жидкий фтор и ряд его соединений применяются в качестве окислителя ракетного топлива.



*Бром*

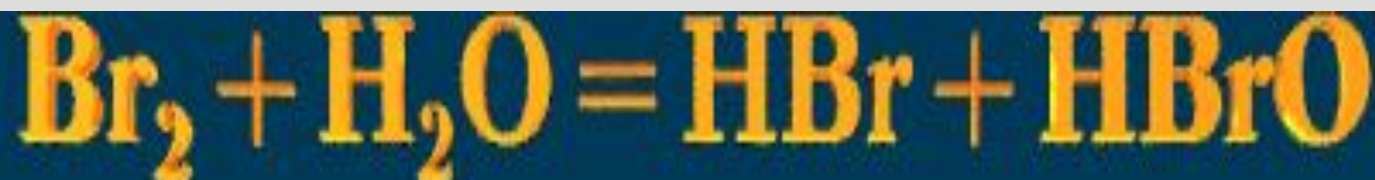


*Иод*

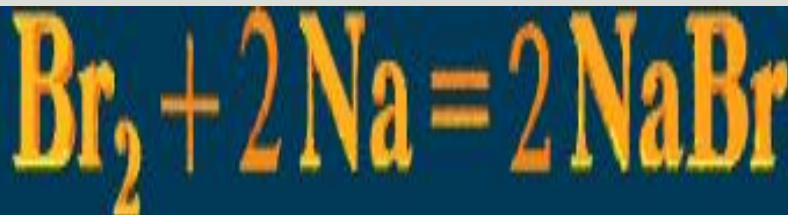
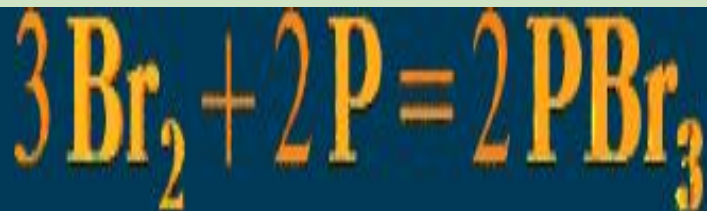
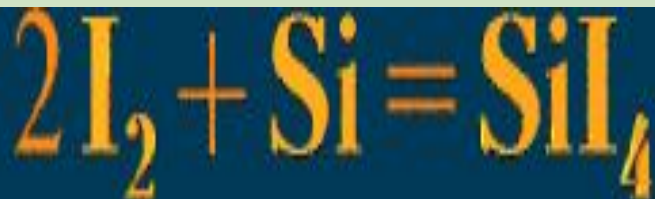


**Бром – летучая красно-бурая жидкость, иод – чёрное кристаллическое вещество с металлическим блеском.**

С химической точки зрения бром и иод обладают сходными свойствами с остальными галогенами, хотя и менее активны, чем фтор и хлор.



При взаимодействии с металлами и неметаллами бром и иод образуют соответственно бромиды и иодиды.



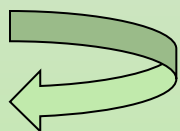
Бром и иод при взаимодействии с активными металлами образуют ионные, а с элементами переходного типа и неметаллами ковалентные соединения.

Водные растворы  $\text{HI}$  и  $\text{HBr}$  являются сильными кислотами, которые называются бромоводородной и иодоводородной.

Они проявляют все характерные свойства кислот - реагируют с основными и амфотерными оксидами, щелочами и нерастворимыми в воде основаниями, солями.

Соли этих кислот - бромиды и иодиды - по внешнему виду похожи на хлориды.

Большинство из них хорошо растворимы в воде. Исключение  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgI}$ .

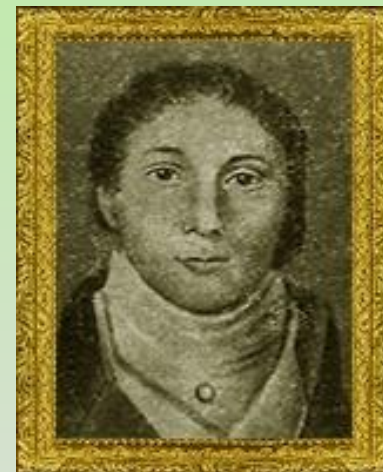


*Хлор*



# История открытия хлора

Карл Вильгельм Шееле  
(1742 – 1786)



В 1774г. химик К.Шееле, изучая действие муриевой кислоты (р-р  $\text{HCl}$ ) на пиролюзит ( $\text{MnO}_2$  - природный оксид марганца (IV)), обнаружил выделение желтого удушливого газа.

Будучи приверженцем господствующей в то время флогистонной теории, Шееле полагал, что при взаимодействии пиролюзита с муриевой кислотой из нее выходит флогистон, причем сама она превращается в желтый газ. В 1807г. английский химик Г.Деву при электролизе поваренной соли получил тот же газ, что и Шееле. Деву первый в 1810г. и дал хлору название "хлорин" ("хлорос" - желто-зеленый). В 1812г. Ж.Гей-Люссак переименовал его в хлор.

