

# **Химия элементов VIIA подгруппы Галогены (Галогены – «рождающие соли»)**

Лекция №8 курса

**«Общая и неорганическая химия»  
для биоинженеров и биофизиков**

# Периодическая таблица. Неметаллы

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			VIII			
1	<b>H</b> 1 Водород										<b>He</b> 2 Гелий			
2	<b>Li</b> 3 Литий	<b>Be</b> 4 Бериллий	<b>B</b> 5 Бор	<b>C</b> 6 Углерод	<b>N</b> 7 Азот	<b>O</b> 8 Кислород	<b>F</b> 9 Фтор				<b>Ne</b> 10 Неон			
3	<b>Na</b> 11 Натрий	<b>Mg</b> 12 Магний	<b>Al</b> 13 Алюмин..	<b>Si</b> 14 Кремний	<b>P</b> 15 Фосфор	<b>S</b> 16 Сера	<b>Cl</b> 17 Хлор				<b>Ar</b> 18 Аргон			
4	<b>K</b> 19 Калий	<b>Ca</b> 20 Кальций	<b>Sc</b> 21 Скандий	<b>Ti</b> 22 Титан	<b>V</b> 23 Ванадий	<b>Cr</b> 24 Хром	<b>Mn</b> 25 Марганец	<b>Fe</b> 26 Железо	<b>Co</b> 27 Кобальт	<b>Ni</b> 28 Никель				
5	<b>Cu</b> 29 Медь	<b>Zn</b> 30 Цинк	<b>Ga</b> 31 Галлий	<b>Ge</b> 32 Германий	<b>As</b> 33 Мышьяк	<b>Se</b> 34 Селен	<b>Br</b> 35 Бром				<b>Kr</b> 36 Криптон			
6	<b>Rb</b> 37 Рубидий	<b>Sr</b> 38 Стронций	<b>Y</b> 39 Иттрий	<b>Zr</b> 40 Цирконий	<b>Nb</b> 41 Ниобий	<b>Mo</b> 42 Молибден	<b>Tc</b> 43 Технеций	<b>Ru</b> 44 Рутений	<b>Rh</b> 45 Родий	<b>Pd</b> 46 Палладий				
7	<b>Ag</b> 47 Серебро	<b>Cd</b> 48 Кадмий	<b>In</b> 49 Индий	<b>Sn</b> 50 Олово	<b>Sb</b> 51 Сурьма	<b>Te</b> 52 Теллур	<b>I</b> 53 Иод				<b>Xe</b> 54 Ксенон			
8	<b>Cs</b> 55 Цезий	<b>Ba</b> 56 Барий	<b>La</b> 57 Лантан	<b>Hf</b> 72 Гафний	<b>Ta</b> 73 Тантал	<b>W</b> 74 Вольфрам	<b>Re</b> 75 Рений	<b>Os</b> 76 Осмий	<b>Ir</b> 77 Иридий	<b>Pt</b> 78 Платина				
9	<b>Au</b> 79 Золото	<b>Hg</b> 80 Ртуть	<b>Tl</b> 81 Таллий	<b>Pb</b> 82 Свинец	<b>Bi</b> 83 Висмут	<b>Po</b> 84 Полоний	<b>At</b> 85 Астат				<b>Rn</b> 86 Радон			
10	<b>Fr</b> 87 Франций	<b>Ra</b> 88 Радий	<b>Ac</b> 89 Актиний	<b>Rf</b> 104 Резерфо..	<b>Db</b> 105 Дубний	<b>Sg</b> 106 Сиборго..	<b>Bh</b> 107 Борий	<b>Hs</b> 108 Хассий	<b>Mt</b> 109 Мейтнер..	<b>Uun</b> 110 Ун-ун-ну..	<b>Uuu</b> 111 Ун-ун-ун..			
L	<b>Ce</b> 58 Церий	<b>Pr</b> 59 Празеод..	<b>Nd</b> 60 Неодим	<b>Pm</b> 61 Прометий	<b>Sm</b> 62 Самарий	<b>Eu</b> 63 Европий	<b>Gd</b> 64 Гадолин..	<b>Tb</b> 65 Тербий	<b>Dy</b> 66 Диспроз..	<b>Ho</b> 67 Гольмий	<b>Er</b> 68 Эрбий	<b>Tm</b> 69 Тулий	<b>Yb</b> 70 Иттербий	<b>Lu</b> 71 Лютеций
A	<b>Th</b> 90 Торий	<b>Pa</b> 91 Протакт..	<b>U</b> 92 Уран	<b>Np</b> 93 Нептуний	<b>Pu</b> 94 Плутоний	<b>Am</b> 95 Америций	<b>Cm</b> 96 Кюрий	<b>Bk</b> 97 Берклий	<b>Cf</b> 98 Калифор..	<b>Es</b> 99 Энштейн..	<b>Fm</b> 100 Фермий	<b>Md</b> 101 Менделе..	<b>No</b> 102 Нобелий	<b>Lr</b> 103 Лоуренс..

# Периодическая таблица. Неметаллы. Галогены

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			VIII			
1	<b>H</b> 1 Водород										<b>He</b> 2 Гелий			
2	<b>Li</b> 3 Литий	<b>Be</b> 4 Бериллий	<b>B</b> 5 Бор	<b>C</b> 6 Углерод	<b>N</b> 7 Азот	<b>O</b> 8 Кислород	<b>F</b> 9 Фтор				<b>Ne</b> 10 Неон			
3	<b>Na</b> 11 Натрий	<b>Mg</b> 12 Магний	<b>Al</b> 13 Алюмин..	<b>Si</b> 14 Кремний	<b>P</b> 15 Фосфор	<b>S</b> 16 Сера	<b>Cl</b> 17 Хлор				<b>Ar</b> 18 Аргон			
4	<b>K</b> 19 Калий	<b>Ca</b> 20 Кальций	<b>Sc</b> 21 Скандий	<b>Ti</b> 22 Титан	<b>V</b> 23 Ванадий	<b>Cr</b> 24 Хром	<b>Mn</b> 25 Марганец	<b>Fe</b> 26 Железо	<b>Co</b> 27 Кобальт	<b>Ni</b> 28 Никель				
5	<b>Cu</b> 29 Медь	<b>Zn</b> 30 Цинк	<b>Ga</b> 31 Галлий	<b>Ge</b> 32 Германий	<b>As</b> 33 Мышьяк	<b>Se</b> 34 Селен	<b>Br</b> 35 Бром				<b>Kr</b> 36 Криптон			
6	<b>Rb</b> 37 Рубидий	<b>Sr</b> 38 Стронций	<b>Y</b> 39 Иттрий	<b>Zr</b> 40 Цирконий	<b>Nb</b> 41 Ниобий	<b>Mo</b> 42 Молибден	<b>Tc</b> 43 Технеций	<b>Ru</b> 44 Рутений	<b>Rh</b> 45 Родий	<b>Pd</b> 46 Палладий				
7	<b>Ag</b> 47 Серебро	<b>Cd</b> 48 Кадмий	<b>In</b> 49 Индий	<b>Sn</b> 50 Олово	<b>Sb</b> 51 Сурьма	<b>Te</b> 52 Теллур	<b>I</b> 53 Иод				<b>Xe</b> 54 Ксенон			
8	<b>Cs</b> 55 Цезий	<b>Ba</b> 56 Барий	<b>La</b> 57 Лантан	<b>Hf</b> 72 Гафний	<b>Ta</b> 73 Тантал	<b>W</b> 74 Вольфрам	<b>Re</b> 75 Рений	<b>Os</b> 76 Осмий	<b>Ir</b> 77 Иридий	<b>Pt</b> 78 Платина				
9	<b>Au</b> 79 Золото	<b>Hg</b> 80 Ртуть	<b>Tl</b> 81 Таллий	<b>Pb</b> 82 Свинец	<b>Bi</b> 83 Висмут	<b>Po</b> 84 Полоний	<b>At</b> 85 Астат				<b>Rn</b> 86 Радон			
10	<b>Fr</b> 87 Франций	<b>Ra</b> 88 Радий	<b>Ac</b> 89 Актиний	<b>Rf</b> 104 Резерфо..	<b>Db</b> 105 Дубний	<b>Sg</b> 106 Сиборго..	<b>Bh</b> 107 Борий	<b>Hs</b> 108 Хассий	<b>Mt</b> 109 Мейтнер..	<b>Uun</b> 110 Ун-ун-ну..	<b>Uuu</b> 111 Ун-ун-ун..			
L	<b>Ce</b> 58 Церий	<b>Pr</b> 59 Празеод..	<b>Nd</b> 60 Неодим	<b>Pm</b> 61 Прометий	<b>Sm</b> 62 Самарий	<b>Eu</b> 63 Европий	<b>Gd</b> 64 Гадолин..	<b>Tb</b> 65 Тербий	<b>Dy</b> 66 Диспроз..	<b>Ho</b> 67 Гольмий	<b>Er</b> 68 Эрбий	<b>Tm</b> 69 Тулий	<b>Yb</b> 70 Иттербий	<b>Lu</b> 71 Лютеций
A	<b>Th</b> 90 Торий	<b>Pa</b> 91 Протакт..	<b>U</b> 92 Уран	<b>Np</b> 93 Нептуний	<b>Pu</b> 94 Плутоний	<b>Am</b> 95 Америций	<b>Cm</b> 96 Кюрий	<b>Bk</b> 97 Берклий	<b>Cf</b> 98 Калифор..	<b>Es</b> 99 Энштейн..	<b>Fm</b> 100 Фермий	<b>Md</b> 101 Менделе..	<b>No</b> 102 Нобелий	<b>Lr</b> 103 Лоуренс..

