

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

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 относятся, 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, иод 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_3).

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, иода.

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 α -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 иод: 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 иодидом 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 $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$, 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 иоду, например концентрируется в щитовидной железе. Поскольку астат сопровождает иод, то это позволяет вместе с препаратами иода вводить радиоактивный астат и использовать его при радиотерапии раковых опухолей. В отличие от иода 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. субл. 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); $X = Br$: $t > 150^\circ C$; $X = I$: $t = 20^\circ C$),

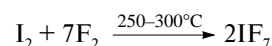


Таблица 1. Разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$), энергии связи E (в кДж/моль) XY, агрегатное состояние, температуры плавления и кипения МГС

$\Delta\chi$	Увеличение степени окисления		
	E(XY)	E(XY ₃)	E(XY ₅)
1,38	IF (277,8) тв., т. пл. > 40°C	IF ₃ (272) тв., т. пл. –28°C	IF ₅ (207,8) ж., т. кип. 100°C
1,28	BrF (249,4) газ, т. кип. 20°C	BrF ₃ (201,1) ж., т. кип. 126°C	BrF ₅ (187) ж., т. кип. 41°C
0,95	ClF (248,9) газ, т. кип. –100°C	ClF ₃ (172,4) газ, т. кип. 12°C	ClF ₅ (142) газ, т. кип. –14°C
0,43	ICl (207,9) тв., т. пл. 27°C	I ₂ Cl ₆ тв., т. субл. 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 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 XY являются линейными, XY_3 имеют Т-образную форму, XY_5 – форму квадратной пирамиды, 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 I_2Cl_6 , в которых два атома иода связаны двумя мостиками $I-Cl-I$.

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 XY_n с одинаковым атомом Y их устойчивость увеличивается с ростом степени окисления атома X . С этим связана, например, легкость диспропорционирования низших фторидов иода: $5IF = 2I_2 + IF_5$.

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 XY в отличие от X_2 и Y_2 более полярны.

По химическим свойствам межгалогенные соединения 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 HY более электроотрицательного галогена (Y) и оксокислоту менее отрицательного атома X в той же степени окисления, что и в исходном соединении XY_n , например $BrF_5 + 3H_2O = HBrO_3 + 5HF$. Если же оксокислота HXO_n неустойчива ($X = Br(III), I(III)$), то происходит ее диспропорционирование, например: $5ICl_3 + 9H_2O = 3HIO_3 + I_2 + 15HCl$. При взаимодействии соединений XY_n с растворами щелочей образуются соли соответствующих кислот, например $ClF + 3KOH = KF + KClO + H_2O$ или $3ICl_3 + 12NaOH = 2NaIO_3 + NaI + 9NaCl + 6H_2O$.

Межгалогенные соединения являются сильными окислителями и окисляют металлы до высших степеней окисления, например $2Co + 6ClF = 2CoF_3 + 3Cl_2$. Соединения XY_n способны присоединять или терять галогенид ион Y^- . При этом образуются гетероядерные

полианионы XY_4^- или катионы XY_2^+ , которые по свойствам близки к гомоядерным поликатионам и полианионам галогенов. Например, в концентрированной соляной кислоте ICl_3 образует гидратированную тетрахлороиодную кислоту, которая выделяется из раствора в виде неустойчивых на воздухе оранжевых пластинчатых кристаллов: $ICl_3 + HCl + 4H_2O = H[ICl_4] \cdot 4H_2O$.

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 O_2F_2 служит основой для синтеза солей оксигенил-катиона O_2^+ , хлорный ангидрид Cl_2O_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: X_2O (F_2O, Cl_2O, Br_2O), XO_2 (ClO_2, Cl_2O_4, BrO_2), X_2O_6 (Cl_2O_6), X_2O_5 (I_2O_5), X_2O_7 (Cl_2O_7).

Дифторид кислорода (или дифтормоноксид) OF_2 – бесцветный газ с резким неприятным запахом (т. пл. $224^\circ C$, т. кип. $145^\circ C$). Его получают пропусканием фтора через 2%-ный холодный раствор щелочи: $2F_2 + 2NaOH \xrightarrow{0^\circ C} OF_2 + 2NaF + H_2O$. 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 $Xe + OF_2 \xrightarrow[P=3 \text{ атм}]{400^\circ C} XeF_2 + \frac{1}{2}O_2$, новых соединений, содержащих оксигенил-катион O_2^+ , например $OF_2 + AsF_5 \longrightarrow O_2^+AsF_6^- + \frac{3}{2}F_2$. К настоящему времени известно много соединений, построенных из катионов O_2^+ и комплексных фторид-анионов: $O_2^+[BF_4]^-$, $O_2^+[\Theta F_5]^-$ ($\Theta = Ti, Mn, Ge$), $O_2^+[\Theta F_6]^-$ ($\Theta = P, As, Sb, Br, V, Nb, Ta, Cr, Ru, Au$). 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 HO_2F , а разлагается. OF_2 может рассматриваться как компонент ракетных топлив с водородсодержащим горючим: водородом, метаном, дибораном.

Оксид хлора Cl_2O — оранжево-желтый газ (т. пл. 120°C , т. кип. 4°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 Cl_2O конденсируют в приемнике при -60°C . В отличие от OF_2 она хорошо растворяется в воде с образованием хлорноватистой кислоты HOCl : $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HOCl}$. При взаимодействии Cl_2O с фторидом сурьмы образуется новый тип химических соединений — соли хлорила 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 ClO_2 — желтый газ (т. пл. -59°C , т. кип. 10°C), единственный из оксидов галогенов, использующийся в целлюлозно-бумажной промышленности как отбеливатель, а также для обеззараживания воды. В лабораторных условиях 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 ClO_2 разбавлен углекислым газом, что снижает вероятность взрыва. При взаимодействии с водой в щелочных растворах ClO_2 диспропорционирует с образованием хлорит ClO_2^- и хлорат ClO_3^- -ионов: $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^-$. Реакция ClO_2 с SbF_5 при температуре плавления ClO_2 протекает энергично с образованием фторантимонатов хлорила $[\text{ClO}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$.

Оксид хлора Cl_2O_6 — красная маслянистая жидкость (т. пл. $3,5^\circ\text{C}$, т. кип. 203°C), образуется при окислении 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 Cl_2O_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 Cl_2O_7 — бесцветная жидкость (т. пл. -90°C , т. кип. 82°C). Получают действием водородсодержащих средств (P_4O_{10} , олеум) на концентрированную хлорную кислоту с последующей перегонкой при -35°C и пониженном (1 мм рт.ст.) давлении. Термическая стабильность Cl_2O_7 выше, чем других оксидов хлора. С водой не смешивается, но при попадании в воду медленно образует хлорную кислоту HClO_4 . При нагревании смеси Cl_2O_7 с SbF_5 от -196°C до 25°C происходит реакция образования газообразного перхлорил-

фторида FClO_3 , являющегося удобным реактивом для контролируемого введения F^- - или ClO_3^- -групп в органические молекулы.

Оксид иода (V) I_2O_5 — белое твердое вещество (т. пл. 300°C), единственный термодинамически устойчивый из оксидов галогенов. Получают I_2O_5 дегидратацией иодноватой кислоты HIO_3 при $200\text{--}250^\circ\text{C}$ в токе сухого воздуха: $2\text{HIO}_3 = \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Оксид I_2O_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.

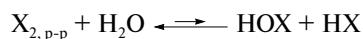
Низкая растворимость галогенов в воде обусловлена слабым взаимодействием неполярных молекул галогенов и полярных молекул воды, а также особенностями строения воды [3]. В кристалле льда каждая молекула воды соединена водородными связями с четырьмя ближайшими к ней молекулами H_2O . Поскольку водородная 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 H_2O . 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°C растворимость хлора уменьшается, брома практически не изменяется, а иода увеличивается. Растворимость иода увеличивается и при добавлении в воду KI за счет образования прочного комплекса 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 C_6H_6 , четыреххлористый углерод 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 иодную 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 триметиламине 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°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 охлаждаемым 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.