# Физические свойства



**Хлор – газ жёлто-зелёного цвета, со специфическим запахом. Ядовит. При  $-34^{\circ}\text{C}$  легко сжижается, при  $-101^{\circ}\text{C}$  затвердевает, образуя зеленоватые кристаллы. В 1 л воды растворяется около 2 л хлора, образуя раствор жёлтого цвета – «хлорную воду».**

# Химические свойства хлора

$\text{Cl}_2$

+

БРОМИД ИЛИ ИОДИД

БРОМ ИЛИ ЙОД И  
ХЛОРИДЫ

$\text{Cl}_2$

+

ВОДОРОД

ХЛОРОВОДОРОД

$\text{Cl}_2$

+

ВОДА

ХЛОРОВОДОРОДНАЯ  
И ХЛОРНОВАТИСТАЯ  
КИСЛОТА

$\text{Cl}_2$

+

ЩЕЛОЧИ

ХЛОРИДЫ И  
ГИПОХЛОРИТЫ  
ИЛИ ХЛОРАТЫ

$\text{Cl}_2$

+

МЕТАЛЛЫ

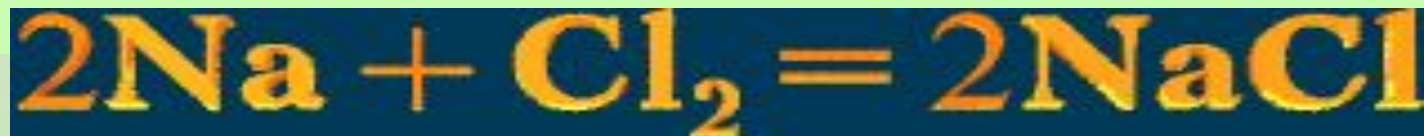
ХЛОРИД МЕТАЛЛА

## Химическая активность хлора

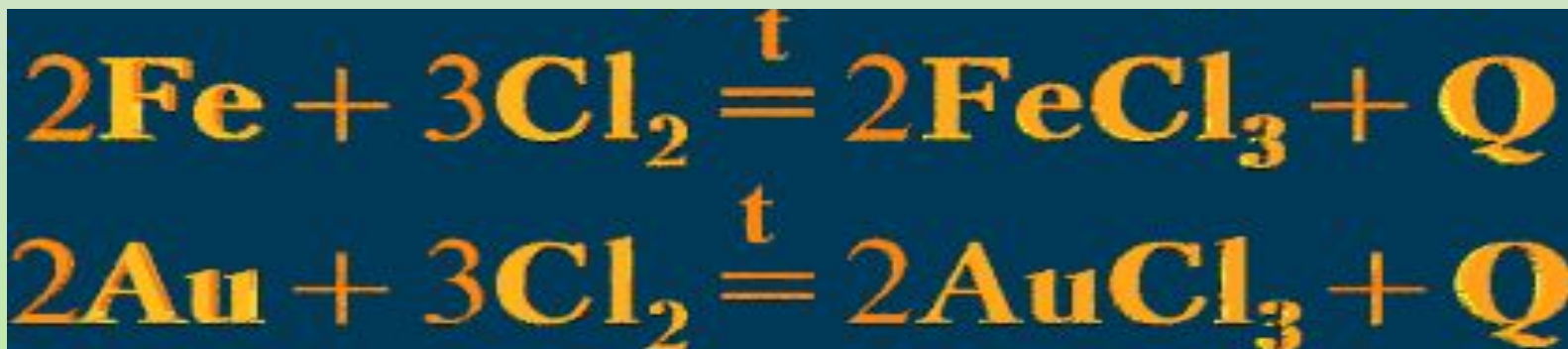
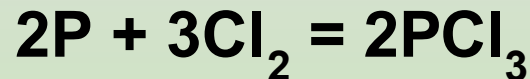
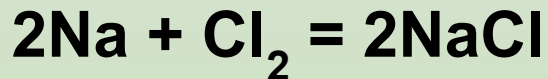
В обычных условиях простое вещество хлор относительно химически инертно.

Это следствие относительной прочности связи **Cl-Cl** в молекуле (Энергия связи составляет 242кДж/моль).

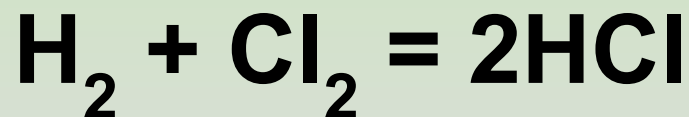
Однако, при повышенной температуре, действии облучения с различной энергией, а также в присутствии следов влаги химическая активность его значительно повышается, и в этих условиях хлор может реагировать с металлами, неметаллами, сложными неорганическими и органическими веществами.



Хлор один из самых активных неметаллов, несколько менее активный, чем фтор. Хлор легко присоединяет электрон и образует хлориды со степенью окисления  $-1$ . Существуют и положительные степени окисления хлора вплоть до  $+7$ . Известны следующие оксиды хлора:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Все они неустойчивы, могут быть получены только косвенным путем и являются сильными окислителями, как и сам хлор. Хлор непосредственно реагирует с металлами и неметаллами:



При взаимодействии хлора с водородом образуется хлороводород:



При обычных условиях реакция идет медленно, при сильном нагревании или освещении – со взрывом.

Хлор не взаимодействует непосредственно с углеродом, азотом и кислородом.

## Взаимодействие хлора с водой:

Раствор хлора в воде (хлорная вода) содержит две кислоты – соляную HCl и хлорноватистую HClO, а также молекулярный хлор.

Хлорноватистая кислота неустойчивая и распадается на хлорид водорода и атомарный кислород:



Выделяющийся при этом атомарный кислород очень активен, за счет чего хлорная вода является сильным окислителем.