## Свойства галогенов

	Электронное строение	R ат	ЭО	Степени окисления
<b>F</b>	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	↓	↑	- I
<b>Cl</b>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>			- I, I, III, V, VII (IV, VI)
<b>Br</b>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>			- I, I, III, V, VII (IV, VI)
<b>I</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>			- I, I, III, V, VII (IV, VI)
<b>At</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>			

**Хлор (20°C), бром (20°C), иод (40°C)**



## Содержание галогенов в земной коре

	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
В земной коре, % по массе	$9,5 \cdot 10^{-2} \%$	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

### Минералы – хлориды



Галит (NaCl)



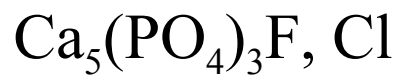
Сильвин (KCl)



# Минералы, содержащие фтор



Апатит



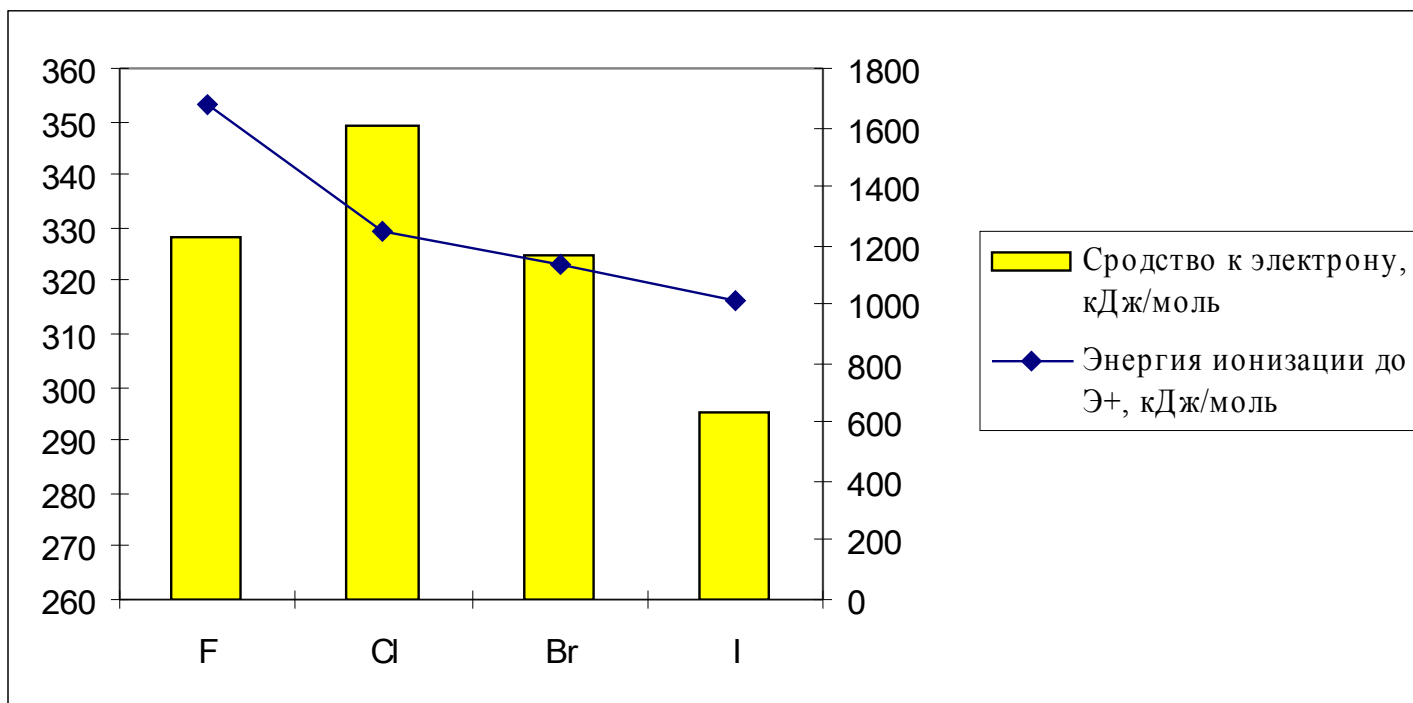
Фосфорит



Флюорит  $\text{CaF}_2$

«1С Химия для всех – XXI»

# Свойства атомов галогенов

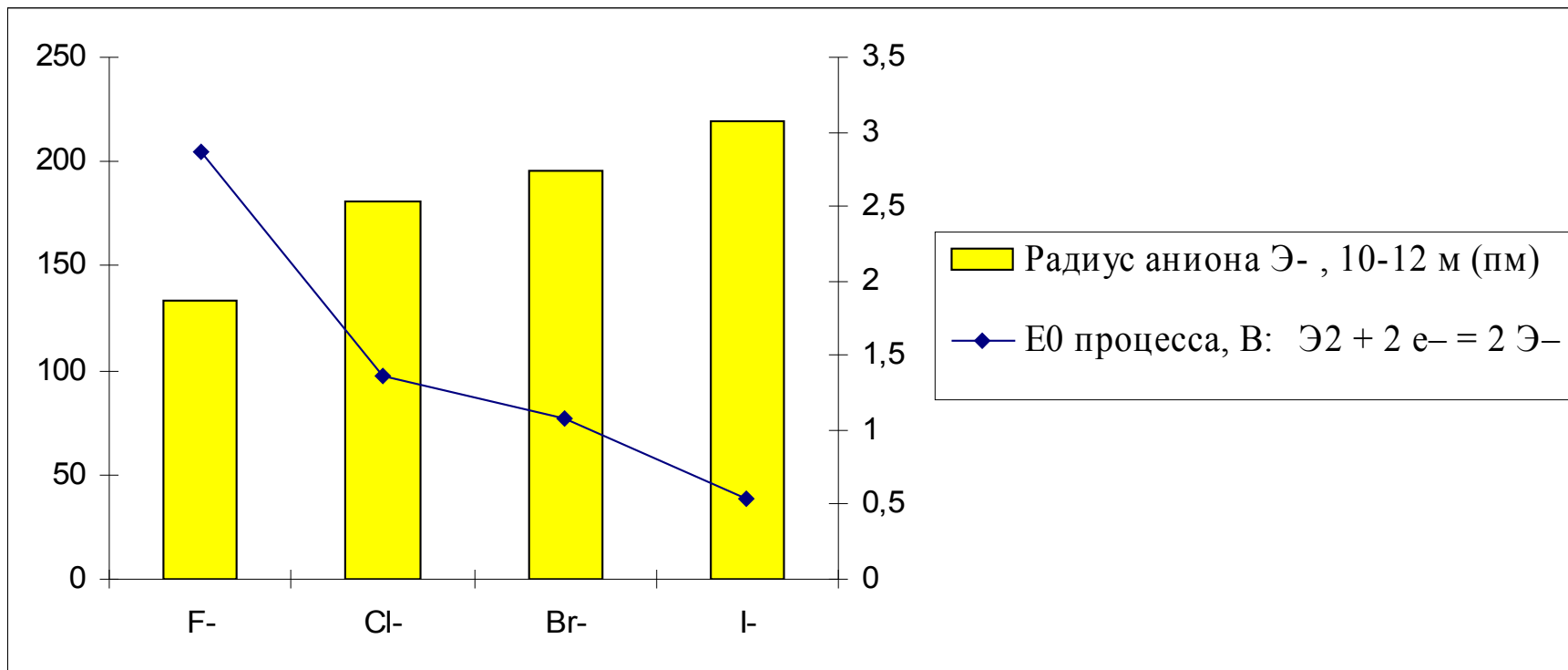


## Свойства атомов галогенов

	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
Сродство к электрону, кДж/моль	328	<u>349</u>	325	295
Энергия ионизации до Э+, кДж/моль	1681	1251	1140	1008

