

## НОВОЕ В ХИМИИ ГАЛОГЕНОВ

В. П. ЗЛОМАНОВ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

## NEWS OF CHEMISTRY OF HALOGENS

V. P. ZLOMANOV

*The new facts concerning the chemical properties of halogens, particularly fluorine and astatine, are presented, along with the peculiarities of their metallic properties, chemistry of halogen oxides with high-energy capacity, and some problems of halogen's solubility in water and organic solvents.*

*Описаны новые факты о свойствах галогенов, в частности фтора, астата, особенностях металлических свойств галогенов, химии энергоемких оксидов галогенов, а также проблемах растворения галогенов в воде и органических растворителях.*

[www.issep.rssi.ru](http://www.issep.rssi.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что свойства галогенов и их соединений описаны лучше, чем других элементов [1], остается много новых неожиданных фактов, которые требуют своего объяснения. К ним относится, например, фундаментальная проблема нарушения (аномалия) в последовательном изменении свойств элементов одной и той же группы Периодической системы. Нерешенными представляются вопросы, могут ли галогены как типичные неметаллы проявлять металлические свойства, какова химическая природа процессов растворения галогенов в воде и органических растворителях. К быстро развивающимся и перспективным разделам науки относятся и химия энергоемких соединений галогенов, например их оксидов, а также использование нового класса веществ — межгалогенных соединений для синтеза сложных биоорганических препаратов.

Галогены — фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), иод (I), астат (At) принадлежат к VII группе (в новой номенклатуре ИЮПАК она обозначается как 17-я) Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Название этих элементов “галогены” (рождающие соли) обусловлено тем, что большинство их соединений с металлами представляют собой типичные соли. Например, поваренная соль NaCl известна человеку с незапамятных времен. В честь этой соли названы города (Соликамск в России), реки (Зальцбах в Австрии) и озера (Солтон-Си в США). Без соли нет жизни, и взрослому человеку необходимо получать в сутки не менее 10 г хлорида натрия. Во многих странах соль заменяла деньги: римские легионеры времен Цезаря, а в средние века крестоносцы жалованье получали не золотом или серебром, а солью. Отсюда, кстати, произошло английское слово “salary” — жалованье. У всех народов соль — символ гостеприимства, радушия. Хлебом-солью встречают самых дорогих гостей.

АНОМАЛИИ В ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ  
ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ГАЛОГЕНОВ

В основном состоянии атомы галогенов имеют электронную конфигурацию  $ns^2np^5$ , где  $n$  — главное квантовое

число. Для образования конфигурации инертных газов  $ns^2np^6$  им не хватает одного электрона. Поэтому для галогенов характерны высокие сродство к электрону и электроотрицательность, а также отрицательная степень окисления (–1) в бинарных соединениях с большинством элементов.

Так как энергии разрыва связей в молекулах галогенов невелики, а энергия связи с другими элементами значительна, то галогены оказываются наиболее реакционноспособными из всех неметаллов. Одним из следствий этого оказывается то, что они не встречаются в природе в свободном состоянии. При небольшом нагревании галогены взаимодействуют с металлами (M):  $M + n/2X_2 = MX_n$ . Хлор, бром, йод непосредственно не реагируют с инертными газами, кислородом, серой, азотом. Галогениды азота можно получить косвенным образом, например трихлорид азота по реакции  $3Cl_2 + NH_3 = NCl_3 + 3HCl$ . Иодистый азот  $NI_3$  получен при  $-60^\circ C$  в растворах  $CFCl_3$  из нитрида бора по реакции  $BN + IF_3 \rightarrow BF_{3, газ} + NI_{3, тв}$ . С фосфором они образуют три- и пентагалогениды фосфора –  $PX_3$  и  $PX_5$  (кроме  $PI_5$ ).

В ряду  $F-Cl-Br-I-At$  размер атомов увеличивается, а энергии ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность уменьшаются. В соответствии с этим в ряду  $F-Cl-Br-I-At$  увеличиваются металлические свойства, растет устойчивость соединений с высшей степенью окисления. Однако наблюдаются некоторые аномалии в последовательности изменения свойств простых веществ и их соединений. Эти аномалии выражаются в отличии свойств фтора и астата от свойств своих аналогов: хлора, брома, йода.

По сравнению с другими галогенами у атома фтора  $2s^2$  и  $2p^5$  электроны слабо экранированы от ядра, что приводит к высокой удельной (на единицу объема) электронной плотности и соответственно меньшему радиусу, большим значениям энергии ионизации и электроотрицательности. Фтор является наиболее реакционноспособным из галогенов. Он взаимодействует непосредственно со всеми элементами, кроме He, Ne, Ar. В атмосфере фтора сгорает стеклянная вата  $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$ . В реакциях со фтором в роли восстановителей выступают такие вещества, как азотная  $HNO_3 + 2F_2 = HF + NF_3 + 3/2O_2$  и серная  $4F_2 + H_2SO_4 = 2HF + SF_4 + 2O_2$  кислоты. По сравнению с другими галогенами существенно отличается и взаимодействие фтора с водой. При пропускании фтора над льдом при  $-40^\circ C$  и конденсации образующегося газа при температуре ниже  $0^\circ C$  образуется жидкость состава  $HO\dot{F}$ :  $F_{2, газ} + H_2O_{лед} \xrightarrow{-40^\circ C} HO\dot{F} + HF_{газ} \uparrow$ , которую иногда называют фторноватистой кислотой. Однако соединение

$HO\dot{F}$  кислотой не является, так как не образует солей и в воде не ионизируется, а разлагается с образованием пероксида водорода и фтористого водорода:  $HO\dot{F} + H_2O = H_2O_2 + HF$  (возможны также реакции с выделением кислорода  $2HO\dot{F} = 2HF + O_2$ , а при избытке фтора – газообразного оксида фтора:  $F_2 + HO\dot{F} = OF_2 + HF$ ).

Астат (от греч. астатос – нестабильный) в природе не встречается и получен искусственно бомбардировкой висмута  $\alpha$ -частицами:  ${}^{209}_{83}Bi + {}^4_2He \rightarrow {}^{210}_{85}At + {}^1_0n$ . Изотопы астата радиоактивны, они недолгоживущи, и период их полураспада составляет 5–8 ч. По свойствам астат больше всего напоминает йод: возгоняется, экстрагируется четыреххлористым углеродом  $CCl_4$  из водных растворов, восстанавливается цинком или сернистым газом до астатид-иона  $At^-$ :  $2At + SO_2 + 2H_2O = 2At^- + 3H^+ + HSO_4^-$ , который с ионами серебра образует нерастворимый астатид серебра  $AgAt$ . Последний количественно соосаждается с йодидом серебра в качестве носителя. Астатат-ион  $AtO_3^-$  образуется при окислении астатид-иона иодной кислотой  $H_5IO_6$  или церием  $Ce(IV)$ :  $At^- + 6Ce^{4+} + 3H_2O = AtO_3^- + 6Ce^{3+} + 6H^+$ . Формализованная запись этого уравнения соответствует условию электронейтральности. Фактически ионы  $Ce(IV)$  существуют в виде гидратированных ионов  $[Ce(H_2O)_9]^{4+}$ , которые отщепляют ион водорода и, за исключением очень кислых растворов ( $pH \sim 1$ ), далее подвергаются гидролизу и полимеризации. Ионы  $AtO_3^-$  количественно соосаждаются с нерастворимыми в воде  $Pb(IO_3)_2$ . Даже физиологически астат ведет себя подобно йоду, например концентрируется в щитовидной железе. Поскольку астат сопровождает йод, то это позволяет вместе с препаратами йода вводить радиоактивный астат и использовать его при радиотерапии раковых опухолей. В отличие от йода соединения  $At(VII)$  неизвестны.

Галогены – типичные неметаллы. Однако по мере увеличения радиуса и соответственно уменьшения энергии ионизации в ряду  $F-Cl-Br-I$  растут металлические свойства галогенов, то есть способность отдавать электроны и проявлять положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7. Наиболее ярко это проявляется при взаимодействии галогенов между собой с образованием нового класса полиатомных межгалогенных соединений, а также в оксидах и оксокислотах галогенов. Следует отметить, что ионов с высокими зарядами не существует. Во всех соединениях галогенов с положительной степенью окисления связь является ковалентной с частичным смещением электронной плотности к одному из атомов.

## КАТИОННЫЕ И АНИОННЫЕ ГОМОЯДЕРНЫЕ ПОЛИАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Соединения, в которых атом галогена выступал бы как одновалентный катион  $X^+$ , неизвестны, поскольку энергетические затраты на ионизацию не компенсируются энергией кристаллической решетки и сольватации. Однако для иода и брома получены комплексные соединения, в которых атом галогена находится в положительной степени окисления. Например, выделено соединение  $[I(C_5H_5N)_2]^+[NO_3]^-$ , в котором энергетические затраты скомпенсированы образованием сильной ковалентной связи между катионами  $I^+$  и донором электронов электронной пары — пиридином:  $AgNO_3 + I_2 + 2C_5H_5N \xrightarrow{CHCl_3} AgI \downarrow + [I(C_5H_5N)_2]^+[NO_3]^-$ .

Наиболее подробно изучены соединения полиатомных катионов иода:  $I_2^+$ ,  $I_3^+$ ,  $I_5^+$ ,  $I_4^+$ . Кристаллические соли, содержащие такие ионы, синтезируют взаимодействием иода в жидком  $SO_2$  с сильным окислителем, например  $AsF_5$ :  $3I_2 + AsF_5 \xrightarrow{SO_2} 2[I_3]^+[AsF_6]^- + AsF_3$ ;  $5I_2 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2} 2[I_5]^+[AsF_6]^- + AsF_3$ . Полиядерные катионы построены из цепей. Связь  $I—I$  в  $I_2^+$  несколько прочнее и короче (2,56 Å), чем в молекуле  $I_2$  (2,66 Å), благодаря отсутствию электрона на разрыхляющей орбитали. Угловая форма катионов  $I_n^+$  обусловлена отталкиванием свободных электронных пар атомов иода. Кроме катионов  $I_n^+$  получены катионные формы хлора и брома, например  $Cl_2 + ClF + AsF_5 \xrightarrow{-78^\circ C} [Cl_3]^+[AsF_6]^-$ ,  $Br_2 + SbF_5 \xrightarrow{BrF_3} [Br_2]^+[Sb_3F_{16}]^-$ .

Примером полианионных гомоядерных форм галогенов могут служить анионы  $I_3^-$ ,  $I_5^-$ , которые имеют важное значение в неорганической и аналитической химии. Так, растворимость иода в воде резко возрастает в присутствии иодида калия KI. Увеличение растворимости связано с образованием прочных полииодид-ионов:  $KI + I_2 = KI_3$  (или  $KI_{2n+1}$ , где  $n = 1, 2, 3, 4$ ). Следует также отметить, что качественная реакция на иод с крахмалом — темно-синее окрашивание — обусловлена, по-видимому, образованием соединений включения  $I_5^-$  в геликоидальные кольца одного из компонентов крахмала — амилозы, что было установлено методами мёсбауэровской и рамановской спектроскопии.

Устойчивость полигалогенидных анионов с одним и тем же катионом падает с уменьшением размера атома галогена, то есть в ряду  $I-Br-Cl$ . Так, например, константы устойчивости тригалогенид-ионов в водных растворах при 25°C  $X_2 + X^- = X_3^-$  равны 140 (I), 17 (Br) и 0,2 (Cl).

## ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ МЕЖГАЛОГЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

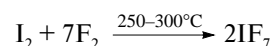
Кроме двухатомных молекул галогенов  $X_2$  и гомоядерных полиатомных ионов существует большое число межгалогенных соединений (МГС), образованных атомами разных (X и Y) галогенов:  $XY_n$ , где Y — более электроотрицательный галоген,  $1 \leq n \leq 7$  (табл. 1) ( $IF_7$  — бесцветный газ, т. сублим. 5°C).

Межгалогенные соединения — новый класс химических веществ. Они имеют не только фундаментальное, но и важное практическое значение для направленного галоидирования в органической и неорганической химии. Высокая реакционная способность МГС позволяет использовать их как мощные фторирующие реагенты в технологии ядерных материалов, например для производства  $UF_6$ , а также разделения продуктов деления ядерного топлива. При обработке указанных продуктов с помощью  $ClF_3$  или  $BrF_3$  плутоний и большинство металлов образуют малолетучие фториды, что позволяет отделять от них более летучий  $UF_6$ .

Межгалогенные соединения образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ, а состав их зависит от соотношения реагентов и температуры, например:



$X_2 + 3F_2 \xrightarrow{t} 2XF_3$  ( $X = Cl$ :  $t = 200-300^\circ C$ ;  $X = Br$ :  $t = 20^\circ C$ ;  $X = I$ :  $t = -45^\circ C$  в растворителе  $CFCl_3$ ),  $X_2 + 5F_2 \xrightarrow{t} XF_5$  ( $X = Cl$ :  $t = 350^\circ$  (250 атм);  $X = Br$ :  $t > 150^\circ C$ ;  $X = I$ :  $t = 20^\circ C$ ),



**Таблица 1.** Разность электроотрицательностей ( $\Delta\chi$ ), энергии связи E (в кДж/моль)  $XY$ , агрегатное состояние, температуры плавления и кипения МГС

$\Delta\chi$	Увеличение степени окисления		
	E(XY)	E(XY <sub>3</sub> )	E(XY <sub>5</sub> )
1,38	IF (277,8) тв., т. пл. > 40°C	IF <sub>3</sub> (272) тв., т. пл. -28°C	IF <sub>5</sub> (207,8) ж., т. кип. 100°C
1,28	BrF (249,4) газ, т. кип. 20°C	BrF <sub>3</sub> (201,1) ж., т. кип. 126°C	BrF <sub>5</sub> (187) ж., т. кип. 41°C
0,95	ClF (248,9) газ, т. кип. -100°C	ClF <sub>3</sub> (172,4) газ, т. кип. 12°C	ClF <sub>5</sub> (142) газ, т. кип. -14°C
0,43	ICl (207,9) тв., т. пл. 27°C	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> тв., т. сублим. 64°C	—
0,33	BrCl (215,9), разл.	—	—
0,10	IBr (175,3) тв., т. пл. 40°C	—	—

Отметим особенности строения и свойства МГС.

1. Эти полярные молекулярные вещества  $\text{XY}_n$  построены таким образом, что более тяжелый атом  $X$  координирует вокруг себя нечетное число ( $n = 1, 3, 5, 7$ ) более легких и более электроотрицательных атомов  $Y$ . Величина  $n$  увеличивается с ростом отношения радиусов  $r_X/r_Y$ .

2. Они представляют собой в обычных условиях газы, жидкости или легкоплавкие твердые вещества. Молекулы  $\text{XY}$  являются линейными,  $\text{XY}_3$  имеют Т-образную форму,  $\text{XY}_5$  — форму квадратной пирамиды,  $\text{IF}_7$  — искаженной пентагональной пирамиды. С увеличением размеров атомов  $X$  и  $Y$  и соответственно межмолекулярного взаимодействия температуры плавления и кипения растут (см. табл. 1). Твердый трихлорид иода построен из плоских молекул димеров  $\text{I}_2\text{Cl}_6$ , в которых два атома иода связаны двумя мостиками  $\text{I}—\text{Cl}—\text{I}$ .

3. Энергия связи  $E(X—Y)$  (см. табл. 1) зависит от разности электроотрицательности атомов  $X$  и  $Y$ : чем больше эта разность, тем прочнее связь.

4. В ряду соединений  $\text{XY}_n$  с одинаковым атомом  $Y$  их устойчивость увеличивается с ростом степени окисления атома  $X$ . С этим связана, например, легкость диспропорционирования низших фторидов иода:  $5\text{IF} = 2\text{I}_2 + \text{IF}_5$ .

5. Физические свойства бинарных МГС занимают промежуточное положение между свойствами образующих их галогенов  $X_2$  и  $Y_2$ . Однако из-за неодинаковой электроотрицательности атомов  $X$  и  $Y$  соединения  $\text{XY}$  в отличие от  $X_2$  и  $Y_2$  более полярны.

По химическим свойствам межгалогенные соединения  $\text{XY}_n$  похожи на простые вещества  $X_2$ , но скорости реакций с участием МГС оказываются больше. Так же как галогены, при взаимодействии с водой МГС образуют галогеноводородную кислоту  $\text{HY}$  более электроотрицательного галогена ( $Y$ ) и оксокислоту менее отрицательного атома  $X$  в той же степени окисления, что и в исходном соединении  $\text{XY}_n$ , например  $\text{BrF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + 5\text{HF}$ . Если же оксокислота  $\text{HXO}_n$  неустойчива ( $X = \text{Br(III), I(III)}$ ), то происходит ее диспропорционирование, например:  $5\text{ICl}_3 + 9\text{H}_2\text{O} = 3\text{HIO}_3 + \text{I}_2 + 15\text{HCl}$ . При взаимодействии соединений  $\text{XY}_n$  с растворами щелочей образуются соли соответствующих кислот, например  $\text{ClF} + 3\text{KOH} = \text{KF} + \text{KClO} + \text{H}_2\text{O}$  или  $3\text{ICl}_3 + 12\text{NaOH} = 2\text{NaIO}_3 + \text{NaI} + 9\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Межгалогенные соединения являются сильными окислителями и окисляют металлы до высших степеней окисления, например  $2\text{Co} + 6\text{ClF} = 2\text{CoF}_3 + 3\text{Cl}_2$ . Соединения  $\text{XY}_n$  способны присоединять или терять галогенид ион  $Y^-$ . При этом образуются гетероядерные

полианионы  $\text{XY}_4^-$  или катионы  $\text{XY}_2^+$ , которые по свойствам близки к гомоядерным поликатионам и полианионам галогенов. Например, в концентрированной соляной кислоте  $\text{ICl}_3$  образует гидратированную тетрахлороиодную кислоту, которая выделяется из раствора в виде неустойчивых на воздухе оранжевых пластинчатых кристаллов:  $\text{ICl}_3 + \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}[\text{ICl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## ОКСИДЫ ГАЛОГЕНОВ

Положительную степень окисления галогены проявляют не только в межгалогенных соединениях, но и в оксидах. Оксиды галогенов относятся к быстро развивающемуся в последние годы разделу неорганической химии — химии энергоемких соединений. Энергоемкие вещества могут отдавать энергию мгновенно, например в камере сгорания реактивного двигателя, или с регулируемой скоростью, например в химических источниках тока. Другая причина ускорения исследований оксидов галогенов — возможность синтеза новых семейств неорганических веществ: диоксидфторид  $\text{O}_2\text{F}_2$  служит основой для синтеза солей оксигенил-катиона  $\text{O}_2^+$ , хлорный ангидрид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  является родоначальником семейства перхлоратов, оксиды хлора в низших степенях окисления генетически связаны с хлоратами. Общая особенность всех оксидов галогенов — их чрезвычайная неустойчивость. Они взрываются при незначительных механических, тепловых и электромагнитных воздействиях, поэтому работа с ними требует высокой культуры и осторожности. Между собой оксиды галогенов имеют гораздо больше различий, чем сходства. Известны следующие основные оксиды галогенов:  $\text{X}_2\text{O}$  ( $\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2\text{O}$ ),  $\text{XO}_2$  ( $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BrO}_2$ ),  $\text{X}_2\text{O}_6$  ( $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ),  $\text{X}_2\text{O}_5$  ( $\text{I}_2\text{O}_5$ ),  $\text{X}_2\text{O}_7$  ( $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ).

Дифторид кислорода (или дифтормонооксид)  $\text{OF}_2$  — бесцветный газ с резким неприятным запахом (т. пл.  $224^\circ\text{C}$ , т. кип.  $145^\circ\text{C}$ ). Его получают пропусканием фтора через 2%-ный холодный раствор щелочи:  $2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{OF}_2 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{OF}_2$  сравнительно легко вступает в реакции с различными соединениями и ведет себя как окислительно-фторирующий реагент, что используется для синтеза фторидов благородных газов, например  $\text{Xe} + \text{OF}_2 \xrightarrow[\text{P} = 3 \text{ атм}]{400^\circ\text{C}} \text{XeF}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , новых соединений, содержащих оксигенил-катион  $\text{O}_2^+$ , например  $\text{OF}_2 + \text{AsF}_5 \longrightarrow \text{O}_2^+\text{AsF}_6^- + \frac{3}{2}\text{F}_2$ . К настоящему времени известно много соединений, построенных из катионов  $\text{O}_2^+$  и комплексных фторид-анионов:  $\text{O}_2^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $\text{O}_2^+[\text{BF}_3]^-$  ( $\Theta = \text{Ti, Mn, Ge}$ ),  $\text{O}_2^+[\text{BF}_6]^-$  ( $\Theta = \text{P, As, Sb, Br, V, Nb, Ta, Cr, Ru, Au}$ ). Эти соединения способны



реагировать с ксеноном например  $\text{Xe} + 2\text{O}_2^+[\text{SbF}_6]^- \longrightarrow [\text{XeF}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^- + 2\text{O}_2$ , поэтому их можно использовать в ядерной энергетике для улавливания радиоактивного ксенона [2]. Дифторид кислорода не является кислотным ангидридом и при взаимодействии с водой не образует фторноватистую кислоту  $\text{HOF}$ , а разлагается.  $\text{OF}_2$  может рассматриваться как компонент ракетных топлив с водородсодержащим горючим: водородом, метаном, дибораном.

Оксид хлора  $\text{Cl}_2\text{O}$  — оранжево-желтый газ (т. пл.  $120^\circ\text{C}$ , т. кип.  $4^\circ\text{C}$ ). Его синтезируют, пропуская ток хлора через оксид ртути:  $2\text{Cl}_2 + 2\text{HgO} \longrightarrow \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2 \downarrow + \text{Cl}_2\text{O}$ . Выходящую из реактора  $\text{Cl}_2\text{O}$  конденсируют в приемнике при  $-60^\circ\text{C}$ . В отличие от  $\text{OF}_2$  она хорошо растворяется в воде с образованием хлорноватистой кислоты  $\text{HOCl}$ :  $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HOCl}$ . При взаимодействии  $\text{Cl}_2\text{O}$  с фторидом сурьмы образуется новый тип химических соединений — соли хлорила  $\text{ClO}_2^+$ , например  $5\text{Cl}_2\text{O} + 3\text{SbF}_5 = 2[\text{ClO}_2]^+[\text{SbF}_6]^- + \text{SbOF}_3 + 4\text{Cl}_2$ .

Диоксид хлора  $\text{ClO}_2$  — желтый газ (т. пл.  $-59^\circ\text{C}$ , т. кип.  $10^\circ\text{C}$ ), единственный из оксидов галогенов, использующийся в целлюлозно-бумажной промышленности как отбеливатель, а также для обеззараживания воды. В лабораторных условиях  $\text{ClO}_2$  можно получить обработкой хлората калия влажной щавелевой кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты:  $2\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{ClO}_2 \uparrow + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ . Образующийся  $\text{ClO}_2$  разбавлен углекислым газом, что снижает вероятность взрыва. При взаимодействии с водой в щелочных растворах  $\text{ClO}_2$  диспропорционирует с образованием хлорит  $\text{ClO}_2^-$  и хлорат  $\text{ClO}_3^-$  ионов:  $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^-$ . Реакция  $\text{ClO}_2$  с  $\text{SbF}_5$  при температуре плавления  $\text{ClO}_2$  протекает энергично с образованием фторантимонатов хлорила  $[\text{ClO}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ .

Оксид хлора  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  — красная маслянистая жидкость (т. пл.  $3,5^\circ\text{C}$ , т. кип.  $203^\circ\text{C}$ ), образуется при окислении  $\text{ClO}_2$  озоном:  $2\text{ClO}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{-10^\circ\text{C}} \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$ . Кристаллический  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  является перхлоратом хлорила  $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$  и смешанным ангидридом хлорноватой и хлорной кислот:  $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_4 + \text{HClO}_3$ .

Хлорный ангидрид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  — бесцветная жидкость (т. пл.  $-90^\circ\text{C}$ , т. кип.  $82^\circ\text{C}$ ). Получают действием водоотнимающих средств ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , олеум) на концентрированную хлорную кислоту с последующей перегонкой при  $-35^\circ\text{C}$  и пониженном (1 мм рт.ст.) давлении. Термическая стабильность  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  выше, чем других оксидов хлора. С водой не смешивается, но при попадании в воду медленно образует хлорную кислоту  $\text{HClO}_4$ . При нагревании смеси  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  с  $\text{SbF}_5$  от  $-196^\circ\text{C}$  до  $25^\circ\text{C}$  происходит реакция образования газообразного перхлорил-

фторида  $\text{FClO}_3$ , являющегося удобным реактивом для контролируемого введения  $\text{F}^-$ - или  $\text{ClO}_3^-$ -групп в органические молекулы.

Оксид иода (V)  $\text{I}_2\text{O}_5$  — белое твердое вещество (т. пл.  $300^\circ\text{C}$ ), единственный термодинамически устойчивый из оксидов галогенов. Получают  $\text{I}_2\text{O}_5$  дегидратацией иодноватой кислоты  $\text{HIO}_3$  при  $200-250^\circ\text{C}$  в токе сухого воздуха:  $2\text{HIO}_3 = \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Оксид  $\text{I}_2\text{O}_5$  — сильный окислитель, что позволяет использовать его для количественного определения оксида углерода:  $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 = \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$ . Выделяющийся иод определяют титрованием тиосульфатом.

## ЗАГАДКИ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ В ВОДЕ

Водные растворы галогенов известны давно: иодная вода используется как дезинфицирующее средство, а хлорная вода — как отбеливатель. Однако остается много загадок: почему мала растворимость галогенов в воде (она составляет в моль/л 0,06; 0,21; 0,001 для хлора, брома и иода соответственно), можно ли ее увеличить, каков химический состав водных растворов галогенов и как он зависит от внешних условий? Попробуем ответить на эти вопросы.

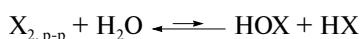
Низкая растворимость галогенов в воде обусловлена слабым взаимодействием неполярных молекул галогенов и полярных молекул воды, а также особенностями строения воды [3]. В кристалле льда каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя ближайшими к ней молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку водородная связь  $\text{H}\cdots\text{O}$  длиннее ковалентной  $\text{H}-\text{O}$ , то структура льда оказывается рыхлой и содержит много свободных полостей. Этим объясняются низкая плотность льда и способность образовывать клатратные соединения [4]. При плавлении льда каркас частично разрушается, а некоторые молекулы воды заполняют пустоты между тетраэдрически связанными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом плотность жидкой воды и жесткость каркаса увеличиваются, а число полостей, где могли бы разместиться молекулы галогенов, уменьшается. Все это приводит к незначительной растворимости хлора, брома и особенно иода в жидкой воде.

При нагревании выше  $0^\circ\text{C}$  растворимость хлора уменьшается, брома практически не изменяется, а иода увеличивается. Растворимость иода увеличивается и при добавлении в воду  $\text{KI}$  за счет образования прочного комплекса  $\text{KI}_3$ :  $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3$ . Для брома и хлора такие комплексы менее устойчивы.

Растворимость галогенов можно увеличить, если использовать малополярные органические растворители — бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$ , четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ . В отличие от воды межмолекулярное взаимодействие в

таких растворителях слабое, и появление молекул галогенов не изменяет структуру органической фазы. Близость энергий межмолекулярного взаимодействия растворителя и растворенного вещества и объясняет высокую растворимость галогенов. Действительно, если встряхнуть бромную или йодную воду с органическим растворителем, не смешивающимся с водой, например диэтиловым эфиром  $C_2H_5OC_2H_5$ ,  $CCl_4$ , то произойдет обесцвечивание водного слоя, а слой органической жидкости примет фиолетовый цвет в случае иода и оранжевый в случае брома. Энергия сольватации невелика для неполярных органических растворителей —  $C_6H_6$ ,  $CCl_4$  и значительна для растворителей, молекулы которых имеют атомы со свободной электронной парой, например, спирт  $C_2H_5OH$ , триметиламин  $(CH_3)_3N$ . Доказательством этому является окраска растворов. В первом случае окраска раствора и паров, например, иода оказывается одинаковой (фиолетовой). Напротив, раствор того же иода в спирте и особенно триметилаmine приобретает коричневую окраску, что указывает на образование комплекса  $(CH_3)_3N:I_2$  со своей специфической структурой молекулярных орбиталей и спектром поглощения.

Какой состав водных растворов галогенов и как он зависит от внешних условий? Процесс растворения галогенов в воде описывается равновесием  $X_{2, \text{газ, жидк., тв.}} \rightleftharpoons X_{2, \text{р-р}}$ . Взаимодействие галогенов с водой не ограничивается образованием сольватов, но и осложняется реакцией диспропорционирования



Константы этого равновесия при  $25^\circ\text{C}$  малы и составляют  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $7 \cdot 10^{-9}$  и  $2 \cdot 10^{-13}$  соответственно для хлора, брома и иода, поэтому в растворе они остаются (особенно иод и бром) преимущественно в молекулярной форме. Рассматриваемое равновесие смещается вправо с помощью щелочных реагентов, например  $Na_2CO_3$ :  $Cl_2 + Na_2CO_3 + H_2O = NaHCO_3 + NaCl + HClO$ , или добавлением суспензии оксида ртути для перевода в осадок хлорид-ионов:  $Cl_2 + 2HgO + H_2O = HgO \cdot HgCl_2 \downarrow + HClO$ . Указанные реакции используют для получения  $HClO$ , а также  $HBrO$ . Кислоты  $HXO$  нестойки и диспропорционируют:  $3HXO = 2HX + HXO_3$ . Скорость этой реакции невелика при низких температурах и резко возрастает, особенно для  $X = Br$  и  $I$  при повышении температуры. Так, при действии хлора на эффективно

охлаждаемый раствор щелочи образуются гипохлориты, например жавелевая вода:  $2NaOH + Cl_2 \xrightarrow{0^\circ\text{C}} NaClO + NaCl + H_2O$ . При взаимодействии же хлора с неохлаждаемым раствором щелочи происходит разогревание раствора и получаются хлораты, например бертолетова соль  $KClO_3$ :  $6KOH + 3Cl_2 \xrightarrow{70-80^\circ\text{C}} KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$ .

Таким образом, при растворении в воде галогены остаются в основном в молекулярной форме. В случае хлора в растворе наблюдаются также  $HCl$ ,  $HClO$  (холодная вода) и  $HClO_3$  (горячая вода). При хранении хлорная вода теряет хлор и свои окислительные свойства из-за протекания реакции  $Cl_2 + H_2O = 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$ , скорость которой увеличивается при освещении.

Свойства галогенов и их соединений описаны лучше, чем других элементов. Однако в химии галогенов остается еще много удивительных фактов. К ним относятся аномальные свойства фтора и астата, строение и свойства новых соединений галогенов между собой, а также с кислородом. В этих соединениях галогены как типичные неметаллы проявляют металлические свойства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. СПб.: Химия, 1995. 623 с.
2. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. М.: Наука, 1986. 103 с.
3. Наберухин Ю.Н. Загадки воды // Соросовский Образовательный журнал. 1996. № 5. С. 41–48.
4. Дядин Ю.Я. Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения // Там же. 1998. № 2. С. 79–88.

Рецензент статьи В.В. Кузнецов

\* \* \*

Владимир Павлович Зломанов, профессор, доктор химических наук, зав. лабораторией химии и физики полупроводников химического факультета МГУ. За достижения в области химии полупроводников удостоен Государственной премии СССР в области науки и техники. Область научных интересов – термодинамика и кинетика неорганического синтеза, химия твердого тела. Автор двух монографий и 270 научных работ.