## Со щелочами:

Хлор взаимодействует с раствором NaOH, образуя соль хлорноватистой кислоты (гипохлорит) и хлорид натрия:



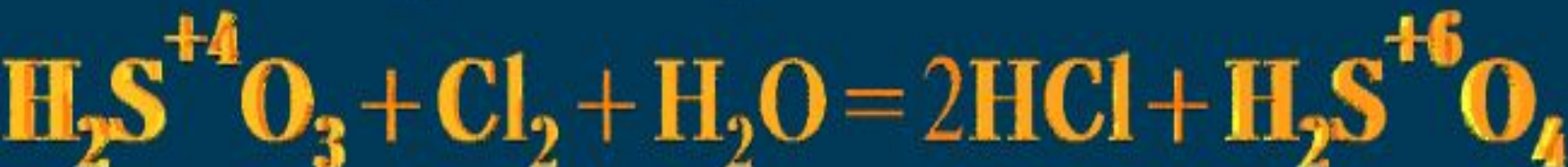
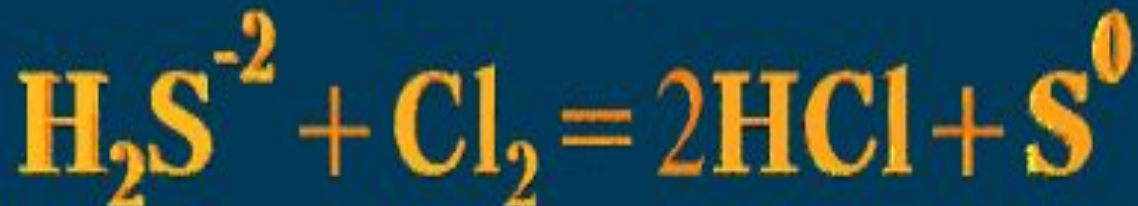
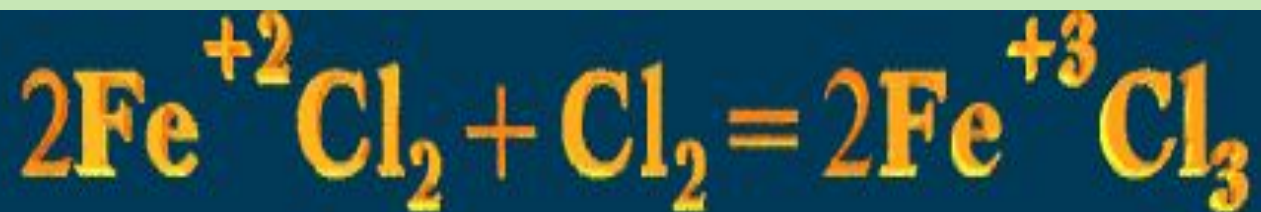
При пропускании хлора в горячий раствор щелочи образуется смесь растворов хлорида и хлората (в случае KOH образуется бертолетова соль):