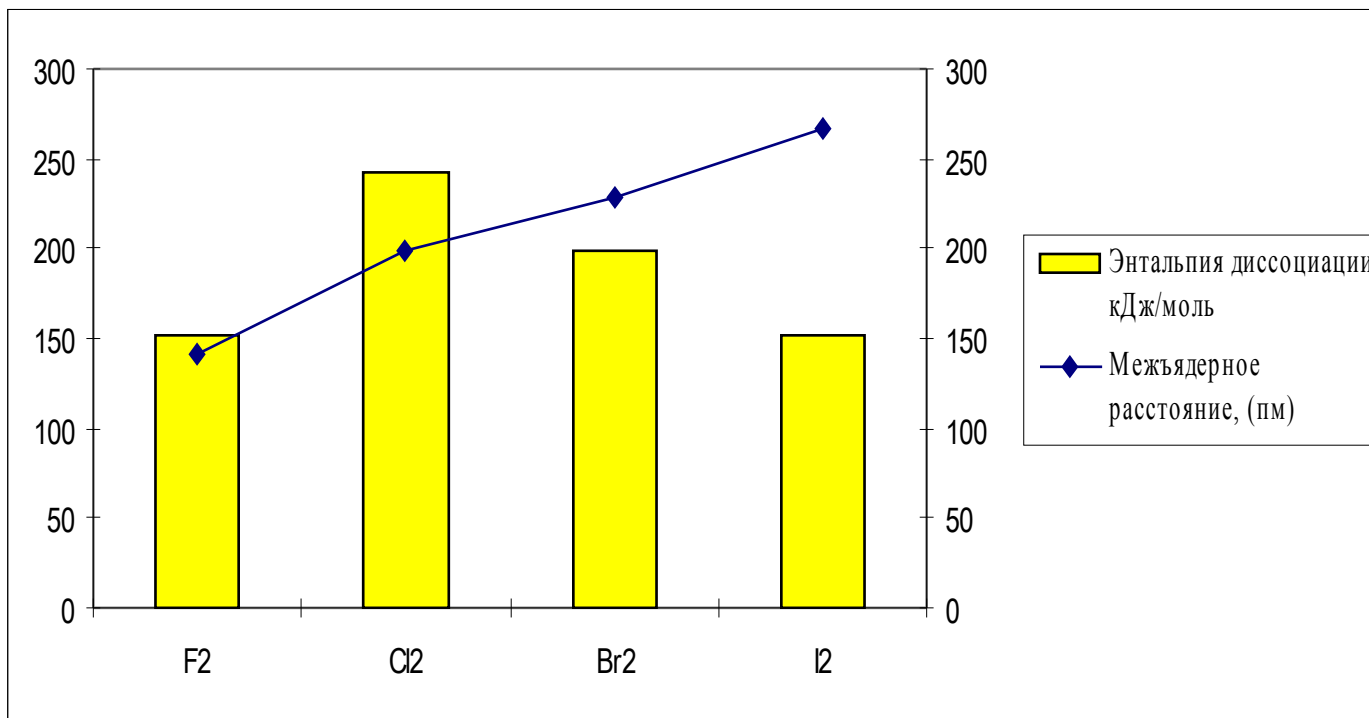


# Свойства анионов галогенов в водном растворе



Свойства анионов галогенов в водном растворе				
	$F^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
Ковалентный радиус атома, $10^{-12}$ м	71	99	114	133
Радиус аниона $\text{Э}^-$ , $10^{-12}$ м (пм)	133	181	196	220
$E^0$ процесса, В: $\text{Э}_2 + 2 e^- = 2 \text{Э}^-$	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54

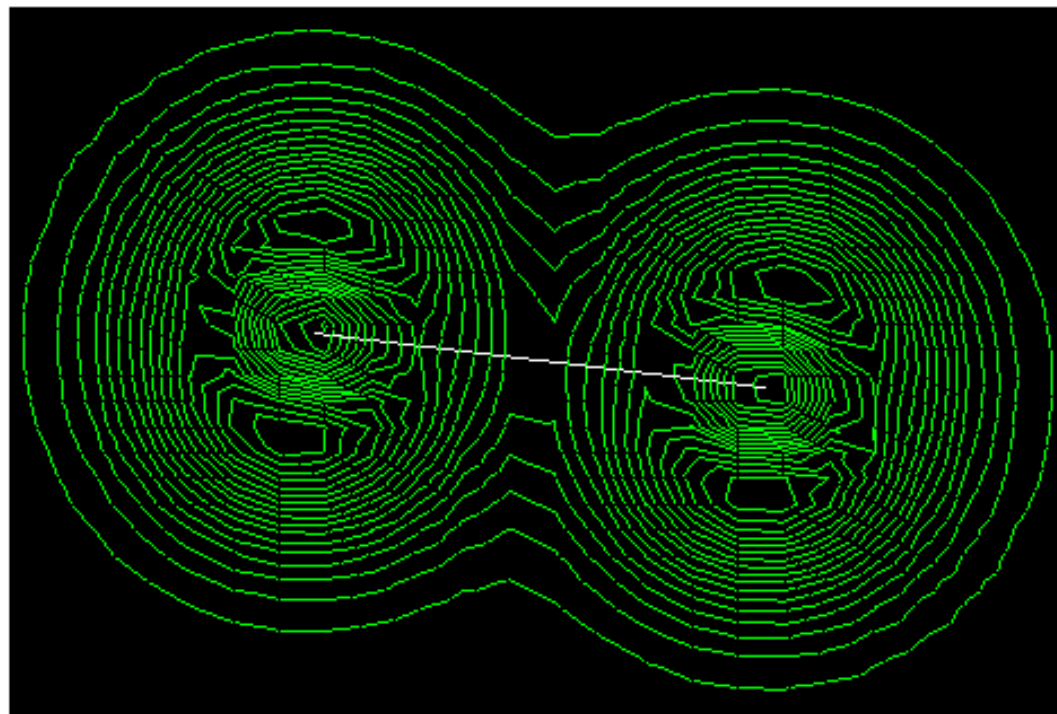
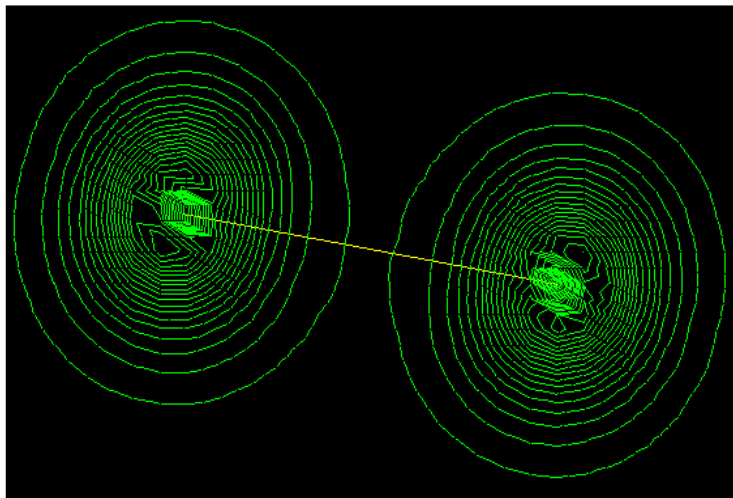
# Свойства молекулярных галогенов Э<sub>2</sub>



