

## Лекція. 21.

### Тема. Елементи VIIA групи Періодичної системи.

**Мета.** Розглянути електронну будову атомів хімічних елементів VIIA групи, способи отримання простих речовин, типові фізичні та хімічні властивості хімічних елементів, їх оксидів, гідроксидів та солей, а також основні області використання простих речовин та їх сполук.

### Вступ.

Сьома група Періодичної системи елементів складається з двох підгруп: А-підгрупи – Флуор, Хлор, Бром, Йод, Астат, і В-підгрупи – Манган, Технецій, Реній. А-підгрупу називають галогенами, В-підгрупу називають підгрупою Мангану (Mn, Tc, Re). Елементи В-підгрупи VII групи є металами, а до А-підгрупи входять неметали. Важливість знань про ці елементи для хіміка зумовлена їх практичною значущістю, а також тих матеріалів, що виготовляються з їх сполук.

### План.

1. Особливості електронної будови та загальний огляд властивостей галогенів.
2. Фізичні властивості галогенів.
3. Поширеність у природі, способи їх отримання.
4. Хімічні властивості галогенів.
5. Особливості хімії фтору.
6. Галогеноводні, особливості зміни властивостей та сили кислот.
7. Оксигенвмісні сполуки Хлору, Броду та Іоду.
8. Основні галузі застосування галогенів та їх сполук.

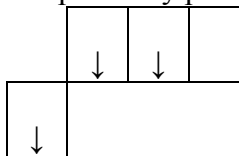
### Зміст лекції.

#### 1. Особливості електронної будови та загальний огляд властивостей галогенів

Елементи, що входять до VII групи періодичної системи, утворюють дві підгрупи: головну – підгрупу галогенів, та побічну – підгрупу Мангану. До підгрупи галогенів належать Фтор (Флуор), Хлор, Бром, Йод і Астат. Перші чотири елементи зустрічаються у природі, астат отриманий штучно, у природі майже не зустрічається, радіоактивний.

Слово “галоген” означає солетворний. Цю назву елементи підгрупи отримали завдяки легкості, з якою вони реагують з багатьма металами, утворюючи солі.

Всі галогени на зовнішньому електронному рівні містять 7 електронів:  $ns^2np^5$ :



Тому вони легко приєднують електрон (мають велику спорідненість до електрона), утворюючи стійку оболонку інертного газу  $ns^2np^6$ . Приєднуючи електрон, галогени утворюють негативно заряджені іони  $Hal^-$ . В цьому випадку вони проявляють ступінь окиснення  $-1$ . Галогени у кожному періоді є найактивнішими неметалами.

Найменший радіус атома в підгрупі – у Фтору, у решти елементів він зростає в ряду  $F < Cl < Br < J < At$  і відповідно становить (в Å): 1,33; 1,81; 1,96; 2,20 і 2,70). В такому ж порядку зменшуються спорідненість атомів галогенів до електрона і потенціали іонізації, тобто послаблюються неметалічні і посилюються металічні властивості. При переході від

Фтору до Астату зменшуються електронегативність та окиснювальні властивості елементів. Фтор є найбільш електронегативним не лише серед галогенів, а й взагалі серед усіх елементів періодичної системи. Фтор також є найактивнішим елементом періодичної системи.

Галогени – дуже активні неметали. Вони можуть відбирати електрон не лише від атомів, які їх легко віддають (наприклад, у атомів металів), але й у іонів, і навіть витіснити інші, менш активні галогени, з їх сполук. Так, фтор витісняє хлор із хлоридів, хлор – бром із бромідів, а бром – йод із йодидів.

Із усіх галогенів лише фтор, що знаходиться у II періоді, не має незаповненого *d*-підрівня, тому він не може мати більше одного неспареного електрона і проявляє СО лише  $-1$ . В атомах решти галогенів *d*-рівень незаповнений (див. рис. 1), що дозволяє їм мати різну кількість неспарених електронів і проявляти СО  $-1$ ,  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$  та  $+7$ . Позитивні СО у галогенів проявляються в Оксигенвмісних сполуках хлору, бром та йоду.

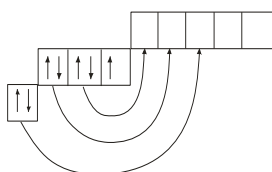


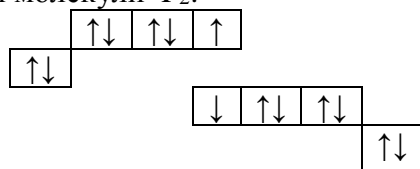
Рис. 1. Будова зовнішнього електронного рівня атомів галогенів від хлору до астату.

Молекули простих речовин, утворених атомами галогенів, двохатомні. Із зростанням в ряду  $F-Cl-Br-I-At$  радіуса атомів зростає поляризованість молекул галогенів. В результаті посилюється міжмолекулярна дисперсійна взаємодія, що зумовлює зростання температур плавлення і кипіння галогенів. Так, фтор і хлор за кімнатної температури – гази, бром – рідина, а йод – кристалічна речовина.

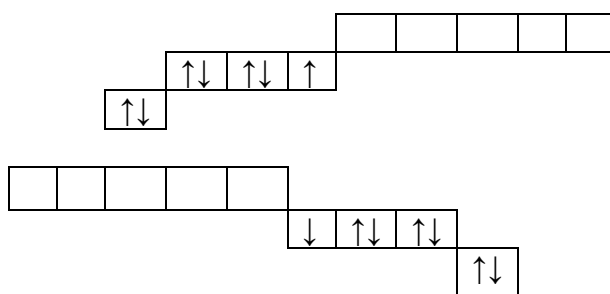
В ряду  $Cl_2-Br_2-I_2$  поступово зменшується міцність зв'язку між атомами в молекулі, що виражається у зменшенні ентальпії дисоціації молекул  $Hal_2$  на атоми. Причиною цього є зростання розмірів зовнішніх електронних хмар, в результаті чого зменшується ступінь їх перекривання і зростає віддаль області перекривання від атомних ядер. Крім того, в ряду  $Cl_2-Br_2-I_2$  зростає число проміжних електронних рівнів, що екранують ядро, що також послаблює взаємодію атомних ядер з областю перекривання. Отже, при переході від хлору до бром і до йоду знижується стійкість молекул  $Hal_2$ .

