# 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 (леткі 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: $\Delta Z$ (F→Cl) = 8; $\Delta Z$ (Cl→Br) = 18; $\Delta Z$ (Br→I) = 18; $\Delta Z$ (I→At) = 32, де $\Delta Z$ – 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 $Ca_5(PO_4)_3F$, хлору – кам'яна (кухонна) сіль NaCl, сильвініт $NaCl{\times}KCl$, карналіт $KCl{\times}MgCl_2{\times}6H_2O$.

Бром і йод у вигляді солей лужних металів як домішки входять до складу мінералів, що містять хлор. Сполуки брому 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 | Вг | 35 | $4s^2 4p^5$ | –1, 0, +1, +3, +5, +7 | $Вг_2O_7$, $HВгO_4$, HВг |
| Йод | I | 53 | $5s^2 5p^5$ | –1, 0, +1, +3, +5, +7 | $I_2O_7$, $HIO_4$, 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 – $Hal_2$: $F_2$, $C1_2$, $Вг_2$, $I_2$.

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 гратки йоду містяться молекули $I_2$ (тип гратки – молекулярний). Під час слабкого нагрівання йод із твердого стану переходить у газоподібний – сублімується. 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 | $T_{пл}$, °C | $T_{кип}$, °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 грунтуються на окисно-відновних реакціях. Під дією окисників ($KMnO_4$, $MnO_2$, $KClO_3$, $H_2O_2$, $K_2Cr_2O_7$, галогени, електоричний струм) на сполуки, в яких галогени виявляють ступінь окиснення –1, відбувається такий процес:

$$2Hal^- - 2e \rightarrow Ha1_2.$$

Окиснення галогеноводнів або галогенідів в кислому середовищі:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2\uparrow + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

$$2KMnO_4 + 10NaCl + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 \rightarrow 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\tilde{I}_2 + 7H_2O$$

$$2NaCl + 4H_2SO_4 + PbO_2 \rightarrow Cl_2\uparrow + Pb(HSO_4)_2 + 2NaHSO_4 + 2H_2O$$

Взаємодією соляної кислоти і хлорного вапна:

$$4HCl + CaOCl_2 \rightarrow CaCl_2 + 2Cl_2 + 2H_2O$$

Витісненням більш активних галогенів менш активними:

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KCl + Br_2$$

Методом ***Велдона***:

$$MnO_2 + 4HCl_{конц} \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

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:

$$2KHF_2 \rightarrow 2KF + H_2 + F_2,$$

$$2F^- - 2e \rightarrow F_2 \text{ (анод);}$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \text{ (катод).}$$

Бром та йод добувають дією хлору на розчин їх солей:

$$2KBr + C1_2 \rightarrow Br_2 + 2KC1; \qquad 2NaI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2NaCl.$$

**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 брому 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:

$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCI$; $2Fe + 3C1_2 \rightarrow 2FeCl_3$;

$Cu + Cl_2 \rightarrow CuC1_2$; $2Sb + 3C1_2 \rightarrow 2SbCl_3$;

і багатьма неметалами:

$2P + 3C1_2 \rightarrow 2PC1_3$; $2P + 5C1_2 \rightarrow 2PC1_5$;

$H_2 + C1_2 \rightarrow 2HC1$.

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:

$PC1_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HC1$;

$PC1_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HC1$.

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

$PC1_3 + Cl_2 \rightarrow PC1_5$; $2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$;

$SbCl_3 + Cl_2 \rightarrow SbCl_5$; $2KBr + Cl_2 \rightarrow 2KC1 + Br_2$.

З водою хлор утворює ***хлорну воду*** – суміш хлороводневої (HC1) та хлоратної(I) (HC1O) кислот:

$Cl_2 + H_2O \rightarrow HC1 + HClO$.

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

$HClO \rightarrow HC1 + O$; $2O \rightarrow O_2$.

Тому хлорна вода є сильним окисником.

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

$CH_4 + C1_2 \rightarrow CH_3C1 + HC1$ (ланцюгова реакція);

$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4C1_2$.

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:

а) $MnO_2 + 4HC1 \rightarrow MпC1_2 + Cl_2 + 2H_2O$;

б) $2KMnO_4 + 16HC1 \rightarrow 2KC1 + 2MnC1_2 + 5C1_2 + 8H_2O$,

в) $KC1O_3 + 6HC1 \rightarrow KC1 + 3C1_2 + 3H_2O$

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

$$2NaCl + 2H_2O \rightarrow H_2 + Cl_2 + 2NaOH$$

Під час пропускання електричного струму на електродах відбуваються такі процеси:

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (на катоді);

$2C1^- - 2e \rightarrow C1_2$ (на аноді).