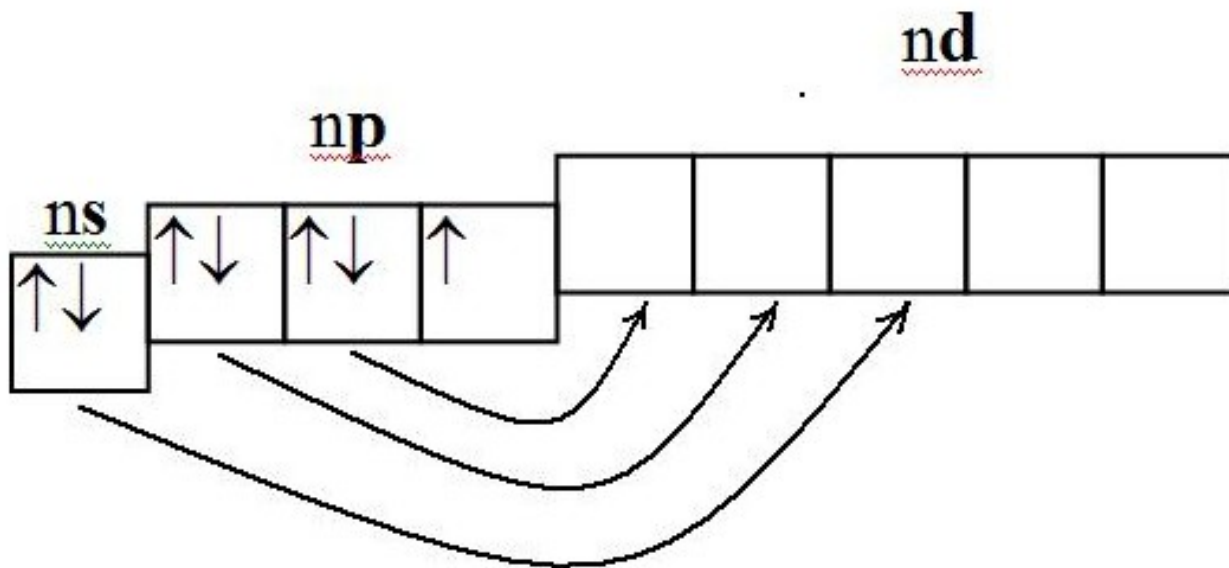
Свойства молекулярных галогенов Э <sub>2</sub>				
	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Межъядерное расстояние, 10 <sup>-12</sup> м (пм)	142	199	228	267
Энтальпия диссоциации, кДж/моль	151	<u>243</u>	199	151

# Электронная плотность в молекулах $F_2$ и $Cl_2$

(1 полуэмпирический расчет PM3 по алгоритму Polak-Ribiere в HupCh6)



**Все галогены, кроме фтора,  
могут использовать при образовании химических связей  
d-орбитали**

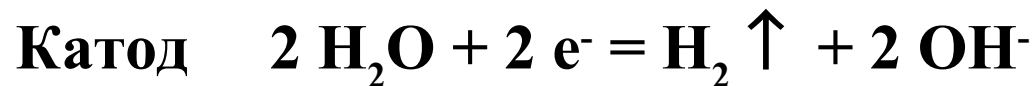
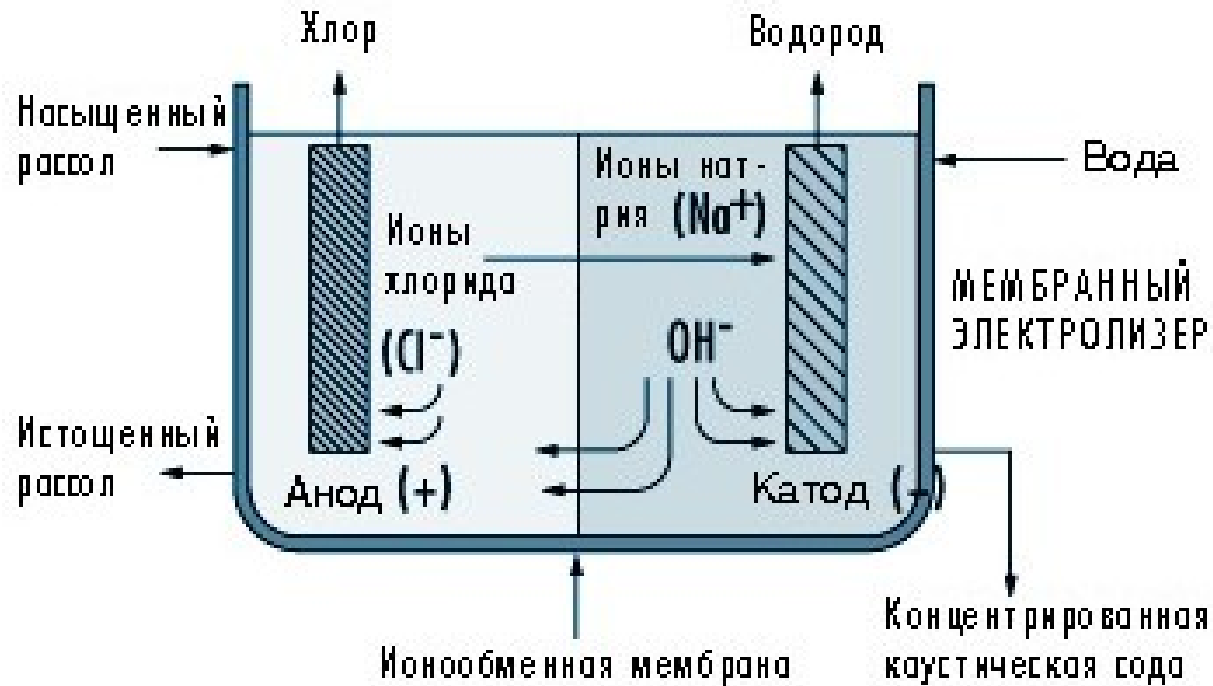


Получение хлора (К.Шееле, 1774)