Проте, у зв'язку з відсутністю *d*-підрівня, фтор випадає з такої закономірності. Молекула  $F_2$  є менш стійкою, ніж молекула  $Cl_2$ . В молекулі хлору та інших галогенів є вільні *d*-орбіталі і тому між атомами виникає додаткова взаємодія за донорно-акцепторним механізмом, що зміцнює зв'язок:

– утворення молекули  $F_2$ :



– утворення молекули  $Cl_2$  (виникає додаткове перекривання за рахунок вільних *d*-орбіталей):



## 2. Фізичні властивості галогенів.

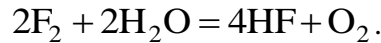
Фтор – жовтуватий газ, хлор – газ жовто-зеленого кольору, бром – червоно-бура рідина, йод – чорно-фіолетові кристали. Всі галогени мають різкий запах, отруйні. Вдихання галогенів навіть у невеликих кількостях викликає сильне подразнення дихальних шляхів та слизових оболонок. Більш значні кількості галогенів викликають важке отруєння.

Йод може сублимуватися (переходити з твердого стану у газоподібний при нагріванні при атмосферному тиску). Цю властивість використовують для очистки йоду від нелетких домішок.

Всі галогени мало розчиняються у воді. Один об'єм води розчиняє за кімнатної температури до 2,5 об'ємів хлору. Цей розчин називається хлорною водою. При пропусканні хлору у охолоджену до 0°C воду можна отримати зеленувато-жовті кристали клатрату складу  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Розчинність бром у воді при 20 °C складає біля 3,5 г, а йоду – усього 0,02 г на 100 г води.

Значно краще галогени розчинні в органічних розчинниках ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Цим користуються для вилучення бром та йоду з водних розчинів (екстракція).

Фтор не можна розчинити у воді, бо він енергійно розкладає воду з утворенням фтороводню та вільного кисню:



## 3. Поширеність галогенів у природі, способи їх отримання.

В зв'язку з високою хімічною активністю галогени в природі зустрічаються винятково у хімічно зв'язаному вигляді, головним чином у вигляді солей галогеноводневих кислот. Більш поширеними у земній корі є сполуки Фтору та Хлору, а Бром та Йод належать до розсіяних елементів.

Астат (“астат” – з лат. нестійкий) був синтезований в 1940 р. в США. В 1943 р. знайдений в продуктах розпаду  $\text{Pu}$  в Австрії.

В табл. 1 зведені назви та формули найважливіших природних мінералів галогенів.

Таблиця 1

Природні мінерали галогенів

F	Флюорит (плавиковий шпат) Кріоліт Фторопатит	$\text{CaF}_2$ $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (або $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ )
Cl	Кам'яна сіль (галіт) Карналіт Сильвін Сильвініт	$\text{NaCl}$ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{KCl}$ $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$
Br	Морські води Домішки до мінералів хлору Бурові води нафтопромислових районів	$\text{KBr}$ , $\text{NaBr}$ , $\text{MgBr}_2$
I	Водорослі (морська капуста). В 1 т морської капусти міститься близько 5 кг йоду. Води бурових свердловин Домішки до мінералів хлору Супутник селітри (Чілі, Болівія)	$\text{KJO}_3$ , $\text{KJO}_4$
At	В продуктах розпаду	$\text{U}$ , $\text{Th}$

Основний мінерал фтору *плавиковий шпат* отримав таку назву, тому що його додавання до залізних руд призводить до утворення легкоплавких шлаків при виплавці чавуну.

Основною сировиною для отримання інших сполук хлору є кам'яна сіль NaCl. Це найважливіший природний мінерал хлору. Його найбільша кількість знаходиться у воді морів та океанів. Також значну кількість хлориду натрію містять води деяких озер (наприклад, Ельтон, Баскунчак). Хлорид натрію також зустрічається в твердому вигляді, утворюючи в земній корі поклади кам'яної солі.

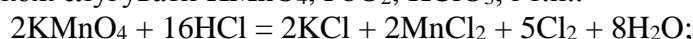
Оскільки у природних мінералах галогени містяться, як правило, у вигляді негативно заряджених іонів, то майже всі способи отримання галогенів у чистому вигляді зводяться до окиснення цих іонів (за допомогою сильніших окисників або електричного струму).

**Фтор** - „всепоїдаючий” – відкритий в 1771 р. шведським хіміком Шеєле у вигляді HF. У вільному стані фтор вперше одержав Анрі Муассан у 1886 р. електролізом суміші безводного рідкого HF з KF в платиновій трубці. З огляду на високу електронегативність, фтор у промисловості одержують електролізом розплаву суміші безводних HF і KF при 70°C, який проводять у нікелевій посудині (катод) з вугільним анодом. Катодний і анодний простір розділені діафрагмою для запобігання змішування продуктів електролізу (H<sub>2</sub> і F<sub>2</sub>).

**Хлор** відкритий К.В. Шеєле в 1774 р., і вперше отриманий за реакцією:

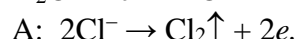
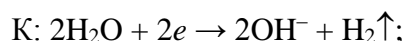


Окисником може також слугувати KMnO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, і т.п.:



Промислові способи отримання хлору:

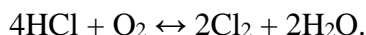
1) електроліз водних розчинів хлоридів K, Na – на катоді відновлюється водень, на аноді – окиснюється хлор:



У катодному просторі накопичується луг, тому щоб хлор не реагував з лугом катодний і анодний простір розділяють діафрагмою.