Хлорная известь

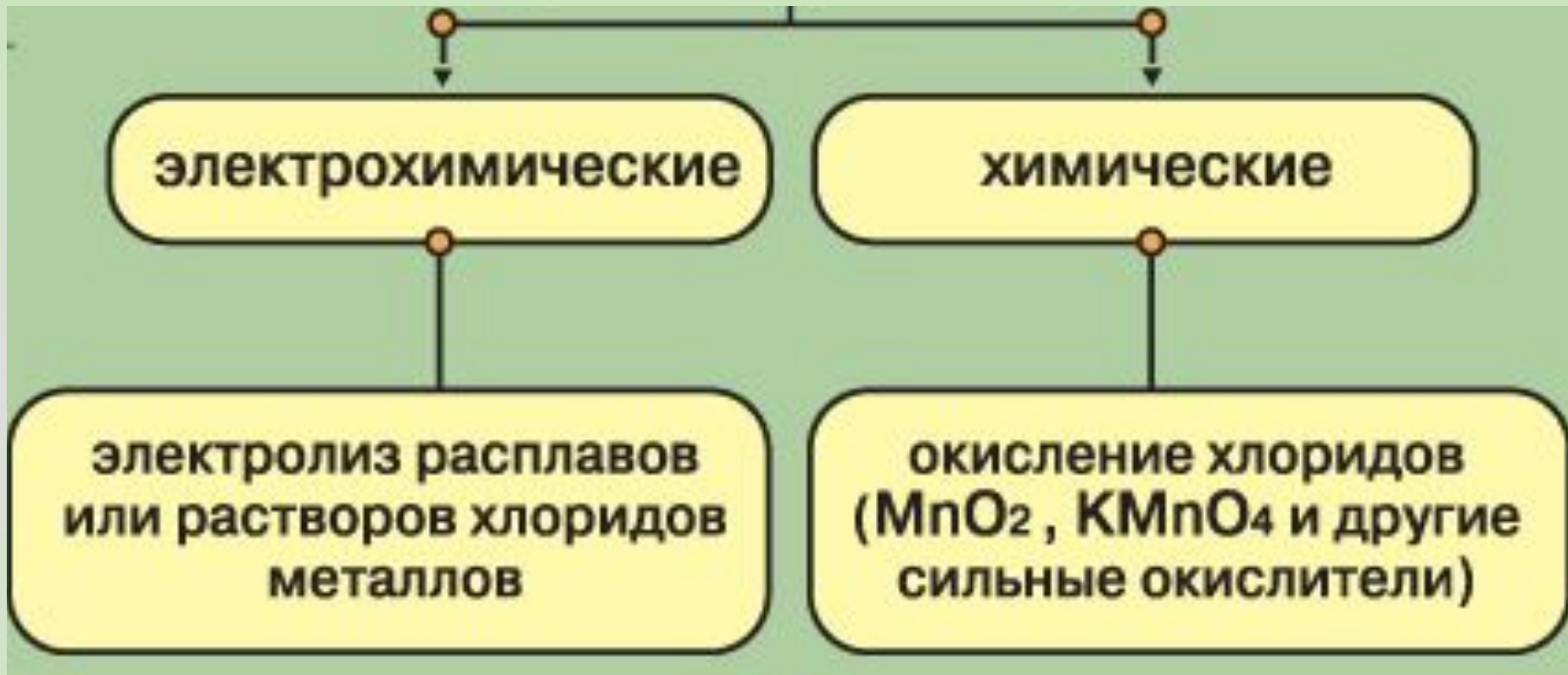


## Окислительные свойства хлора:



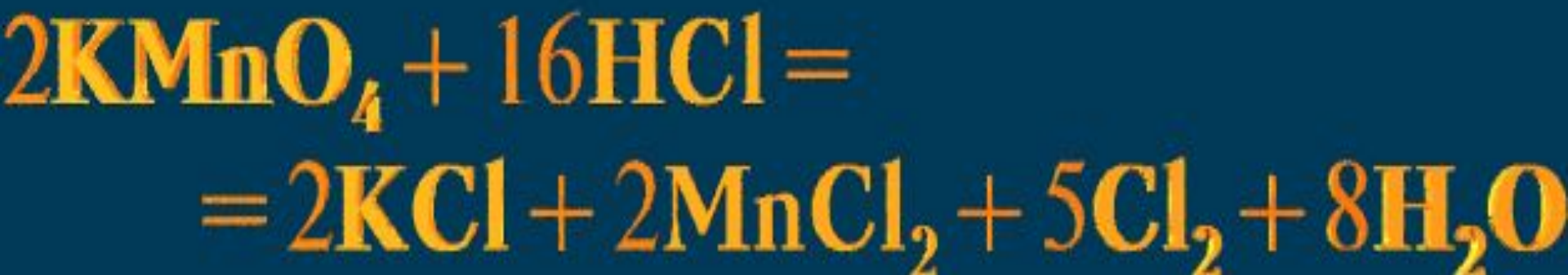


# Способы получения хлора



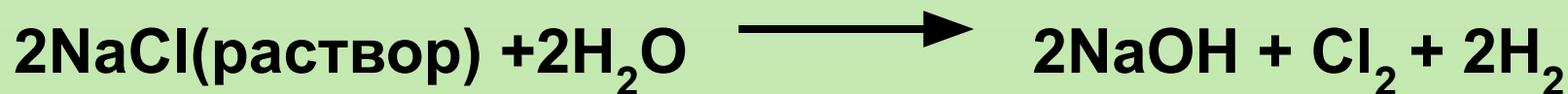
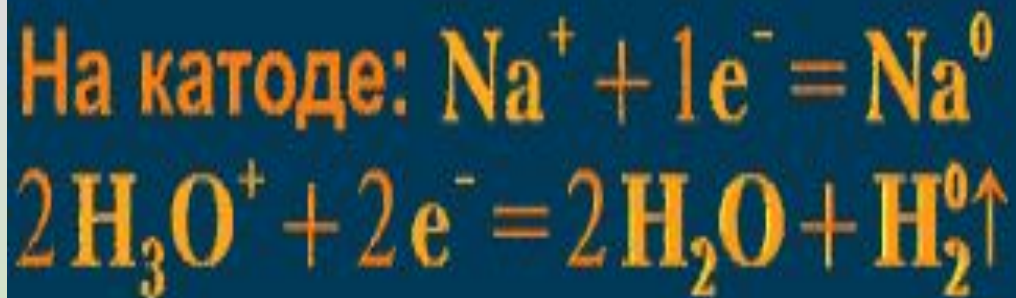
Для лабораторного получения хлора обычно используют реакцию соляной кислоты с  $\text{MnO}_2$  или  $\text{KMnO}_4$ .

Во втором случае реакция протекает энергичнее и не требует нагревания.



Основным промышленным способом получения хлора является электролиз концентрированного раствора  $\text{NaCl}$ . При электролизе на аноде