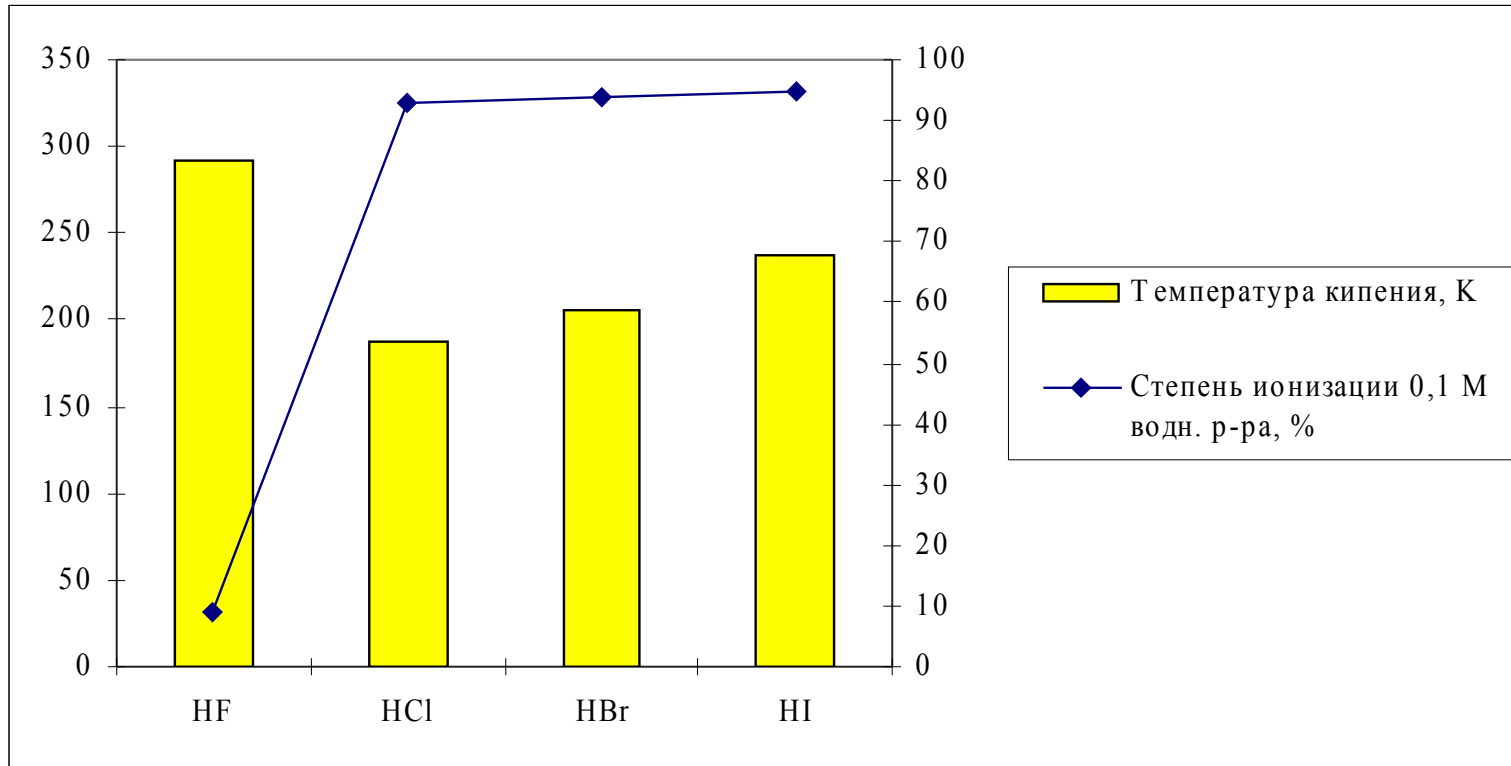


Д.И.Менделеевъ Основы Химiи,  
С.-Петербургъ, 1895

# Получение хлора в мембранном электролизере



# Свойства галогеноводородов НЭ



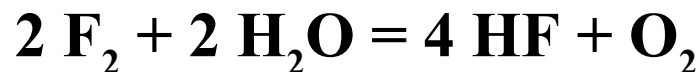
Свойства галогеноводородов НЭ				
	HF	HCl	HBr	HI
Температура кипения, °С	<u>+19,5</u>	-85,0	-66,7	-35,
Степень ионизации 0,1 М водн. раств-ра	0,09	0,93	0,94	0,95

## Галогены – типичные активные неметаллы:

Фтор – самый сильный окислитель из простых веществ:



Фтор с водой реагирует только как окислитель:





# Реакция хлора с бромидом и иодидом (1) h-ClBrI-t.avi



В 100 г воды  
растворяется  
при  $20^\circ\text{C}$  :

0,95 г  $\text{Cl}_2$  ,

3,58 г  $\text{Br}_2$  ,

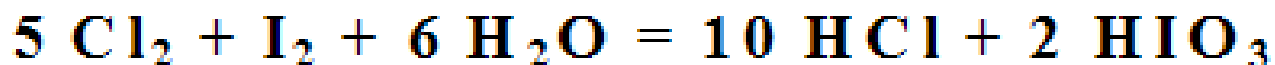
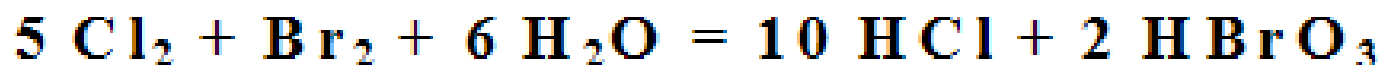
0,028 г  $\text{I}_2$



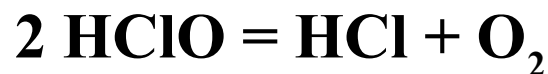
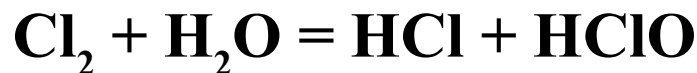
Реакция хлора с бромидом и иодидом (2) Cl2-BrI-t.avi



Cl2-BrIp



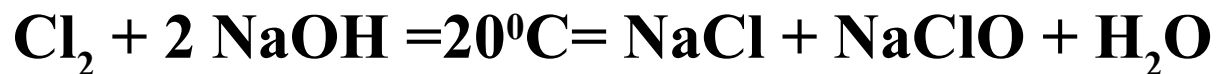
Галогены, кроме фтора, при взаимодействии с водой диспропорционируют:



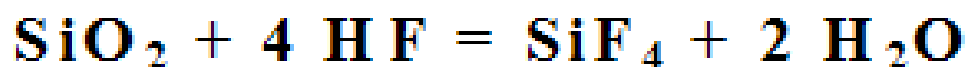
Реакция диспропорционирования галогенов обратима:



При взаимодействии галогенов с растворами щелочей состав продуктов реакции зависит от температуры:



В отличие от всех остальных кислот, плавиковая HF растворяет стекло по реакциям:



Галогенводороды, кроме HF, проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются от HCl к HI :



## Кислородные кислоты хлора

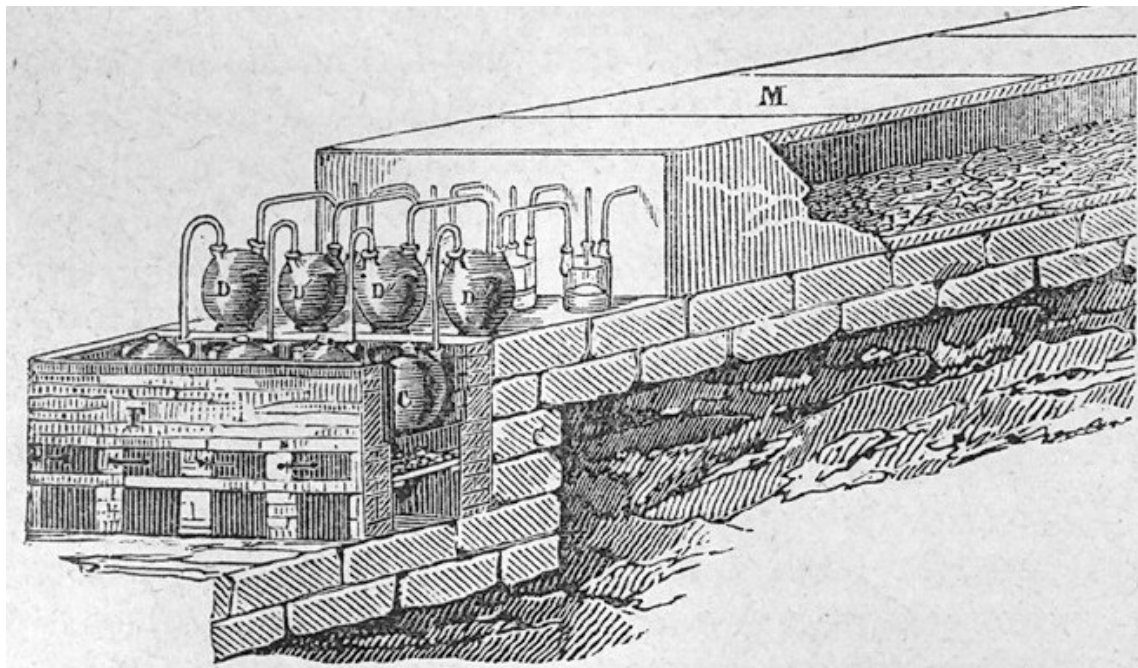
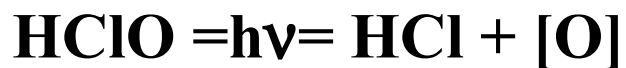
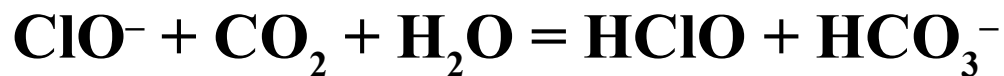
Кислота	гипохлористая	хлористая	хлорноватая	хлорная
Соль	гипохлорит	хлорит	хлорат	перхлорат
Формула	<b><math>\text{HClO}</math></b>	<b><math>\text{HClO}_2</math></b>	<b><math>\text{HClO}_3</math></b>	<b><math>\text{HClO}_4</math></b>
Конст. дисс. Ка	<b><math>3,4 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>1,1 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b>10</b>	<b><math>10^{10}</math></b>
Рост силы к-ты	----->>			
Рост силы ок-ля	<<-----			