При електролізі розплавів хлоридів K, Na – на катоді відновлюється лужний метал.

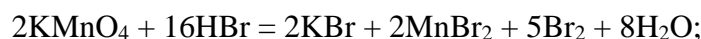
2) старий промисловий спосіб – каталітичне окиснення HCl:



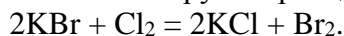
Каталізатор – CuCl<sub>2</sub>, температура – 300°C. Вихід становить 80%.

**Бром** – “зловонний”- відкритий в 1826 р. Антуаном Баларом в 23 роки. Ю. Лібіх з цього приводу сказав: “Не Балар відкрив бром, а бром відкрив Балара”.

Лабораторні способи отримання – дія різних окисників на HBr та її солі у кислому середовищі:

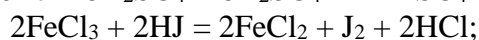


Промисловий спосіб – дія вільного хлору на броміди:

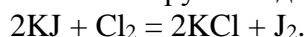


**Йод** – „фіолетовий”- відкритий в 1811 р. французьким хіміком Бернаром Курбуа.

Лабораторні способи отримання – дія різних окисників на HI та її солі у кислому середовищі (навіть солі Fe<sup>3+</sup> та Cu<sup>+</sup> окиснюють йодид-іони до йоду):



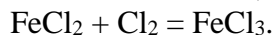
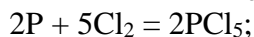
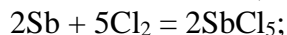
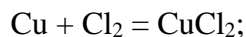
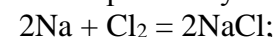
Промисловий спосіб – дія вільного хлору на йодиди:



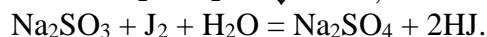
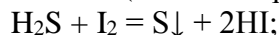
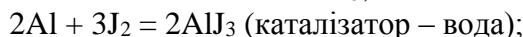
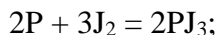
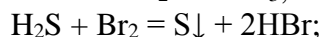
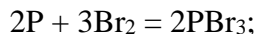
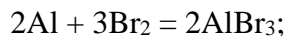
#### 4. Хімічні властивості галогенів

Галогени мають дуже високу хімічну активність. Це типові неметали, вони вступають у реакції майже з усіма простими речовинами (металами та багатьма неметалами, крім O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, алмазу, інертних газів) та багатьма складними речовинами. У більшості випадків реакції сильно екзотермічні. В цих реакціях галогени, як правило, виступають окисниками.

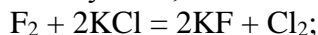
Найактивнішим окисником є фтор (див. далі). Хлор також дуже активний, у атмосфері хлору за звичайної температури самозаймаються такі прості речовини, як білий фосфор та стибій, а при нагріванні в середовищі хлору загоряється навіть мідь. Сухий хлор не взаємодіє із залізом, тому його зберігають у сталевих балонах.



Хімічна активність бромів і йоду дещо менша ніж хлору, але теж досить велика. Вони взаємодіють з багатьма металами та неметалами, а також складними речовинами, проявляючи властивості окисників:



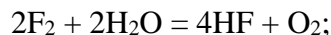
Оскільки окисно-відновні потенціали зверху вниз по групі спадають, то кожний попередній галоген може окиснити наступний, витісняючи його з розчину солі:



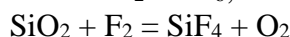
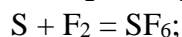
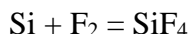
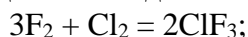
Відомі також бінарні сполуки галогенів BrF<sub>3</sub>, JF<sub>5</sub>, JF<sub>7</sub>, JCl, JCl<sub>3</sub>, які виявляють властивості чистих галогенів.

#### 5. Особливості хімії Флуору

Фтор – надзвичайно хімічно активний, він є найсильнішим окисником. Фтор взаємодіє з усіма простими речовинами, крім O<sub>2</sub>, He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, C (алмаз), також на холоді не діє на Cu і Ni (пасивує). Ксенон горить в атмосфері фтору з утворенням тетрафториду XeF<sub>4</sub>. Криптон взаємодіє з фтором лише при електричному розряді (KrF<sub>2</sub>). В середовищі фтору горять навіть такі речовини, як азбест і вода:



З багатьма речовинами фтор взаємодіє на холоді:

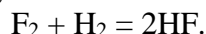


(каталізатор – вода, з сухим кварцом фтор не взаємодіє).

Така висока хімічна активність фтору зумовлена високою міцністю зв'язків, які він утворює з іншими елементами (наприклад,  $E_{3e}(\text{H}-\text{F}) = 566,1$  кДж/моль,  $E_{3e}(\text{Si}-\text{F}) = 582$  кДж/моль), та відносно низькою міцністю зв'язку F–F ( $E_{3e}(\text{F}-\text{F}) = 151$  кДж/моль, в той час як  $E_{3e}(\text{Cl}-\text{Cl}) = 233$  кДж/моль). Висока енергія зв'язків E–F зумовлена значною електронегативністю фтору і малим розміром його атома. Низьку енергію зв'язку в

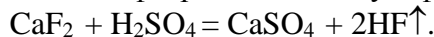
молекулі F<sub>2</sub> можна пояснити сильним відштовхуванням електронних пар, що перебувають на π-орбіталах, через малу довжину зв'язку F–F. Молекули F<sub>2</sub> легко дисоціюють на атоми, тому процеси за участю фтору відбуваються надзвичайно швидко.