выделяется хлор, а в прикатодном пространстве выделяется водород и образуется  $\text{NaOH}$ .

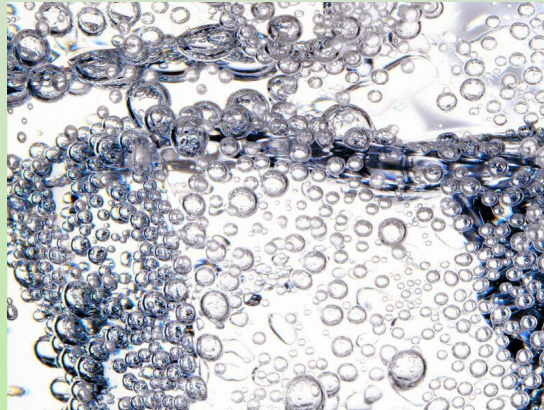
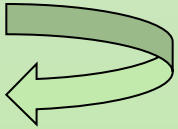
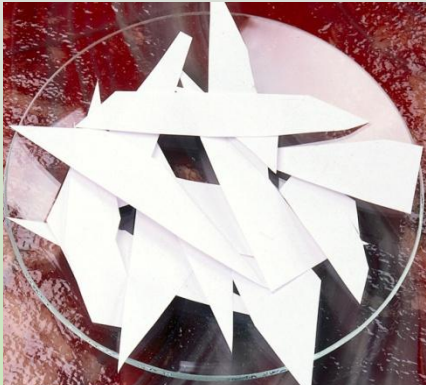
На аноде:





# Применение хлора

Будучи практически наиболее важным из всех галогенов, хлор в больших количествах используется для отбеливания тканей и бумажной массы, обеззараживания питьевой воды (примерно 1,5г на  $1\text{м}^3$ ), получения соляной кислоты и в других отраслях техники. Ежегодное мировое потребление хлора исчисляется миллионами тонн.