# Хлорная известь

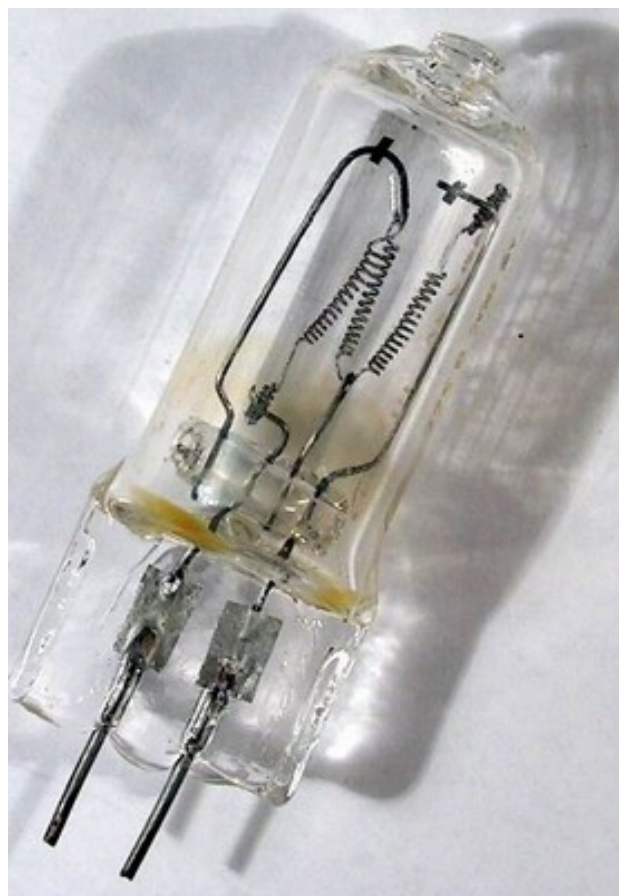


Отбеливающее действие гипохлоритов:

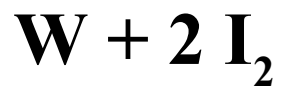


Расположеніе прибора для приготовления бѣдильной извести заводскимъ образомъ (на малыхъ заводахъ), при дѣйствіи хлора, приготовляемаго въ сосудахъ С, на известь, находящуюся въ М. 1/100.

# Применение галогенов. Галогенные лампы



(3000°C)



(400 – 1000°C)





# Применение галогенов. Разделение изотопов урана

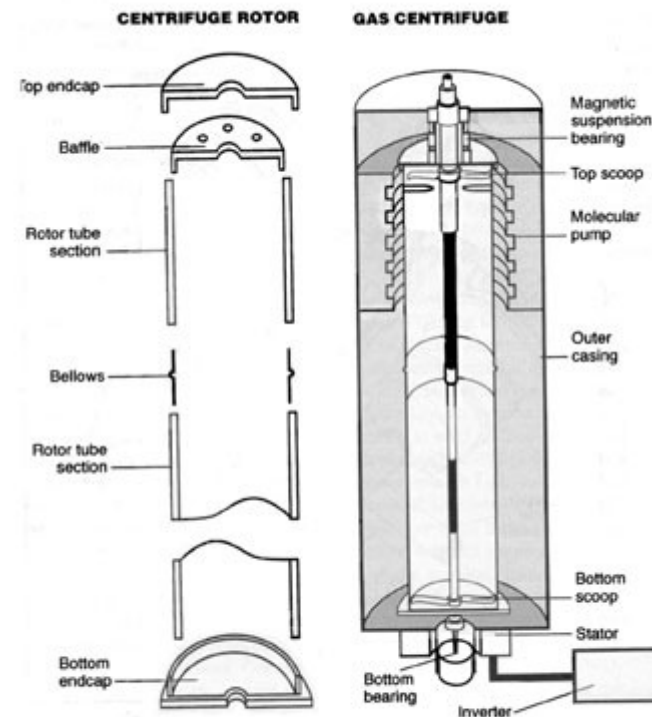
Гексафторид урана  $UF_6$

$t^0$  плавления  $+64,0^0C$  ,  $t^0$  возгонки  $+56,5^0C$



Блок газовых центрифуг для  
разделения изотопов урана (Иран)

<http://www.iranatom.ru/news/aeoi/year04/november/shimbun.htm>

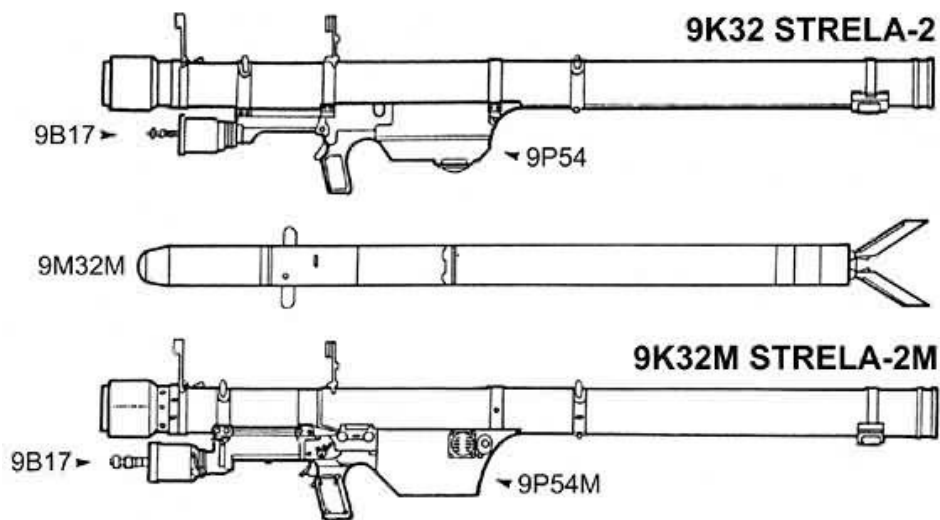


Source: Albright, D. and Hibbs, M., 'Iraq's shop-till-you-drop nuclear program', *Bulletin of the Atomic Scientists*, vol. 48, no. 3 (Apr. 1992), pp. 32 and 33.

Схема газовой центрифуги

[http://www.isis-online.org/publications/libya/cent\\_procure.html](http://www.isis-online.org/publications/libya/cent_procure.html)

Перхлорат аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – компонент ТРТ:  
 $6 \text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10 \text{Al} = 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{HCl} + 5 \text{Al}_2\text{O}_3$



ПЗРК 9К32 "СТРЕЛА-2" И 9К34 "СТРЕЛА-3"  
(SA-7 Grail & SA-14 Gremlin)  
[http://pvo.guns.ru/pzrk/strela\\_05.htm#2](http://pvo.guns.ru/pzrk/strela_05.htm#2)

Перхлорат аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  – компонент ТРТ:  
 $6 \text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10 \text{Al} = 3 \text{N}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{HCl} + 5 \text{Al}_2\text{O}_3$



<http://lenta14.cust.ramtel.ru/world/2005/02/09/pro/>  
Американцы признали, что "Тополь-М" («Булава») погубил ПРО

### Содержание галогенов в организме человека и в земной коре

	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
В организме человека, % по массе	$10^{-5}\%$	0,15	$10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
В земной коре, % по массе	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

### Токсические свойства галогенов

	<b>F<sub>2</sub></b>	<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>(COCl<sub>2</sub>)</b>	<b>Br<sub>2</sub></b>	<b>I<sub>2</sub></b>
ПДК (8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	0,2	1,0	0,5	0,5	1,0
Раздражение глаз и носа, мг/м <sup>3</sup>	30	6	5	13	1,5
Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м <sup>3</sup>	320	360	10	1200	

### Токсические свойства галогеноводородов

	<b>HF</b>	<b>HCl</b>	<b>HBr</b>	<b>HI</b>
ПДК (8 часов в сутки), мг/м <sup>3</sup>	0,5	5,0	2,0	
Раздражение глаз и носа, мг/м <sup>3</sup>	25	30	26	
Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м <sup>3</sup>	70	5000		

## Органические хлорсодержащие соединения и экологические проблемы

Вещество	Влияние на здоровье*						
	1	2	3	4	5	6	7
Дихлорбензолы	X			X	X	X	
Гексахлорбензол	X	X	X	X	X		
Хлортолуолы	X	X					
Хлороформ		X	X	X		X	
CCl <sub>4</sub>		X		X	X	X	X
Дихлорэтилен	X	X		X	X	X	X
Тетрахлорэтилен		X			X	X	X
Трихлорэтилен	X	X			X	X	
Полихлорбифенилы (ПХБ)	X	X	X	X	X	X	
Тетрахлордибензодиоксин	X	X		X	X	X	

\*1 – мутации; 2 – рак; 3 – врожденные дефекты; 4 – мертворожденные;  
5 – нервные нарушения; 6 – заболевания печени; 7 – заболевания почек.

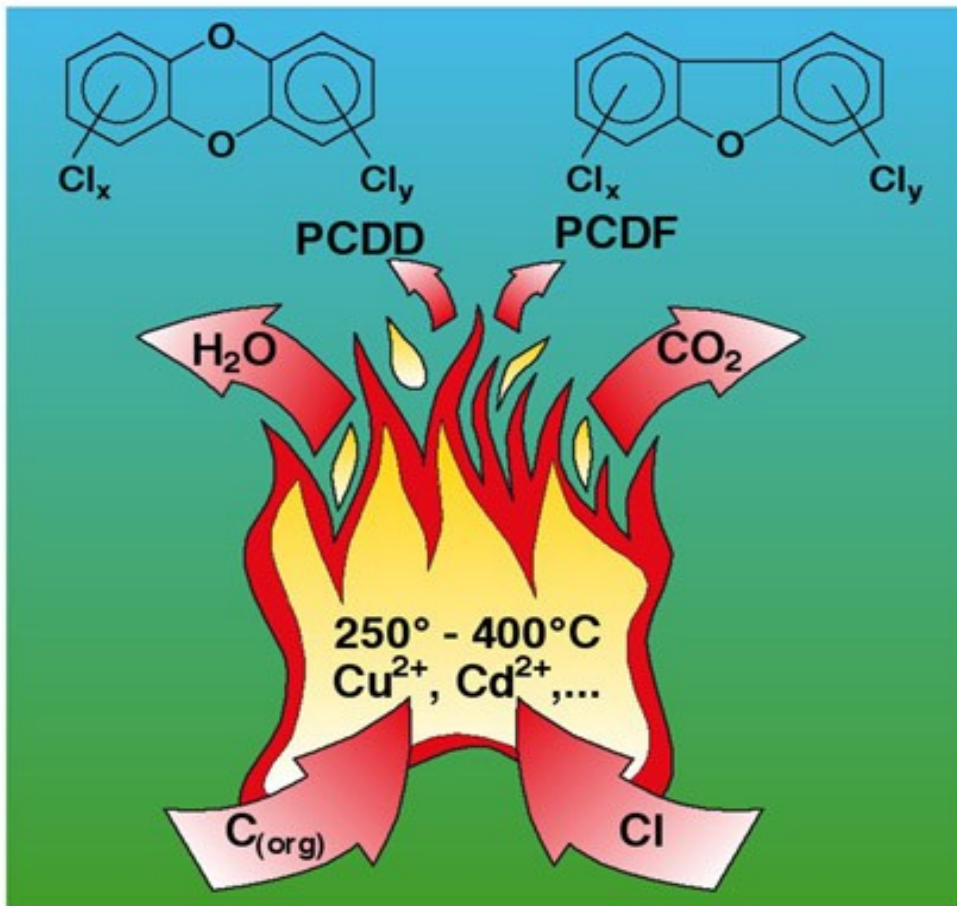
## Инсектицид ДДТ:

1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4хлорфенил) этан       $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CHCCl}_3$

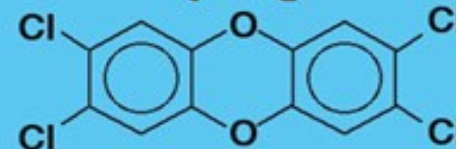
Наиболее эффективное средство против малярийных комаров, вшей и иксодовых (энцефалитных) клещей.

В 1948 г. Пауль Мюллер получил за открытие ДДТ (1939 г.) Нобелевскую премию (физиология и медицина).

<b>Накопление ДДТ в пищевых цепях (озеро Мичиган)</b>	
Донный ил, мг/кг	0,014    (1)
Донные ракообразные, мг/кг	0,41    (29)
Рыбы, мг/кг	3-6 (215-430)
Чайки, питающиеся рыбой, мг/кг	24    (1700)



**TEQ**



**c (TEQ)**

$10^{-15} g/m^3$

België/Belgique

23

Nederland

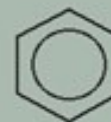
25

Deutschland

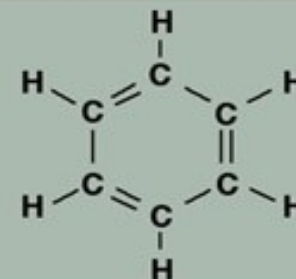
14

U.K.

8



=





# Хлорсодержащие ОВ в первую мировую войну (2)

## Газобаллонная атака



Фотоархив "Химвойска" в 1-ю мировую войну  
<http://www.himvoiska.narod.ru/archivmain.html>

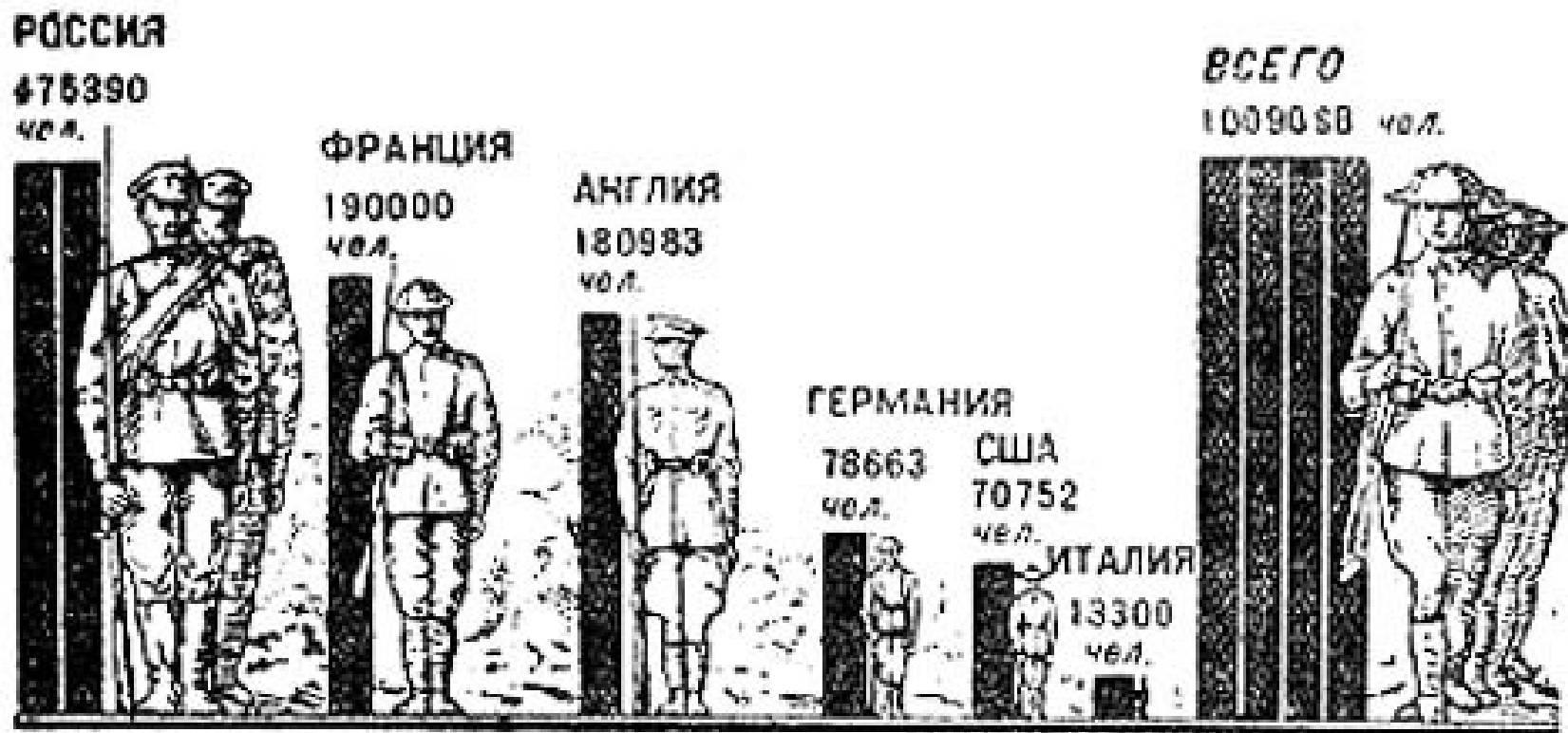
# Хлорсодержащие ОВ в первую мировую войну (3)

## Атака на зараженной местности



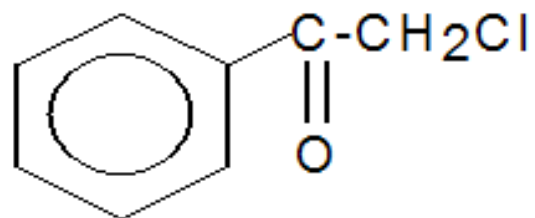
# Хлорсодержащие ОВ в первую мировую войну (1)

## Статистика



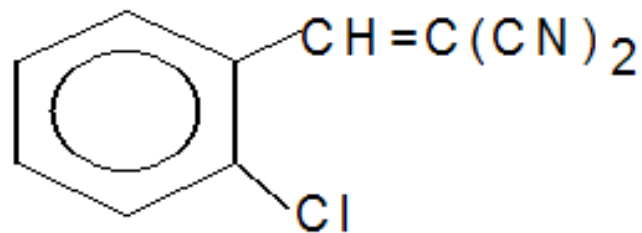
Потери различных армий в империалистическую войну от ОВ

## Раздражающие ОВ



### Хлорацетофенон (“Черемуха”)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,0005 мг/л



### 2-хлорбензилиденмалонодинитрил (CS)

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе 0,001 мг/л

### **Фосген $\text{COCl}_2$**

Смертельная концентрация фосгена в воздухе – свыше 0,02 мг/л  
В течение первой мировой войны произведено 150000 т фосгена;  
около 80% погибших от отравляющих веществ за 1915-1918 гг.  
(до 80000 человек) были отравлены именно фосгеном

### **$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}$**

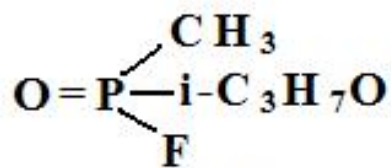
**Иприт (2,2'-дихлордиэтилсульфид)**

При попадании на кожу свыше 0,01 мг возникают волдыри;  
смертельная концентрация в воздухе 0,03 мг/л;  
смертельная доза через кожу – 50 мг/кг массы тела.

### **$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$**

**Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин)**

Волдыри на коже образуются при попадании свыше 0,1 мг;  
смертельная концентрация в воздухе 0,05 мг/л;  
смертельная доза через кожу – 20 мг/кг массы тела



**Зарин** – изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты (1938).

Смертельная доза при попадании на кожу - 24 мг/кг массы тела.

# Соляной рудник Величка, Польша

## Часовня Св. Антония



# Соляной рудник Величка, Польша

## Часовня Св. Антония (Kaplica Sw. Antoniego)



# Соляной рудник Величка, Польша

## Камера Варшава (Komora Warszawa)





**В лекции использованы модели  
из эл. учебника «1С Химия для всех – XXI»**





h-dojd-t.avi 0:11



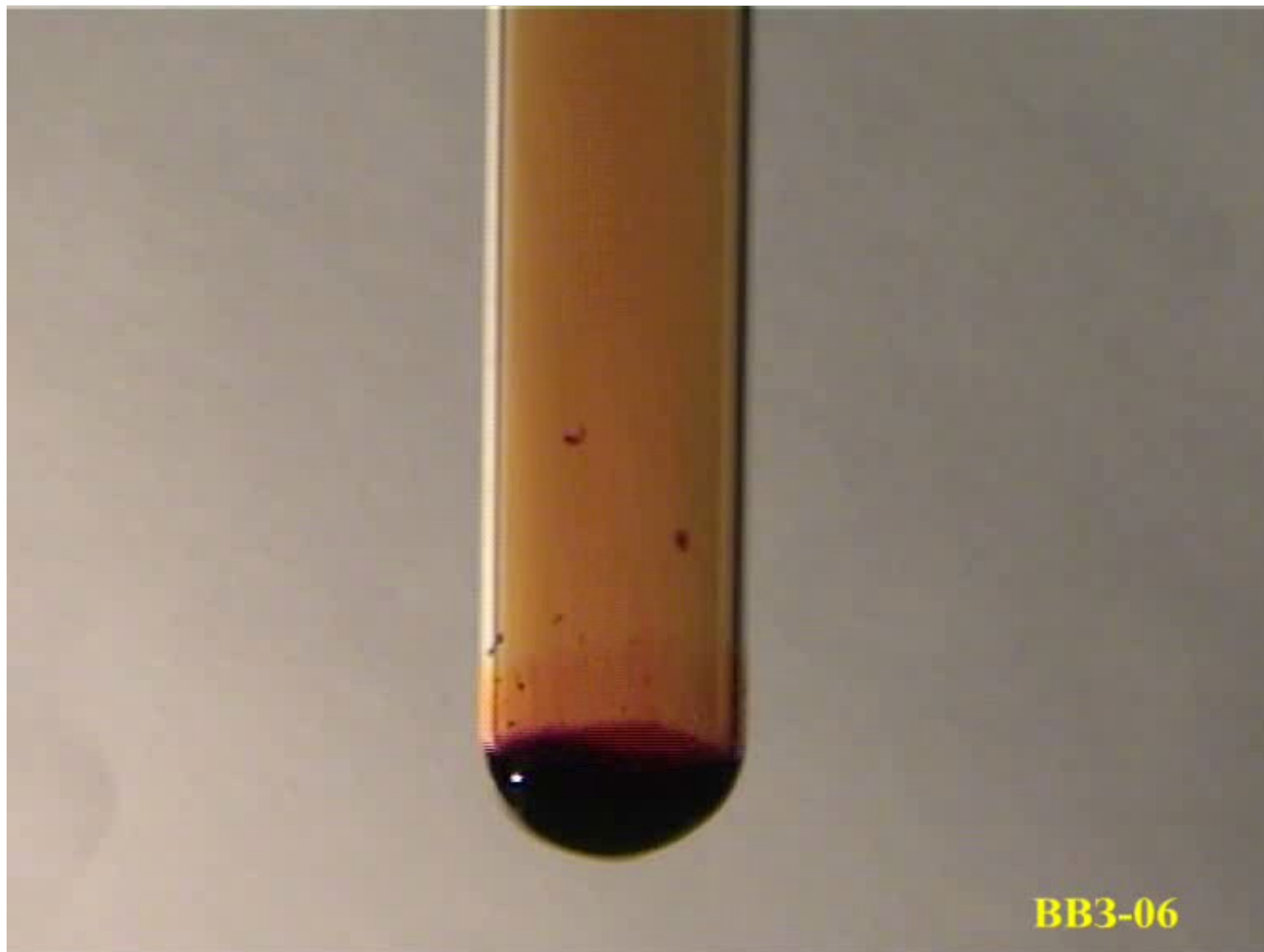


Cl2Pst-tV1 0:32





h-AlBr2-t 1:14





h-All2-t 0:27



Реакция железа с хлором  $\text{Cl}_2\text{Fe-tf1}$  0:25



Реакция меди с хлором Cl<sub>2</sub>Cu-tf1 0:25



Реакция хлората с сахаром h-ClO3sh-t 0:28



**KClO<sub>3</sub>+сахар**



BB3-06



# Обратимое диспропорционирование брома Br<sub>2</sub>OHH-3ktV1



# Мертвое море

00:31



Фрагмент из телефильма «Великая тайна воды», ТК «Россия», 2006