З воднем фтор взаємодіє з вибухом навіть на холоді і в темряві:



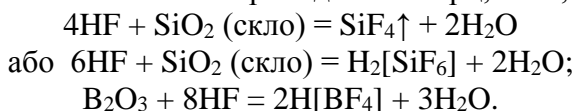
За н.у. фтороводень – безбарвний газ, дуже отруйний.

Найчастіше його добувають, діючи на фторид кальцію сульфатною кислотою:



Фтороводень добре розчиняється у воді, утворюючи фтороводневу (або плавикову) кислоту. Оскільки фтороводень – сильна отрута, його часто застосовують для консервування анатомічних препаратів.

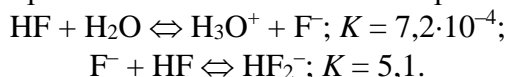
Фтороводень та плавикова кислота роз'їдають кварц, скло, борати і силікати:



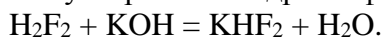
Тому фтороводень та його водні розчини зберігають у поліетиленовому посуді.

Зв'язок Н–F є дуже полярним, фтороводень має найбільший дипольний момент серед усіх галогеноводнів. Молекули HF, як правило, з'єднуються в асоціати водневими зв'язками, утворюючи полімерні ланцюжки (HF)<sub>n</sub>. Утворенням водневих зв'язків також пояснюються найвища серед усіх галогеноводнів температура кипіння фтороводню та порівняно слабше виявлені у плавикової кислоти кислотні властивості.

У розведених водних розчинах HF встановлюється рівновага:

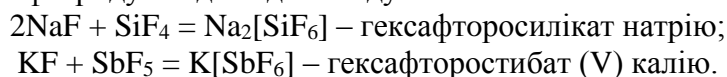


Таким чином, плавикова кислота є кислотою середньої сили. У слабо розбавлених водних розчинах HF містить значно більше аніонів HF<sub>2</sub><sup>-</sup>, ніж F<sup>-</sup>. При нейтралізації фтороводневої кислоти лугом KOH утворюється гідрогенфторид калію KHF<sub>2</sub> (KF·HF):

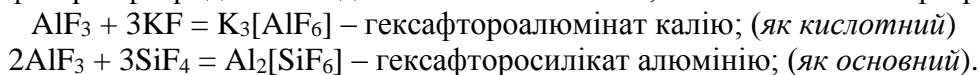


Солі фтороводню називаються фторидами. Більшість фторидів малорозчинні у воді. Добре розчинними у воді є фториди лужних металів (крім Li), амонію, Ag, Hg, Sn. Фториди, як і фтороводень, отруйні.

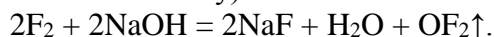
Іноді фториди, як і оксиди, поділяють на основні, кислотні та амфотерні. Під час взаємодії кислотних фторидів з основними утворюються комплексні сполуки, при цьому елемент кислотного фториду входить до складу комплексного аніона:



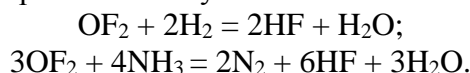
Амфотерні фториди взаємодіють як з кислотними, так і з основними фторидами:



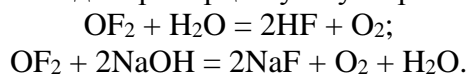
При пропусканні F<sub>2</sub> через 2%-ний розчин NaOH можна добути фторид оксигену OF<sub>2</sub> (безбарвний газ, отруйний, із запахом озону):



У фториді OF<sub>2</sub> атом оксигену має СО +2. Ця сполука є сильним окисником, що може окиснювати водень, нітроген в аміаку:

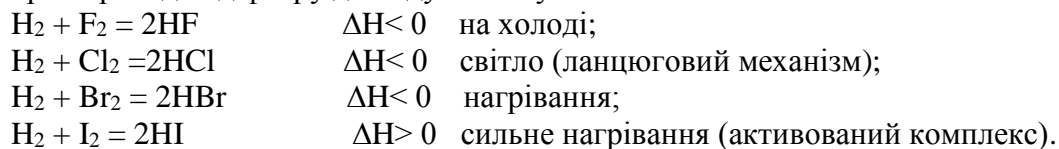


OF<sub>2</sub> при взаємодії з H<sub>2</sub>O і лугами диспропорціонує з утворенням кисню:



## 6. Галогеноводні, особливості зміни властивостей та сили кислот

Всі галогени взаємодіють з воднем з утворенням галогеноводнів  $\text{HNaI}$ , лише швидкість реакції при переході від фтору до йоду зменшується:



Зв'язок у галогеноводнях ковалентний полярний – спільна електронна пара зміщена до атома галогену як більш електронегативного елемента.

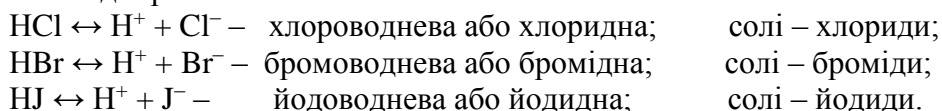
Міцність зв'язку  $\text{H-NaI}$  зменшується при переході від  $\text{HF}$  до  $\text{HI}$ , оскільки зменшується ступінь перекривання електронних хмар атомів Гідрогену та галогену, зростає віддаль області перекривання електронних хмар від ядра, а також збільшується її екранування внутрішніми електронними шарами. В результаті зменшується енергія зв'язку  $\text{H-NaI}$  та збільшується його довжина. Тому збільшується ступінь термічної дисоціації молекул  $\text{HNaI}$ . Так, термічна дисоціація  $\text{HF}$  спостерігається лише при дуже високих температурах ( $> 3500^\circ\text{C}$ ), а  $\text{HI}$  помітно розкладається на йод і водень уже при  $300^\circ\text{C}$ .