Хлороводород Соляная кислота

**Хлороводород  $\text{HCl}$  – бесцветный удушливый ядовитый газ, тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде с образованием соляной кислоты.**

**Растворимость хлороводорода очень высокая –  
1л  $\text{H}_2\text{O}$  : 450л  $\text{HCl}$ .**

**Концентрированная соляная кислота «дымит» на воздухе, т. к. выделяющийся из неё хлороводород притягивает пары воды.**

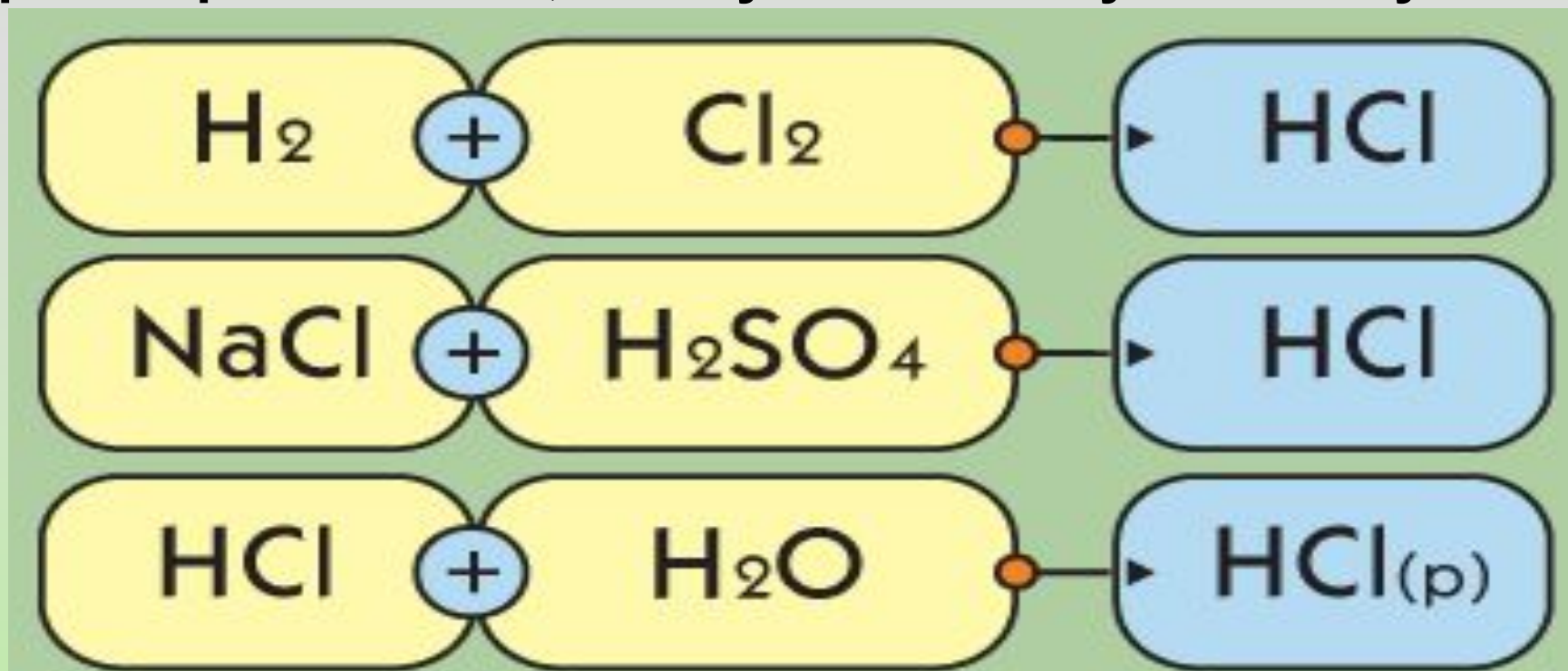




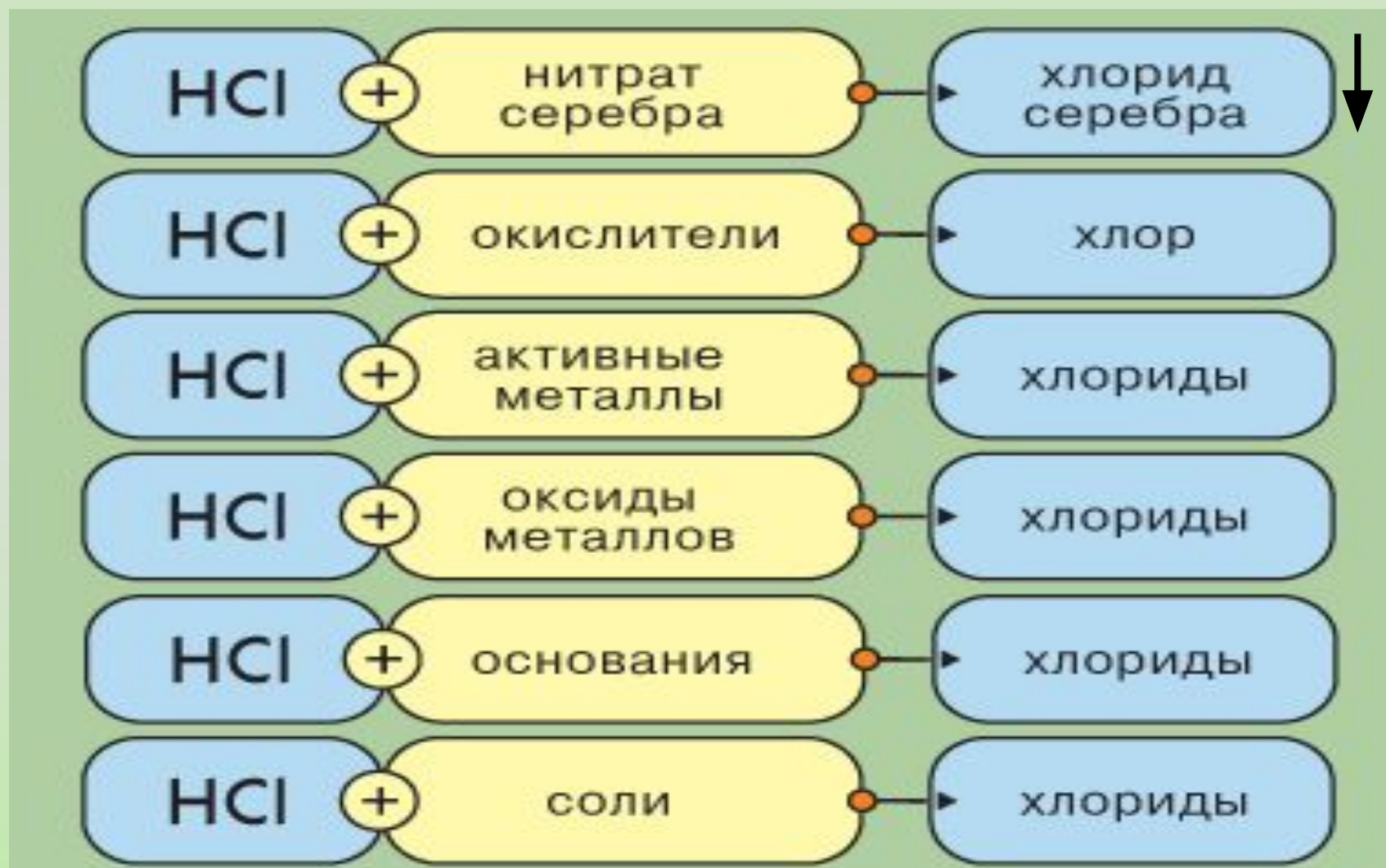
В лаборатории хлороводород получают из хлорида натрия и концентрированной серной кислоты:



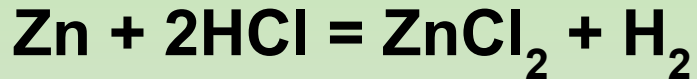
В промышленности хлороводород получают, сжигая водород в струе хлора. Далее хлороводород растворяют в воде, и получают соляную кислоту.



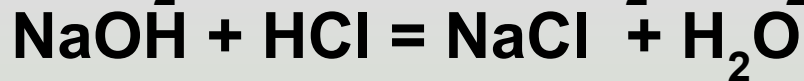
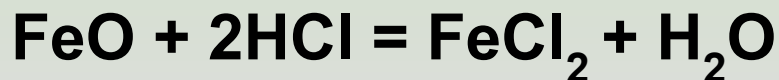
**В водном растворе соляная кислота является сильной кислотой и вступает в реакции, характерные для этого класса химических соединений.**



Соляная кислота – сильная, одноосновная, взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, например:

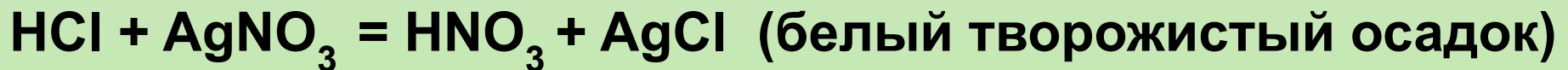


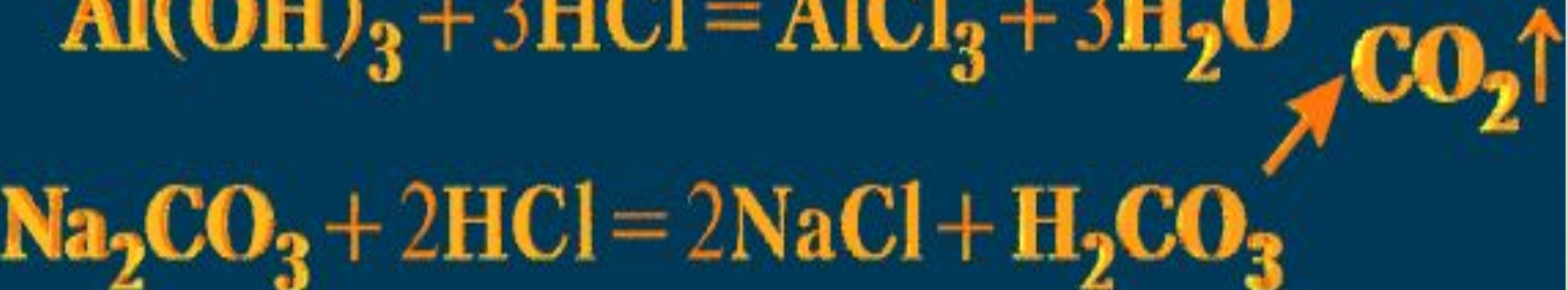
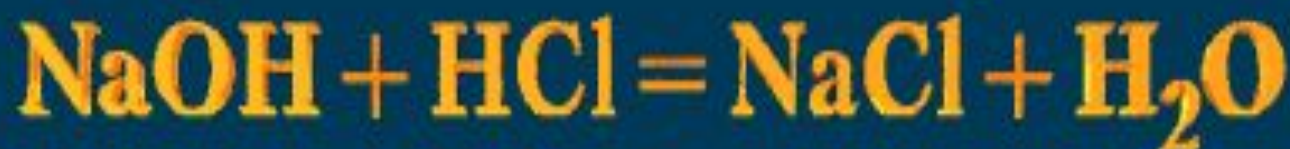
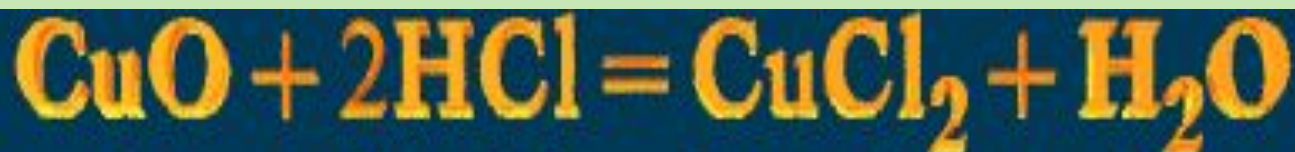
Как восстановитель реагирует с оксидами и гидроксидами многих металлов:



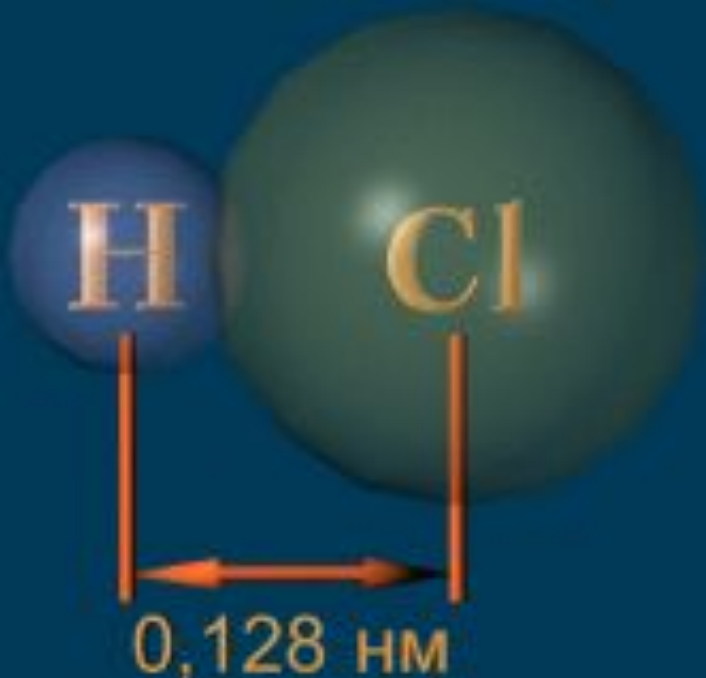
Соли соляной кислоты – хлориды, хорошо растворимы в воде.

Образование осадка  $\text{AgCl}$  при взаимодействии ионов  $\text{Cl}^-$  с ионами  $\text{Ag}^+$  используется в качественном анализе.

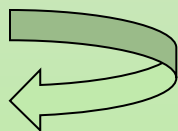








Хлороводородная кислота (**HCl**) используется в производстве неорганических хлоридов, угольной кислоты, лекарств, красителей, многих органических веществ, содержащих хлор.



# *Оксиды и оксокислоты хлора*



Известны следующие оксиды хлора:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Все они неустойчивы, могут быть получены только косвенным путем и являются сильными окислителями, как и сам хлор.

Оксиды хлора реагируют с водой, образуя кислородсодержащие кислоты: хлорноватистую  $\text{HOCl}$ , хлористую  $\text{HClO}_2$ , хлорноватую  $\text{HClO}_3$  и хлорную  $\text{HClO}_4$ .

Все соединения с хлором в положительных степенях окисления являются очень сильными окислителями. Наиболее сильно окислительные свойства выражены у хлорноватистой кислоты, хотя она слабая и неустойчивая. Сила кислот и их окислительные свойства – различные понятия.

Свободные кислородсодержащие кислоты хлора неустойчивы и, кроме хлорной кислоты, существуют только в растворе. Все они являются сильными окислителями.

Кислородные кислоты хлора и их соли являются хорошими окислителями.

В ряду  $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$  сила кислот возрастает, а окислительные свойства ослабевают.