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

## ХЛОРОВОДЕНЬ І ХЛОРОВОДНЕВА КИСЛОТА

**Будова молекули**. Молекулярна формула хлороводню HC1, структурна H–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 HC1 – 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:

$NH_3 + HC1 \rightarrow NH_4C1$;

$NaOH + HC1 \rightarrow NaCl + H_2O$;

$CH_2{=}CH_2 + HC1 \rightarrow CH_3{-}CH_2C1$.

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

$$HC1 \rightarrow H^+ + Cl^-$$

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:

$Fe + 2HC1 \rightarrow FeCl_2 + H_2$;

$CaO + 2HC1 \rightarrow CaCl_2 + H_2O$;

$Ba(OH)_2 + 2HC1 \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$;

$A1_2O_3 + 6HC1 \rightarrow 2A1C1_3 + 3H_2O$;

$Fe(OH)_3 + 3HC1 \rightarrow FeCl_3 + 3H_2O$;

$CaCO_3 + 2HC1 \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$;

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

$HC1 + AgNO_3 \rightarrow AgCl + HNO_3$; $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$

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:

$NaCl + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow HCl\uparrow + NaHSO_4$;

$NaCl + NaHSO_4 \rightarrow HCl\uparrow + Na_2SO_4$.

(сумарне рівняння) $2NaCl + H_2SO_{4\ конц} \rightarrow 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$

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:

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HC1$.

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 стальних 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 $PbC1_2$ – малорозчинна сіль.

Найважливішими солями хлороводневої кислоти є такі хлориди; натрію NaCl, калію КС1, цинку $ZnCl_2$, барію $BaC1_2$. 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 оксигеном хлор виявляє позитивні ступені окислення +1 , +3, +4, +5, +6, +7. Зв'язок оксигенових сполук хлору представлений на схемі:

| Оксид | | Кислота | | Сіль |
|---|---|---|---|---|
| $Cl_2O$<br>Хлор оксид (I) | → | $HC1O$<br>хлоратна(I),<br>хлорнуватиста | → | $KC1O$<br>калій хлорат(I),<br>гіпохлорит калію |
| | | $HC1O_2$<br>хлоратна(III),<br>хлориста | → | $KC1O_2$<br>калій хлорат(III),<br>хлорит калію |
| $C1O_2$<br>Хлор оксид (IV) | → | | | |
| | | $HC1O_3$<br>хлоратна(V),<br>хлорнувата | → | $KC1O_3$<br>калій хлорат(V),<br>хлорат калію |
| $C1_2O_6$<br>Хлор оксид (VI) | → | | | |
| $C1_2O_7$<br>Хлор оксид (VII) | → | $HC1O_4$<br>хлоратна(VII),<br>хлорна | → | $KC1O_4$<br>калій хлорат(VII),<br>перхлорат калію |

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

$$2C1O_2 + H_2O \rightarrow HC1O_2 + HC1O_3;$$

$$2C1O_2 + 2KOH \rightarrow KC1O_2 + KClO_3 + H_2O .$$

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

$$C1_2O_6 + H_2O \rightarrow HC1O_3 + HC1O_4;$$

$$C1_2O_6 + 2KOH \rightarrow KC1O_3 + KClO_4 + H_2O .$$

Усі оксиди – вибухові речовини.

У вільному стані на сьогодні добуто лише хлоратну(VII) кислоту $HC1O_4$. Інші кисневмісні кислоти хлору існують тільки у водному розчині. Усі вони мають звичайні кислотні властивості. Їх сила зростає в ряду $HC1O$, $HC1O_2$, $HC1O_3$, $HClO_4$ 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:

$$2KOH + Cl_2 \rightarrow KClO + KC1 + H_2O;$$

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

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

$$C1_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaOC1_2 + H_2O.$$

Хлорне вапно можна розглядати як змішану кальцієву сіль хлоратної(I) та хлороводневої кислот $CaOC1_2$ – 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:

$$2CaOC1_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow CaC1_2 + CaCO_3 + 2HClO$$

$$HClO \rightarrow HCl + O$$

$$2NaC1O + H_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 2HClO$$

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:

$$NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + H_2 .$$

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

$$3C1_2 + 6KOH \rightarrow 5KC1 + KClO_3 + 3H_2O;$$

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

$$2KClO_3 \rightarrow 2KC1 + 3O_2.$$

Без каталізатора утворюються хлорат(VII) та хлорид калію:

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KC1.$$

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

$$2KClO_3 + 3S \rightarrow 2KC1 + 3SO_2;$$

$$5KClO_3 + 6P \rightarrow 3P_2O_5 + 5KC1.$$

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

Хлорна кислота $HC1O_4$ – найстійкіша з усіх оксигенвмісних кислот хлору. Вона є дуже сильною. Добувають хлорну кислоту дією концентрованої сірчаної кислоти на калій перхлорат:

$$KC1O_4 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HC1O_4$$

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.