Всі галогеноводні добре розчинні у воді:



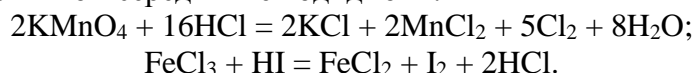
$\text{HF}$  змішується з водою у будь-яких співвідношеннях.

Їхні водні розчини – кислоти:

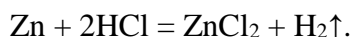


Сила цих кислот у водних розчинах зростає при переході від фтороводневої до йодоводневої кислоти. Так, йодоводнева кислота є найсильнішою серед усіх безоксигенних кислот.

Галогенід-іони мають відновні властивості, сила яких зростає від  $\text{Cl}^-$  до  $\text{I}^-$ , тому найсильнішим відновником серед них є йодид-іони:

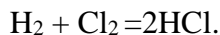


В цих кислотах окисником є  $\text{H}^+$ , тому  $\text{Me}$ , що стоять до водню в електрохімічному ряду напруг витісняють  $\text{H}_2$  з розчинів цих кислот:



Водний розчин  $\text{HCl}$  – це безбарвна рідина з різким запахом, подразнює слизові оболонки. Максимальна концентрація  $\text{HCl}$  37%. Тривіальна назва – соляна кислота.

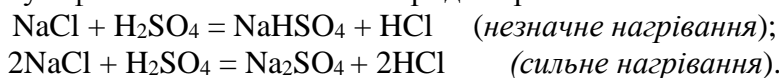
В промисловості її одержують спалюванням водню в атмосфері хлору з наступним розчиненням одержаного  $\text{HCl}$  у воді:



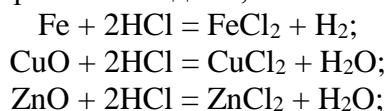
Також хлороводень утворюється як побічний продукт хлорування органічних сполук:

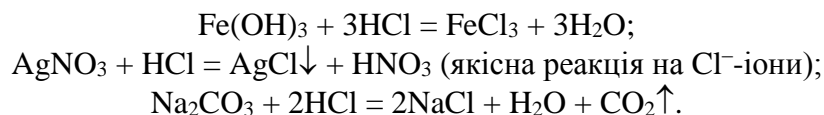


В лабораторних умовах  $\text{HCl}$  добувають так званим сульфатним методом, діючи концентрованою сульфатною кислотою на хлорид натрію:



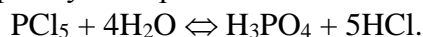
Хлоридна кислота є сильною кислотою і реагує з усіма металами, що стоять в ряду напруг до водню, з основними і амфотерними оксидами, основами і солями:





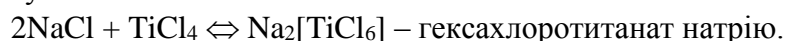
Більшість хлоридів, на відміну від фторидів, добре розчинні у воді. Малорозчинні у воді  $\text{AgCl}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Залежно від природи другого елемента хлориди можна поділити на основні ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ), амфотерні ( $\text{AlCl}_3$ ) та кислотні ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$ ). Основні хлориди не гідролізують, на відміну від кислотних, які гідролізують практично повністю:

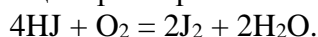


Кислотні хлориди (як і кислотні броміди та йодиди) називають ще хлорангідридами (відповідно бром- та йодангідридами).

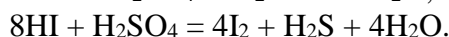
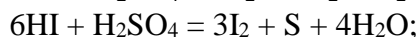
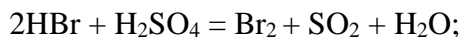
Основні та кислотні хлориди можуть взаємодіяти між собою з утворенням комплексних сполук:



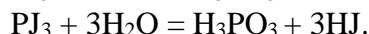
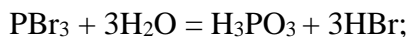
Бромідна та йодидна кислоти за своїми властивостями дуже подібні на хлоридну кислоту з тією лише різницею, що в них сильніше виражені кислотні та відновні властивості. Так, молекулярний кисень поступово окиснює  $\text{HJ}$  уже при кімнатній температурі, причому на світлі реакція прискорюється:



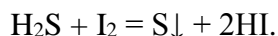
Бромоводень взаємодіє з киснем значно повільніше, а  $\text{HCl}$  взагалі з ним не реагує. Відновні властивості  $\text{HBr}$  і  $\text{HI}$  виявляються при їх взаємодії з концентрованою сульфатною кислотою:  $\text{HBr}$  відновлює  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{SO}_2$ , а  $\text{HI}$  – до вільної сірки і навіть до сірководню:



З цієї причини  $\text{HBr}$  і  $\text{HI}$  практично не можна отримати дією конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на броміди та йодиди. Їх отримують, як правило, гідролізом сполук бромю та йоду з фосфором (галогенангідридів):



Крім того, водний розчин йодоводню можна отримати, пропускаючи сірководень у водну суспензію йоду:



Розчинність у воді бромідів та йодидів в більшості випадків подібна до розчинності аналогічних хлоридів.

## 7. Оксигенвмісні сполуки Хлору, Бромю та Йоду

Галогени утворюють ряд сполук з киснем, проте всі ці сполуки нестійкі і не утворюються при безпосередній взаємодії галогенів з киснем.

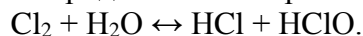
Всі галогени, за винятком фтору, проявляють у цих сполуках додатні  $\text{CO}$ . Стандартні  $\Delta G$  для більшості цих сполук  $\epsilon > 0$ . Отже, їх можна добувати тільки непрямим способом. Найстійкішими з цих сполук є солі оксигенвмісних кислот, найменш стійкими – оксиди та кислоти (див. табл. 2).