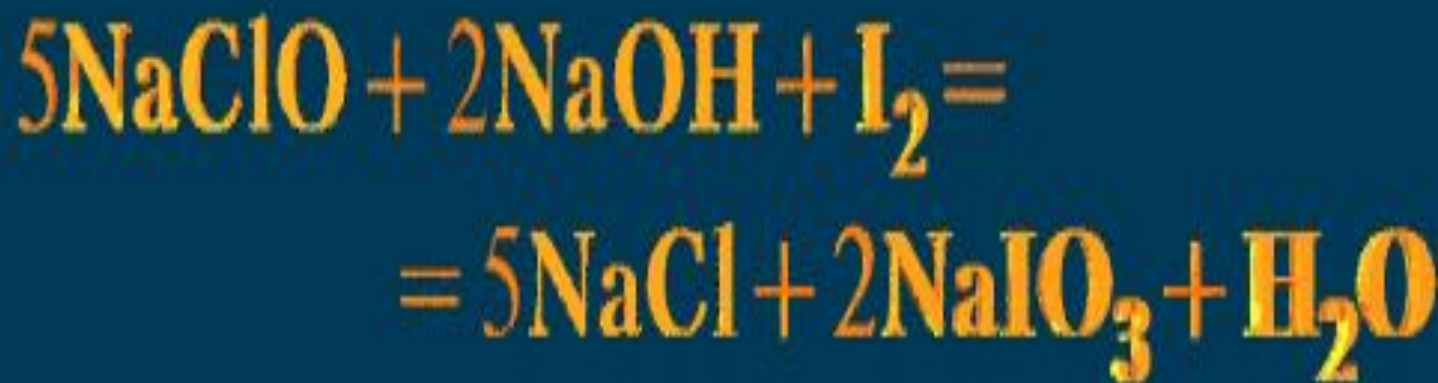
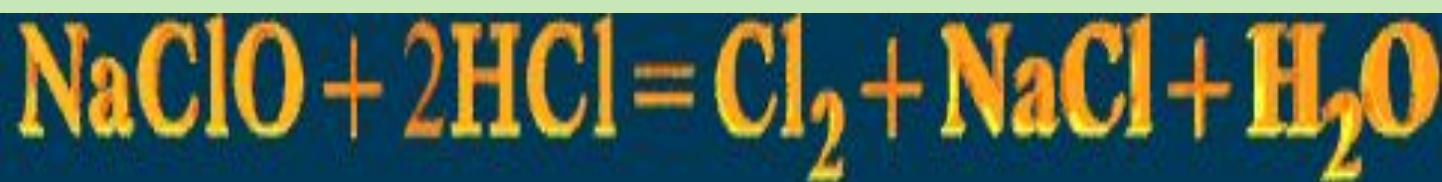
Хлорная кислота ( $\text{HClO}_4$ ) и ее соли в растворах - слабые окислители, в то время как хлорноватистая кислота ( $\text{HClO}$ ) и ее соли проявляют сильные окислительные свойства.

Хлорноватистая	$\text{HClO}$	гипохлориты
Хлористая	$\text{HClO}_2$	хлориты
Хлорноватая	$\text{HClO}_3$	хлораты
Хлорная	$\text{HClO}_4$	перхлораты

Хлорноватистая кислота - слабая кислота. Образуется при взаимодействии хлора с водой. Существует только в водных растворах, легко разлагается, особенно на свету.

Разрушает органические красители, чем и объясняется отбеливающее действие хлора. Ее соли - гипохлориты являются окислителями как в щелочной, так и в кислой среде.





Хлористая кислота - кислота средней силы. Проявляет окислительно - восстановительные свойства.

Неустойчива даже в водном растворе. Практического значения не имеет. Соли хлористой кислоты называются хлоритами.

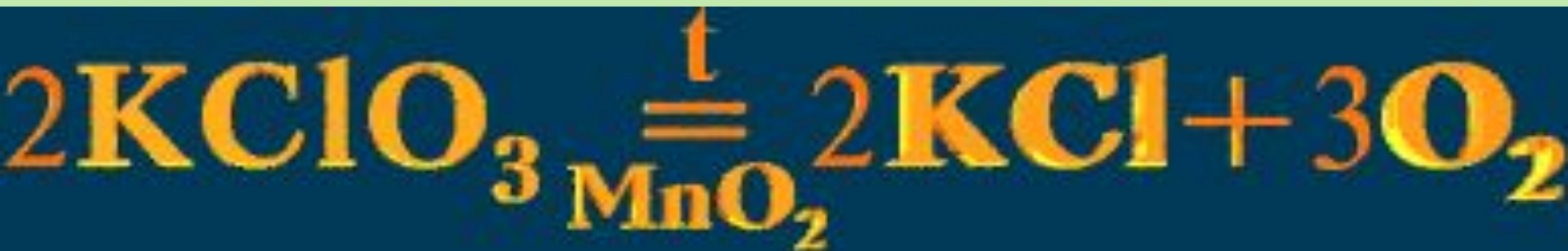


Хлорноватая кислота является сильной кислотой. Существует только в водных растворах.

Соли хлорноватой кислоты называются хлоратами.

Наибольшее значение имеет хлорат калия  $KClO_3$  (бертолетова соль) - мощный окислитель. Используется в производстве спичек.





Хлорная кислота является одной из самых сильных неорганических кислот. Получают действием концентрированной серной кислоты на перхлораты.

Может существовать в свободном виде, хотя и мало устойчива. Безводная кислота взрывается при нагревании и соприкосновении с органическими веществами.

В водных растворах стабильна. Соли хлорной кислоты называются перхлоратами.





Получение хлорной кислоты:



Разложение хлорной кислоты:

