

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПІДГРУПИ ГАЛОГЕНІВ

До головної підгрупи сьомої групи належать галогени – Флуор (Фтор), Хлор, Бром, Йод, Астат, а також Гідроген. Гідроген за своїми властивостями відрізняється від галогенів. У ряду F – I(At) відбувається перехід від яскраво виражених неметалічних властивостей найбільш активного неметалу Фтору до металічних властивостей.

Галогени були відкриті у XVIII–XIX ст., хоча їх сполуки були відомі ще у епоху Середньовіччя. В перекладі з грецької «галогени» означає «солероди».

Хлор відкрив у 1774 р. К.Шеєле, йод – у 1811 р. Б.Куртуа, бром – у 1826 р. А.Баляр; у 1886 р. А.Муассан виділив із флюориту CaF_2 газоподібний фтор. Астат у 1940 р. одержав Е.Сегре.

Будова атома. Галогени мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня (s^2p^5). Тому вони виявляють виражені неметалічні властивості. p^5 –елементи мають по одному неспареному p -електрону. Всі вони, крім Фтору, містять на зовнішньому рівні вільні d -орбіталі, на які під час збудження атома можуть переходити розпаровані електрони s - і p -орбіталей. Тому найнижчий ступінь окислення всіх елементів -1 , найвищий (крім Фтору) $+7$.

Гідриди, оксиди та гідрати оксидів мають виражені кислотні властивості. їх сполуки з металами – солі. Тому ці елементи називаються галогенами, що в перекладі з грецької означає «солероди».

У групі в напрямку зверху вниз неметалічні властивості дещо послаблюються згідно зі зменшенням значень електронегативностей. Гідриди (легкі водневі сполуки) виявляють відновні властивості, оксигенові сполуки в позитивних ступенях окиснення – окисні.

Елементи головної підгрупи сьомої групи – хімічні аналоги. Електронні конфігурації їх зовнішніх рівнів і властивості повторюються через період: ΔZ (F→Cl) = 8; ΔZ (Cl→Br) = 18; ΔZ (Br→I) = 18; ΔZ (I→At) = 32, де ΔZ – різниця значень порядкових номерів або зарядів ядер відповідних пар хімічних елементів.

Поширення в природі. Галогени – хімічно активні елементи, тому в природі вони трапляються лише у складі сполук, виявляючи ступінь окиснення -1 . Приклади природних сполук галогенів: фтору – плавиковий шпат (флюорит) CaF_2 , кріоліт Na_3AlF_6 , апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, хлору – кам'яна (кухонна) сіль NaCl , сильвініт $\text{NaCl}\times\text{KCl}$, карналіт $\text{KCl}\times\text{MgCl}_2\times 6\text{H}_2\text{O}$.

Бром і йод у вигляді солей лужних металів як домішки входять до складу мінералів, що містять хлор. Сполуки бромов та йоду є у воді бурових свердловин, у воді морів та деяких озер, а також у морських водоростях. Із попелу цих водоростей добувають йод. В організмі людини міститься близько 10^{-5} кг йоду.

Таблиця. Характеристика галогенів

Елемент		Z	Електронна конфігурація	Ступені окиснення	Вищий оксид, гідрат вищого оксиду, леткі водневі сполуки
Флуор	F	9	$2s^2 2p^5$	-1, 0	– – HF
Хлор	Cl	17	$3s^2 3p^5$	-1, 0, +1, +3, +5, +7	Cl_2O_7 , $HClO_4$, HCl
Бром	Br	35	$4s^2 4p^5$	-1, 0, +1, +3, +5, +7	Br_2O_7 , $HBrO_4$, HBr
Йод	I	53	$5s^2 5p^5$	-1, 0, +1, +3, +5, +7	I_2O_7 , HOI_4 , HI
Астат	At	85	$6s^2 6p^5$	-1, 0, +1, +3, +5, +7	At_2O_7 , $HAtO_4$, HAt

Фізичні властивості. Лінійні молекули простих речовин галогенів складаються з двох атомів, зв'язаних неполярним ковалентним σ -зв'язком. Загальна формула – Hal_2 : F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Фтор – газ зеленувато-жовтого кольору. Внаслідок сильного охолодження він перетворюється на рідину.

Хлор – жовто-зелений газ, майже в два з половиною раз а важчий за повітря. За кімнатної температури під тиском близько 607,95 кПа він також перетворюється на рідину. За звичайних умов в одному об'ємі води розчиняється близько 2,5 об'ємів хлору. Розчин хлору у воді називається хлорною водою. Хлорна вода має зеленуватий колір і запах хлору.

Бром – важка темно-бура рідина. Він легко випаровується, утворюючи червоно-буру пару. Потрапляючи на шкіру людини, бром викликає тяжкі опіки. Він мало розчинний у воді, краще розчиняється в органічних речовинах: спирті, ефірі, хлороформі.

Йод – тверда кристалічна речовина темно-сірого кольору із слабким металічним блиском. У вузлах кристалічної ґратки йоду містяться молекули I_2 (тип ґратки – молекулярний). Під час слабого нагрівання йод із твердого стану переходить у газоподібний – сублимується. Внаслідок охолодження він з газоподібного стану одразу переходить у твердий стан, не перетворюючись на рідину. Йод мало розчинний у воді, але добре розчиняється в органічних розчинниках. Під дією вільного йоду крохмаль набуває синього кольору.

Таблиця. Фізичні властивості галогенів

Елемент	Радіус атома, нм	Стан за н.у.	Колір	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$
Фтор	0,064	Газ	Світло-зелений	-218,0	-188,2
Хлор	0,099	Газ	Жовто-зелений	-101,0	-34,0
Бром	0,114	Рідина	Темно-бурий	-7,3	59,0
Йод	0,133	Кристали	Темно-сірий	113,7	184,0

Усі галогени мають різкий запах, викликають подразнення дихальних шляхів, отруюють організм.

Між фізичними властивостями галогенів і будовою їх атомів існує зв'язок (табл.). Із збільшенням порядкового номера (заряду ядра) елемента зростає радіус атома (число енергетичних рівнів у атомі елемента), посилюється забарвлення галогенів, підвищуються їх густина, температура плавлення та кипіння.

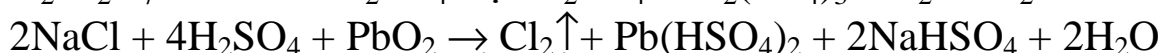
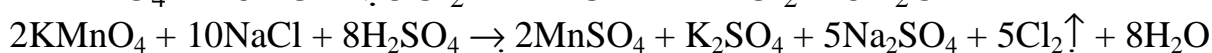
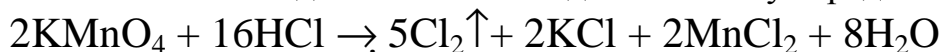
Хімічні властивості. Електронегативність галогенів із збільшенням порядкового номера зменшується від фтору до йоду.

Фтор є найбільш електронегативним елементом і найсильнішим окисником з усіх простих речовин, тому не виявляє позитивного ступеня окислення. Фтор витісняє із сполук хлор, бром та йод, хлор витісняє бром і йод (але не фтор), бром – лише йод. Йод не витісняє з сполук жодного галогену. Окисні властивості галогенів від фтору до йоду спадають.

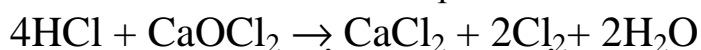
Одержання. Способи одержання галогенів ґрунтуються на окисно-відновних реакціях. Під дією окисників (KMnO_4 , MnO_2 , KClO_3 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, галогени, електроричний струм) на сполуки, в яких галогени виявляють ступінь окиснення -1 , відбувається такий процес:



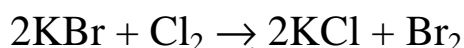
Окиснення галогеноводнів або галогенідів в кислому середовищі:



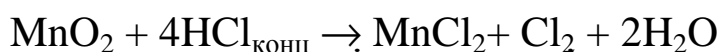
Взаємодією соляної кислоти і хлорного вапна:



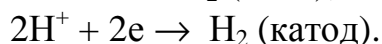
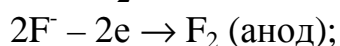
Витісненням більш активних галогенів менш активними:



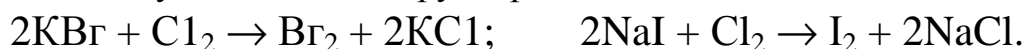
Методом *Велдона*:



Фтор добувають електролізом розплавленого калій гідрогенфториду KHF_2 (розчин калій фториду у фтороводневій кислоті HF). Під час електролізу на аноді виділяється фтор, а на катоді – водень:



Бром та йод добувають дією хлору на розчин їх солей:



Використання. Фтор використовують для добування фторорганічних сполук, наприклад фторпласту, стійкого до дії концентрованих кислот, лугів,

розчинників і окисників. Із фторопласту виготовляють хімічну апаратуру. Сполуки фтору застосовують у медицині.

Хлор використовують для виготовлення хімікатів і хлорорганічних речовин, дезінфекції питної води, відбілювання тканин і паперу, добування рідкісних і кольорових металів із руд.

Солі бромю застосовують у виробництві броморганічних речовин, фотопластинок, фотоплівок, різних лікарських речовин та деяких барвників.

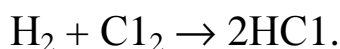
З йоду виготовляють ліки, його спиртовим розчином дезінфікують рани.

ХЛОР

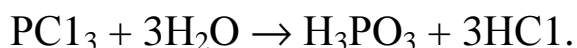
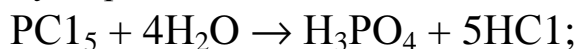
Хімічні властивості. Хлор – хімічно активний неметал, сильний окисник. Він взаємодіє майже з усіма простими речовинами металами:



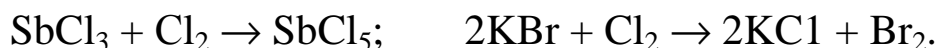
і багатьма неметалами:



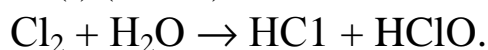
З киснем, азотом і вуглецем хлор безпосередньо не сполучається. Сполуки хлору з металами належать до класу солей, а з неметалами – до класу галогенангідридів кислот, які мають ковалентний тип зв'язку та розкладаються водою з утворенням відповідних кислот:



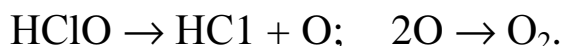
Хлор взаємодіє не лише з простими, але й з складними речовинами:



З водою хлор утворює *хлорну воду* – суміш хлороводневої (HCl) та хлоратної(I) (HClO) кислот:

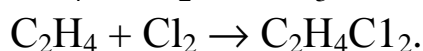


Хлоратна (I) кислота нестійка, вона розкладається з виділенням атомарного кисню:



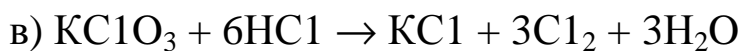
Тому хлорна вода є сильним окисником.

З органічними речовинами хлор вступає в реакції заміщення (за простими зв'язками) і приєднання (за кратними зв'язками):



Під дією хлору більшість органічних барвників руйнується, перетворюючись на безбарвні речовини. Знебарвлення відбувається лише за наявності води або її пари, що підвищує хімічну активність хлору.

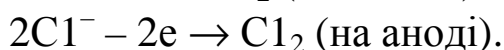
Одержання. В лабораторії хлор одержують дією окисників на хлороводневу кислоту під час нагрівання:



У промисловості хлор добувають електролізом водного концентрованого розчину хлориду натрію. В розчині хлорид натрію повністю дисоціює:



Під час пропускання електричного струму на електродах відбуваються такі процеси:



Таким чином, електролізом водного розчину хлориду натрію одержують хлор, водень і гідроксид натрію.

ХЛОРОВОДЕНЬ І ХЛОРОВОДНЕВА КИСЛОТА

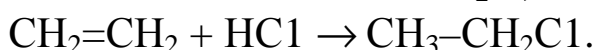
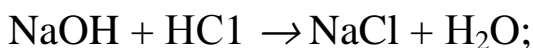
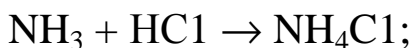
Будова молекули. Молекулярна формула хлороводню HCl , структурна $\text{H}-\text{Cl}$.

Атоми в лінійній молекулі хлороводню зв'язані ковалентним полярним σ -зв'язком. Хлор у цій сполуці має найнижчий ступінь окислення -1 .

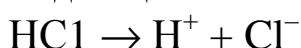
Фізичні властивості. Хлороводень HCl – безбарвний газ з неприємним різким запахом. Він легко розчиняється у воді з виділенням великої кількості теплоти. В одному об'ємі води може розчинитися до 500 об'ємів хлороводню. Розчин хлороводню у воді називається хлороводневою, хлоридною (соляною) кислотою.

На повітрі хлороводень димить, оскільки з водяною парою, що міститься в повітрі, утворює туман, який складається з дрібних крапельок хлороводневої кислоти.

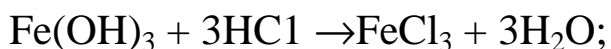
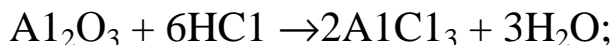
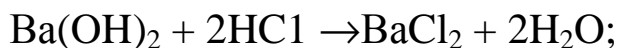
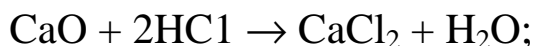
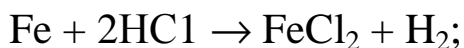
Хімічні властивості. Хлороводень взаємодіє з аміаком, лугами, органічними речовинами тощо:



У лабораторній практиці здебільшого використовують не сам хлороводень, а хлороводневу кислоту, що є сильною кислотою. У водному розчині вона майже повністю дисоціює:



Хлороводнева кислота – слабкий окисник за рахунок іонів H^+ , тому вона взаємодіє лише з металами, які стоять у ряду стандартних електродних потенціалів перед Гідрогеном. Реагує вона з основними та амфотерними оксидами, основами, амфотерними гідроксидами та солями:



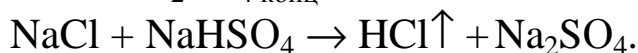
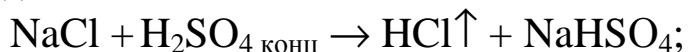
Внаслідок взаємодії хлороводневої кислоти та її солей з аргентум нітратом утворюється білий осад аргентум хлориду, нерозчинний в азотній кислоті:



Це – якісна реакція на хлорид-іон Cl^- .

Хлороводнева кислота, як і інші галогеноводневі кислоти, виявляє відновні властивості, що використовують для добування хлору.

Одержання. В лабораторії хлороводень одержують під час нагрівання сухого хлориду натрію з концентрованою сірчаною кислотою. Реакція відбувається в дві стадії:

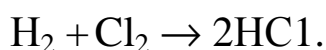


(сумарне рівняння) $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц}} \rightarrow 2\text{HCl}\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Реакція відбувається до кінця завдяки виділенню хлороводню у вигляді газу.

Хлороводень у 1,26 рази важчий за повітря, тому його збирають, опустивши газовідвідну трубку в суху посудину.

У промисловості хлороводень добувають за попередньою реакцією, а також безпосереднім сполученням хлору з воднем, спалюючи водень у струмені хлору:



Хлороводнева кислота входить до складу шлункового соку людей і тварин. Вона необхідна для процесу травлення. Розчин хлороводневої кислоти вживають хворі, що мають знижену кислотність шлункового соку. Хлороводневу кислоту використовують для добування її солей, клею, вугільної кислоти, видалення оксидної плівки з поверхні сталевих і залізних виробів перед покриттям їх захисним шаром іншого металу (нікелювання, сріблення, хромування).

Солі хлороводневої кислоти. Хлориди більшості металів легко розчиняються у воді. Аргентум хлорид AgCl , гідраргіум(I) хлорид Hg_2Cl_2 , купрум(I) хлорид CuCl практично нерозчинні у воді. Плюмбум хлорид PbCl_2 – малорозчинна сіль.

Найважливішими солями хлороводневої кислоти є такі хлориди; натрію NaCl , калію KCl , цинку ZnCl_2 , барію BaCl_2 . Натрій хлорид широко застосовується в харчовій промисловості. Він є сировиною для добування хлору, гідроксиду натрію, хлороводневої кислоти, соди. Його використовують для виготовлення мила та фарбування тканин. Калій хлорид є добривом. Розчином цинк хлориду обробляють дерев'яні залізничні шпали та телеграфні стовпи, щоб запобігти їх

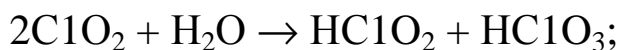
загниванню. Цинк хлоридом користуються під час паяння для видалення оксидів з поверхні металу. Барій хлорид застосовують для боротьби з шкідниками сільського господарства.

ОКСИГЕНВМІСНІ СПОЛУКИ ХЛОРУ

У сполуках з киснем хлор виявляє позитивні ступені окислення +1, +3, +4, +5, +6, +7. Зв'язок оксигенових сполук хлору представлений на схемі:

Оксид		Кислота		Сіль
Cl_2O Хлор оксид (I)	→	HClO хлоратна(I), хлорнуватиста	→	KClO калій хлорат(I), гіпохлорит калію
		HClO_2 хлоратна(III), хлориста	→	KClO_2 калій хлорат(III), хлорит калію
ClO_2 Хлор оксид (IV)	→			
		HClO_3 хлоратна(V), хлорнувата	→	KClO_3 калій хлорат(V), хлорат калію
Cl_2O_6 Хлор оксид (VI)	→			
Cl_2O_7 Хлор оксид (VII)	→	HClO_4 хлоратна(VII), хлорна	→	KClO_4 калій хлорат(VII), перхлорат калію

Хлор(IV) оксид відповідає двом кислотам – хлоратній(III) та хлоратній(V):



Хлор(VI) оксид теж відповідає двом кислотам – хлоратній(V) та хлоратній(VII).



Усі оксиди – вибухові речовини.

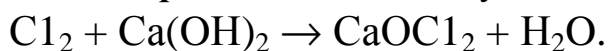
У вільному стані на сьогодні добуто лише хлоратну(VII) кислоту HClO_4 . Інші кисневмісні кислоти хлору існують тільки у водному розчині. Усі вони мають звичайні кислотні властивості. Їх сила зростає в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 із збільшенням ступеня окислення хлору та радіуса аніона. Ці кислоти є сильними окисниками. Солі всіх кислот добуто в кристалічному стані. Найбільше практичне значення мають солі хлоратної(I), хлоратної(V) та хлоратної(VII) кислот.

Хлорати(I) утворюються в результаті взаємодії хлору з розчинами лугів за кімнатної та більш низької температури:

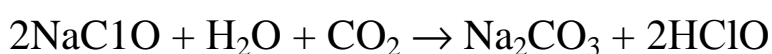
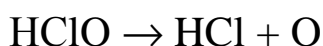
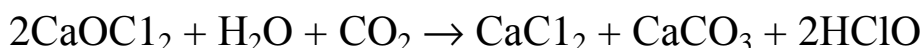


Суміш хлорату (I) та хлориду натрію чи калію називається *жавелевою водою*.

Під дією хлору на сухий гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашене вапно) утворюється *хлорне вапно* – білий пухкий порошок з різким запахом:

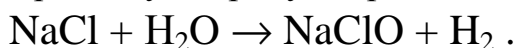


Хлорне вапно можна розглядати як змішану кальцієву сіль хлоратної(I) та хлороводневої кислот CaOCl_2 – кальцій хлорат(I)-хлорид. Внаслідок дії води та карбон(IV) оксиду на хлорне вапно або жавелеву воду утворюється хлоратна(I) кислота, яка легко розкладається під дією сонячного проміння з виділенням атомарного кисню:



Цим обумовлена здатність хлорного вапна та жавелевої води знебарвлювати барвники та вбивати мікроорганізми. Їх використовують для відбілювання тканин, паперу, дезінфекції.

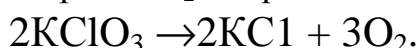
На паперових і текстильних фабриках жавелеву воду одержують електролізом водного розчину хлориду натрію за звичайної температури:



Пропусканням хлору через гарячий концентрований розчин калій гідроксиду або електролізом гарячого розчину калій хлориду одержують калій хлорат(V) KClO_3 – бертолетову сіль.



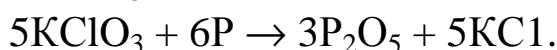
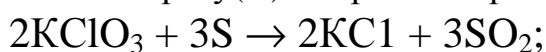
Калій хлорат(V) – сильний окисник. Під час нагрівання за наявності каталізатора MnO_2 він розкладається з виділенням кисню:



Без каталізатора утворюються хлорат(VII) та хлорид калію:

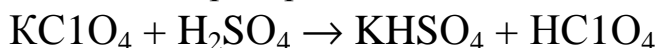


Суміш калій хлорату(V) з горючими речовинами від удару вибухає:



Калій хлорат застосовують у сірниковій промисловості, для виготовлення вибухових речовин, добування перхлоратів та кисню в лабораторії.

Хлорна кислота HClO_4 – найстійкіша з усіх оксигенвмісних кислот хлору. Вона є дуже сильною. Добувають хлорну кислоту дією концентрованої сірчаної кислоти на калій перхлорат:



Хлорна кислота та її солі – дуже сильні окисники. В гарячих і концентрованих розчинах вони бурхливо (з вибухом) реагують з органічними речовинами. У розбавлених розчинах за кімнатної температури ці сполуки не вибухають.