*Оксигенвмісні кислоти хлору та відповідні їм солі*

Формула кислоти	Назва кислоти	Назва солі
$\text{HClO}$ (CO хлору +1)	гіпохлоритна (хлорнуватиста)	гіпохлорит
$\text{HClO}_2$ (CO хлору +3)	хлоритна (хлориста)	хлорит
$\text{HClO}_3$ (CO хлору +5)	хлоратна (хлорнувата)	хлорат
$\text{HClO}_4$ (CO хлору +7)	перхлоратна (хлорна)	перхлорат

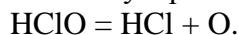


Так, при розчиненні хлору у воді він гідролізує за окисно-відновним механізмом, утворюючи суміш двох кислот – хлоридної і гіпохлоритної:



Отримані при гідролізі кислоти знову взаємодіють між собою, утворюючи молекули хлору, тому хлорна вода завжди містить, крім молекул  $\text{Cl}_2$ , значну кількість хлоридної і гіпохлоритної кислот.

Кислота **HClO** нестійка, у вільному стані не виділена. Це дуже слабка кислота (слабша, ніж карбонатна), в розбавлених розчинах поступово розкладається з виділенням атомарного кисню (реакція внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення):

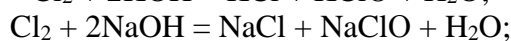


В присутності водовідбираючих речовин з HClO утворюється оксид хлору (I), який можна вважати ангідридом гіпохлоритної кислоти:



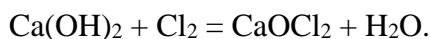
**Cl<sub>2</sub>O** – це жовто-бурий газ із запахом хлору, вибухонебезпечний.

Солі гіпохлоритної кислоти – гіпохлорити – дуже сильні окисники. Вони утворюються при взаємодії хлору з холодними розчинами лугів:

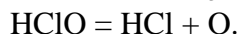
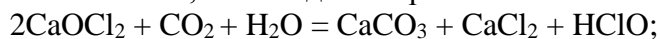


ці розчини називаються *жавелевою водою*, і, як і хлорна вода, вони володіють сильними окиснювальними властивостями завдяки наявності іона  $\text{ClO}^-$ . Застосовуються для відбілювання тканин і паперу.

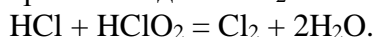
При взаємодії хлору з порошкоподібним гідроксидом кальцію утворюється *хлорне (або білильне) вапно* **CaOCl<sub>2</sub>** або **CaCl(ClO)** – змішана сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот:



Хлорне вапно – це білий порошок з різким запахом, що має сильні окиснювальні властивості. Його використовують для відбілювання тканин, паперу, для дезінфекції тощо. Під дією оксиду карбону (IV) у вологому повітрі хлорне вапно розкладається з утворенням гіпохлоритної кислоти, яка й відбілює рослинні волокна:



В ступені окиснення +3 для хлору відома хлоритна (хлориста) кислота **HClO<sub>2</sub>** – нестійка, слабка кислота, у вільному стані не виділена, є дуже сильним окисником у кислому середовищі (подібна до HClO). При взаємодії HClO<sub>2</sub> з HCl утворюється вільний хлор:



Отримати HClO<sub>2</sub> можна при дії конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на хлорити лужних металів, що утворюються як проміжні продукти при електролізі розчинів хлоридів лужних металів без діафрагми, яка розділяє катодний і анодний простір.

Хлорит натрію використовується для отримання діоксиду хлору ClO<sub>2</sub>, при знезараженні води, а також як відбілювач.

При нагріванні гіпохлоритна кислота диспропорціонує з утворенням хлоридної та хлоратної (хлорнуватої) кислот:



**HClO<sub>3</sub>** – сильна кислота, дуже нестійка, макс. конц. у водному розчині 40%, за вищих концентрацій розкладається з вибухом. У розведених водних розчинах є сильним окисником:



Солі хлоратної кислоти – хлорати – утворюються при взаємодії хлору з гарячими розчинами лугів:

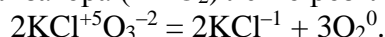


Майже всі хлорати добре розчиняються у воді, отруйні. Як і хлоратна кислота, хлорати виявляють окиснювальні властивості:



Найширше практичне застосування має хлорат калію (бертолетова сіль)  $\text{KClO}_3$ .

Хлорат калію за наявності каталізатора ( $\text{MnO}_2$ ) легко розкладається:

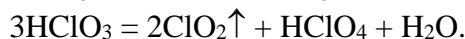
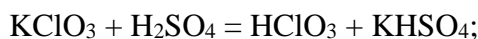


При нагріванні без каталізатора  $\text{KClO}_3$  розкладається за рівнянням:

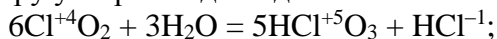


Суміші бертолетової солі з різними горючими речовинами здатні вибухати від удару. Тому бертолетову сіль застосовують для виготовлення запалів, у піротехніці, сірниковій промисловості.

В ступені окиснення +4 хлор утворює діоксид  $\text{ClO}_2$  – жовто-зелений газ із різким запахом, отруйний, вибухонебезпечний, сильний окисник. Його можна отримати, якщо на хлорат калію подіяти конц. сульфатною кислотою:

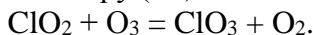


З водою і лугом діоксид хлору утворює відповідно кислоти і солі:



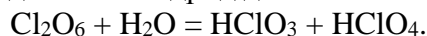
Обидві реакції є реакціями диспропорціонування.

Дією озону на  $\text{ClO}_2$  добувають оксид хлору (VI)  $\text{ClO}_3$ :



За звичайних умов оксид хлору (VI) – це темно-червона рідина, склад якої відповідає формулі  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  (димер), а у газоподібному стані він існує у вигляді  $\text{ClO}_3$ .

Триоксид хлору можна розглядати як ангідрид двох кислот – хлоратної і перхлоратної:

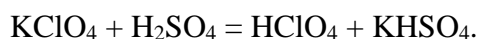


При взаємодії з лугами  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  також диспропорціонує:



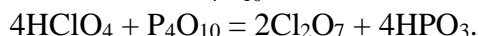
внаслідок реакції утворюються хлорат і перхлорат калію.

Перхлоратна (хлорна) кислота  $\text{HClO}_4$  – це найсильніша з усіх відомих кислот, вона також є найстійкішою з усіх кислот хлору. У розведених розчинах вона стійка і безпечна у роботі, проте безводна перхлоратна кислота при нагріванні, струшуванні чи контакті з відновниками може вибухати. Її отримують при дії конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на перхлорати калію чи натрію:



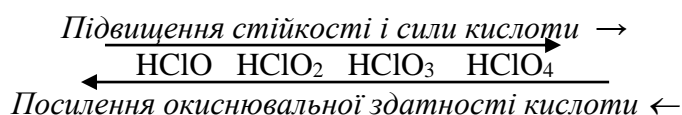
Перхлорати, за винятком перхлоратів калію, рубідію, цезію та амонію, добре розчинні у воді. Перхлоратна кислота є слабшим окисником, ніж хлоратна.

Ангідрид перхлоратної кислоти  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  можна добути в результаті взаємодії цієї кислоти з ангідридом фосфатної кислоти  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :



Оксид хлору (VII)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  – олієподібна рідина, значно стійкіший за  $\text{ClO}_2$  і  $\text{ClO}_3$ , проте при нагріванні може вибухати. При розчиненні  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  у воді утворюється перхлоратна кислота  $\text{HClO}_4$ .

Порівнюючи оксигенвмісні кислоти хлору за силою та окиснювальними властивостями, можна зробити висновок: із зростанням СО Хлору сила кислот зростає, а окиснювальна здатність зменшується:



### **Оксигенвмісні сполуки Броду та Йоду**

Оксигенвмісні сполуки броду та йоду аналогічні до відповідних сполук хлору, проте оксигенвмісні кислоти броду та йоду є більш слабкими електролітами і більш слабкими окисниками.

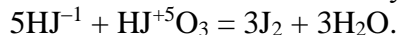
При взаємодії цих галогенів з холодними розчинами лугів утворюються солі відповідно гіпобромітної та гіпойодитної кислоти:



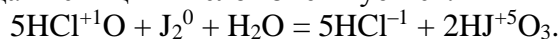
Кислоти  $\text{HBrO}$  і  $\text{HJO}$  у вільному стані нестійкі, швидко розкладаються, особливо гіпойодитна кислота:



далі йодатна та йодидна кислоти взаємодіють між собою з утворенням вільного йоду:



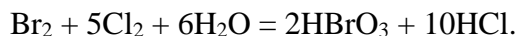
У ряду  $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HJO}$  стійкість і сила кислот зменшуються. Як і  $\text{HClO}$ , гіпобромітна та гіпойодитна кислоти є сильними окисниками, але при переході від хлору до йоду окиснювальна здатність цих кислот зменшується:



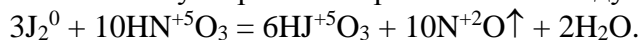
Гіпоброміти та гіпойодити стійкіші ніж відповідні кислоти, проте при нагріванні у водних розчинах вони розкладаються (диспропорціонують):



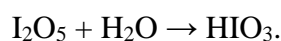
Броматну  $\text{HBrO}_3$  та йодатну  $\text{HJO}_3$  кислот можна отримати окисненням бромної або йодної води хлором:



Крім того, йодатна кислота утворюється при окисненні йоду конц.  $\text{HNO}_3$ :

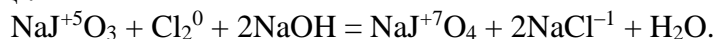


У вільному стані броматна кислота нестійка і розпадається на  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Йодатна кислота – стійка кристалічна сполука, але при нагріванні розкладається на  $\text{J}_2\text{O}_5$  (йодатний ангідрид) і воду. Ангідридів хлоратної та броматної кислоти не виявлено. Оксид йоду (V),  $\text{J}_2\text{O}_5$  – найстійкіший з усіх оксидів галогенів, сильний окисник, з водою утворює йодатну кислоту:



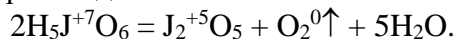
Кислоти  $\text{HBrO}_3$  та  $\text{HJO}_3$ , як і  $\text{HClO}_3$  – це сильні одноосновні кислоти, в ряду  $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HJO}_3$  сила кислот та їх окиснювальні властивості послаблюються.

Солі періодатної кислоти,  $\text{HJO}_4$ , можна отримати при окисненні йодатів хлором у лужному середовищі:

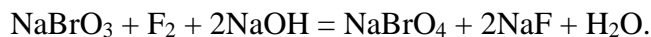


Періодатна кислота кристалізується з розчину з двома молекулами води  $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Також відомі солі цієї кислоти складу  $\text{Na}_5\text{JO}_6$  і  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$ , тому можна вважати, що  $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не кристалогідрат, а ортоперіодатна кислота  $\text{H}_5\text{JO}_6$ . Ця кислота за окиснювальними властивостями сильніша, а за кислотними – слабша, ніж  $\text{HClO}_4$ . Періодатну кислоту  $\text{HJO}_4$  також отримують анодним окисненням  $\text{HJO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HJO}_3 = \text{H}_2\uparrow$  катод +  $\text{HJO}_4$  анод).  $\text{HJO}_4$  є слабшою кислотою, але сильнішим окисником, ніж  $\text{HClO}_4$ .

При нагріванні  $\text{H}_5\text{JO}_6$  розкладається:



Пербромати утворюються при взаємодії броматів з вільним фтором у лужному середовищі:



Також їх отримано при окисненні бромату калію фторидом ксенону (II):



Властивості сполук бром у  $\text{CO} + 7$  на сьогодні маловивчені.

## 8. Основні галузі застосування галогенів та їх сполук

**Фтор** застосовують для одержання органічних фторпохідних (тефлон, високотемпературні мастила, фреони). Велику кількість фтору переробляють на  $\text{UF}_6$ , який використовують для розділення ізоотопів Урану. Суміш зріджених фтору, кисню та озону використовують як окисник ракетного палива.

Фтороводень також застосовується для отримання фторорганічних похідних, в металургії рідкісних металів, як протравник при обробці поверхонь деяких металів та скла, для розкладання силікатів, у хімічному аналізі.

Деякі фторвмісні сполуки мають застосування у сільському господарстві для боротьби із шкідниками. З фторапатиту виробляють мінеральні добрива (побічний продукт – HF). В органічному синтезі використовують фторид бору  $\text{BF}_3$  як каталізатор.

**Хлор** та гіпохлорити широко застосовуються як відбілювачі паперу, тканин, для знезараження питної води, для виробництва низки отрутохімікатів у с/г. Велика кількість хлору витрачається на виробництво хлоридної кислоти, яка є одним із найважливіших продуктів хімічної промисловості. HCl застосовують в органічному синтезі для отримання хлорорганічних сполук (хлорвініл), хлоридну кислоту застосовують у лабораторній практиці, для отримання солей.

Солі хлоридної кислоти та їх значення:

NaCl – отримання  $\text{Cl}_2$ , Na, NaOH, HCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в харчовій промисловості;

KCl – добриво, отримання KOH, інших солей калію;

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – охолоджуючі суміші;  $\text{CaCl}_2$  – осушувач;

$\text{ZnCl}_2$  – флюс при паянні металів (для травлення металів), протравник для дерева;

$\text{HgCl}_2$  (сулема) – сильна отрута.

**Бром** використовують для отримання низки броморганічних сполук, які застосовують у лакофарбовій (барвники) та фармацевтичній промисловості (NaBr – заспокійливий засіб). AgBr – світлочутлива речовина, використовується у фотосправі.

**Йод** застосовують у медицині як антисептик (розчин  $\text{J}_2$  у KI – утв.  $\text{KJ}_3$ ), кровоспинний засіб. Недостача йоду в організмі викликає хвороби щитовидної залози (зоб).

## Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Березан О.В. Збірник задач з хімії. – Тернопіль: Підручники і посібники, 2009. – 320 с.
3. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія: задачі та вправи. Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 400 с.
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
5. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
6. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
7. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.

9. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
10. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
11. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
12. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
13. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
14. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
15. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
16. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
17. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

### Запитання для самоперевірки.

1. Будова атомів. Зміна атомних радіусів, енергій йонізації і спорідненості до електрону, електронегативності по підгрупі. Валентність і ступені оксидації атомів.
2. Будова двоатомних молекул галогенів. Зміна енергії зв'язку галоген-галоген і хімічної активності у ряду двоатомних молекул галогенів.
3. Розповсюдженість та форми знаходження галогенів у природі.
4. Лабораторні і промислові способи отримання галогенів (хімічні і електрохімічні методи).
5. Фізичні властивості простих речовин. Забарвлення йоду в різних розчинниках. Вплив зміни міжмолекулярної взаємодії у ряду F–Cl–Br–I на агрегатний стан галогенів.
6. Хімічні властивості простих речовин. Оксидаційні властивості. Взаємодія галогенів з водою: сольватація і клатратоутворення. Зміна складу продуктів цієї взаємодії у ряду фтор-йод. Відношення до лугів, металів і неметалів. Взаємодія йоду з кислотами.
7. Гідрогенгалогеніди. Будова молекул. Стійкість молекул. Полярність молекул. Асоціація молекул гідрогенфлуориду. Основні методи синтезу. Фізичні властивості гідрогенгалогенідів. Хімічні властивості. Відновна активність.
8. Розчини гідрогенгалогенідів у воді. Кислотні властивості. Зміна сили гідрогенгалогенідних кислот у ряду HF–HCl–HBr–HI, чинники, які впливають на неї: енергія і ступінь йонності зв'язку в молекулах, здатність молекул до поляризації, асоціація молекул гідрогенфлуориду. Особливості флуоридної (плавигової) кислоти.

Травлення скла плавиковою кислотою і газоподібним HF. Хлоридна кислота як одна з найважливіших мінеральних кислот, її властивості. Загальні принципи отримання гідрогенгалогенідів.

9. Галогеніди металів та неметалів. Основні, амфотерні, кислотні галогеніди. Методи синтезу безводних галогенідів. Будова молекул, фізичні та хімічні властивості. Галогенангідриди. Особливості гідролізу галогенідів різних типів.
10. Порядок витіснення галогенів з розчинів їх галогенідів. Інтергалогеніди (міжгалогенні сполуки). Флуориди Хлору (I, III, V), Бромю (I, III, V), Іоду (I, III, V, VII). Хлориди Бромю (I), Іоду (I, III). Умови синтезу міжгалогенних сполук та їх фізичні властивості.
11. Сполуки галогенів з Оксигеном. Флуориди Оксигену. Оксиди Хлору (I, IV, VII), Бромю (I), Іоду (V). Відношення до води, лугів.
12. Оксигенвмісні кислоти Хлору, Бромю, Іоду. Порівняльна стійкість кислот. Кислотні і оксидаційні властивості.
13. Солі оксигенвмісних кислот галогенів. Солі кислот Хлору (гіпохлорити, хлорити, хлорати, перхлорати), Бромю, Іоду. Порівняльна стійкість солей і кислот. Оксидаційні властивості солей. Гіпохлорити Натрію і Кальцію. Жавелева вода. Хлорне вапно. Хлорат калію (бертолетова сіль).
14. Застосування галогенів та їх сполук.