

## Лекція за темою «Елементи VII А групи»

### Загальна характеристика елементів VII А групи

До VII А групи періодичної системи відносяться Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I та Астат At, який не має стабільних ізотопів. Елементи назвали галогенами, що з грецької перекладається як «ті, що народжують солі» Таку назву вони отримали за властивість безпосередньо сполучатися з металами, утворюючи солі: флуориди, хлориди, броміди та йодиди.

Галогени відносяться до *p*-елементів, на їх зовнішньому енергетичному рівні знаходиться сім електронів. Це відповідає номеру групи, до якої вони належать. Загальна електронна конфігурація валентного шару  $ns^2np^5$ . Ці елементи найбільш електронегативні у відповідних періодах. До завершення зовнішньої електронної оболонки, властивої благородним газам, не вистачає одного електрона. Ось чому всі галогени — сильні окисники, їх атоми легко перетворюються на галогенід-іони  $G^-$  з електронною оболонкою сусіда по періоду — благородного газу  $ns^2np^6$ .

Радіус атома в ряді F-Cl-Br-I-At зростає, проте зменшується електронегативність і окиснювальна активність галогенів, що свідчить про ослаблення неметалічних властивостей. Фтор — найбільш виражений неметал, а у йода з'являються деякі ознаки металу.

Усі галогени існують у вигляді двоатомних молекул, мають молекулярну кристалічну решітку, за звичайних умов фтор і хлор — це гази, йод легко переходить у газоподібний стан (сублімація йоду). У нижчому ступені окиснення галогени легко утворюють солі. У хімічних сполуках усі галогени (крім Флуору) виявляють весь набір непарних позитивних ступенів окиснення + 1, +3, +5, +7. Це, головним чином, оксигеновмісні кислоти та їх солі. В оксидах галогени також виявляють парні ступені окиснення, наприклад  $ClO_2$ ,  $Cl_2O_6$ , але ці сполуки термодинамічне нестійкі та нехарактерні.

У зв'язку з відсутністю *d*-підрівня в атомі Флуору, його хімічна поведінка суттєво відрізняється від інших галогенів. З цієї причини хімічні властивості фтору розглядають окремо.

### Природні сполуки

Флуор достатньо поширений в природі. Його вміст у земній корі складає  $2,8 \cdot 10^{-7}$

<sup>2</sup> %. Найважливіші мінерали Флуору: *флюорит*  $\text{CaF}_2$ , *криоліт*  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  та *фторанатит*  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ .

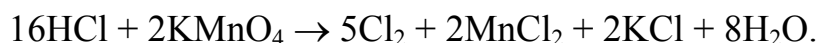
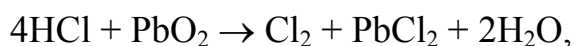
У природі Хлору міститься вдвічі більше, ніж Флуору. Зустрічається він головним чином у вигляді хлоридів, оскільки для галогенів найбільш стійкий мінімальний ступінь окиснення. Найважливіші хлоровмісні мінерали:  $\text{NaCl}$  — *кам'яна сіль*,  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$  — *сильвініт*,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — *карналіт*. Велика кількість Хлору міститься у морській воді.

Бром та Йод у вигляді калієвих і натрієвих солей містяться у морській воді, у водах бурових свердловин нафтових родовищ, рапі соляних озер (Сакське озеро у Криму).

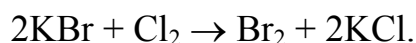
### Одержання

Вільний фтор одержують електролізом розплаву  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  або  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ . Лише електричний струм в жорстких умовах здатний анодно окиснити флуорид-іон до вільного фтору.

У промисловості хлор одержують електролізом водного розчину натрій хлориду, у лабораторії — дією хлоридної кислоти на окисники  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  та інші:



Одержують бром окисненням бромідів хлором з наступною відгонкою броду водяною парою:



Йод одержують з бурових вод окисненням йодидів хлором.

### Фізичні властивості

Фтор — газ світло-жовтого кольору з різким специфічним запахом, кипить при  $t = -187,7$  °C, плавиться при  $t = -220,6$  °C. Молекула фтору складається з двох атомів, сполучених  $\sigma$  *p-p* зв'язком. Агрегатний стан ковалентних молекул типу  $\text{Hal}_2$  суттєво залежить від сил міжмолекулярної взаємодії. Чим менша здатність молекул галогенів деформуватися, тим слабші сили Ван-дер-Ваальса. У молекулі  $\text{F}_2$ , електронна оболонка розміщена близько біля ядра, тому вона мало деформується. Ось чому фтор, на відміну від інших галогенів, легкий газ.

Хлор — зеленувато-жовтий отруйний газ із різким задушливим запахом, у 2,5

раза важчий за повітря, скраплюється при 0 °С та під невеликим тиском (близько 400 кПа) у рідину жовтогарячого кольору.

Бром — темно-червона рідина з різким подразнюючим запахом. Слово «бромос» грецькою мовою означає «сморідний». Температура кипіння броду +58,8 °С, плавлення — +7,2 °С.

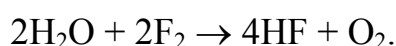
Йод — це чорно-сіра тверда речовина з металічним блиском. Він легко сублімується, утворюючи фіолетову пару, яка складається з молекул I<sub>2</sub>.

Молекули броду та йоду неполярні, в зв'язку з цим легко розчиняються в неполярних розчинниках (бензені, сірковуглеці, хлороформі), утворюючи червоні (Br<sub>2</sub>) і фіолетові (I<sub>2</sub>) розчини. Цим користуються при їх промисловому добуванні та в аналітичній хімії для екстракції їх з води у розчинники, які не змішуються з водою.

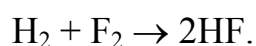
### Хімічні властивості

Внаслідок високої хімічної активності фтор спричиняє корозію майже усіх матеріалів. Назва «фтор» з грецької перекладається як «загибель», що повністю відповідає дійсності. Виняток складає нікель та його сплави, на поверхні яких утворюється з фтором захисна плівка NiF<sub>2</sub>. Саме тому обладнання для виробництва та зберігання фтору виготовляють із нікелю.

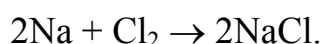
У реакціях фтор виступає дуже активним окисником, окиснюючи навіть таку інертну сполуку як вода:



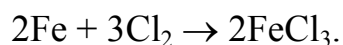
З воднем фтор взаємодіє з вибухом навіть на холоді з утворенням гідоген флуориду:



У хімічному відношенні хлор дуже активний неметал. Він безпосередньо сполучається майже з усіма металами. Наприклад, нагрітий натрій згоряє в атмосфері хлору з утворенням натрій хлориду:

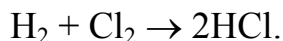


Якщо метал виявляє декілька ступенів окиснення, то він окиснюється хлором до максимального ступеня, наприклад:



Хлор взаємодіє також з багатьма неметалами. Так, водень горить у хлорі,

утворюючи гідроген хлорид:



Реакція перебігає бурхливо, але для її початку необхідно освітлювати реакційну суміш, що пов'язано з ланцюговим механізмом цієї реакції.

У зв'язку з тим, що в ряду галогенів із зростанням заряду ядра зменшується окиснювальна активність, хлор здатний витіснити бром та йод із їх сполук з Гідроеном та металами. Цю властивість хлору використовують для одержання броду та йоду в промислових умовах:



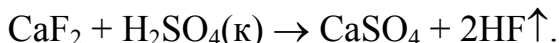
З киснем, азотом та благородними газами хлор безпосередньо не взаємодіє.

Бром та йод — достатньо сильні окисники, однак їх активність значно нижча за активність фтору і хлору. З багатьма металами і неметалами бром взаємодіє за звичайної температури, а йод — при нагріванні. Вони безпосередньо не реагують з киснем, азотом, вуглецем та благородними газами.

### Сполуки галогенів з Гідроеном

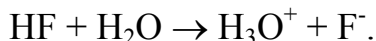
#### *Гідроен флуорид. Плавикова кислота*

Гідроен флуорид у промисловості одержують за реакцією витиснення його з  $\text{CaF}_2$ , концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Гідроен флуорид при температурі вище  $19,5\text{ }^\circ\text{C}$  — безбарвний задушливий газ, а нижче цієї температури — безбарвна рідина. У рідкому та газоподібному стані фторид водню внаслідок утворення водневих зв'язків асоційований в  $(\text{HF})_n$ .

Водний розчин гідроен флуориду — *плавикова кислота* — кислота середньої сили:



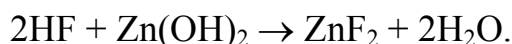
Плавикова кислота єдина серед галогеноводневих кислот утворює кислі солі. Специфічна особливість плавикової кислоти — здатність взаємодіяти з речовинами та матеріалами, що містять  $\text{SiO}_2$ :



Ця реакція лежить в основі травлення скла — нанесення малюнків та надписів за

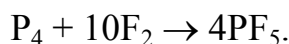
допомогою HF. Саме з цієї причини кислоту не можна зберігати в скляному посуді, її зберігають у фторопластикових ємкостях.

Солі плавикової кислоти називають флуоридами. Більшість їх отримують дією розчину HF на оксиди, гідроксиди, карбонати тощо. Наприклад:

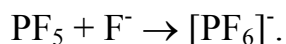


Усі флуориди, крім флуоридів Натрію, Калію, Рубідію, Цезію та амонію малорозчинні у воді. Слід відмітити, що AgF, на відміну від інших галогенідів Аргентуму (I), у воді розчиняється добре.

Флуориди неметалічних елементів та вищі флуориди металічних елементів одержують реакцією фторування простих речовин.

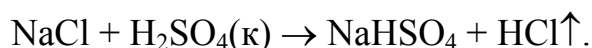


Флуорид-іон здатний утворювати досить стійкі флуорокомплекси. Так, PF<sub>5</sub>, одержаний згідно з останньою реакцією, приєднуючи флуорид-іон, утворює гексафлуорофосфат (V)-іон:

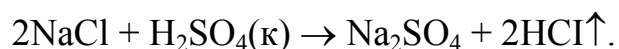


### ***Гідроген хлорид. Хлоридна кислота***

У лабораторії гідроген хлорид одержують дією концентрованої сульфатної кислоти на кристалічний натрій хлорид:

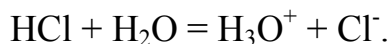


При нагріванні реакція перебігає з утворенням 2 моль гідроген хлориду та середньої солі:



HCl — безбарвний газ із різким запахом, подразнює органи дихання, не горить, не підтримує горіння. У вологому повітрі гідроген хлорид димить, утворюючи з водяною парою дрібні краплини хлоридної кислоти.

Оскільки різниця відносної електронегативності атомів Хлору та Гідрогену невелика, молекула HCl малополярна (на відміну від HF), і тому нездатна утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки. З цієї ж причини розчинність гідроген хлориду у воді менша за розчинність HF (450 л у 1 л H<sub>2</sub>O), гідроген флуорид змішується з водою в будь-яких співвідношеннях., При розчиненні HCl у воді перебігає протолітична реакція:



внаслідок якої, утворюється сильна одноосновна хлоридна (соляна) кислота.

Хлоридна кислота, яку використовують як реактив в аптечній практиці, містить 24,8-25,2 % HCl, розведена — 8,3 % HCl.

Хлоридна кислота активна, вона розчиняє метали, що стоять лівіше водню в електрохімічному ряді напруг, з утворенням відповідних хлоридів та водню:

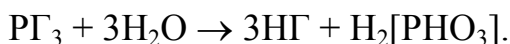


У зв'язку з тим, що окиснювальні властивості кислота виявляє за рахунок приєднання електрона до іона Гідрогену, утворюються хлориди металічних елементів у нижчому ступені окиснення. Хлориди металічних елементів, за винятком AgCl, HgCl, CuCl, AuCl, PbCl<sub>2</sub>, добре розчинні у воді.

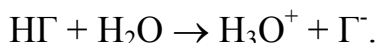
Як сильна мінеральна кислота, HCl виявляє всі властивості кислот: взаємодіє з основами, основними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, деякими солями, витісняє слабкі кислоти з боратів, силікатів, карбонатів, фосфатів металів.

### *Гідроген бромид та гідроген йодид*

Якщо взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом на холоді, хлору при кімнатній температурі при освітленні, то бром з воднем реагує при значному нагріванні, а реакція йоду з воднем навіть при нагріванні перебігає не до кінця — в системі встановлюється рівновага. У зв'язку з цим HBr і HI як правило одержують гідролізом фосфор (III) броміду та фосфор (III) йодиду:

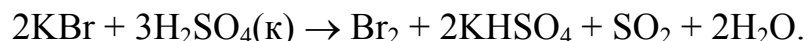


Гідроген бромид та гідроген йодид за звичайних умов газоподібні. У водному розчині вони утворюють сильні кислоти — бромідну та йодидну.



Сила галогеноводневих кислот зростає в ряду HF—HCl—HBr—HI. Збільшення кислотності в цьому ряду пояснюється зменшенням міцності хімічного зв'язку молекул галогеноводнів внаслідок збільшення між'ядерної відстані галогенів і Гідрогену.

Відновна активність галогенід-іонів також збільшується від F<sup>-</sup> до I<sup>-</sup>. Якщо флуорид- і хлорид-іони з H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц.) не реагують, то кристалічний калій бромід відновлює концентровану H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до SO<sub>2</sub>:



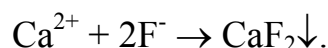
При дії  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{KI}$  одразу утворюється продукт, забарвлений молекулярним йодом у темно-бурий колір, при цьому сульфатна кислота відновлюється до  $\text{H}_2\text{S}$ :



Можливо в даному випадку відновниками є не самі бромід-та йодид-іони, а галогеноводні, які утворюються на першій стадії реакції.

### Реакції виявлення галогенід-іонів

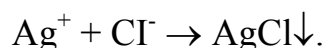
Утворення малорозчинного кальцій флуориду:



У присутності флуорид-іонів утворюється білий осад  $\text{CaF}_2$ .

Утворення малорозчинного аргентум (I) хлориду:

У досліджений розчин, підкислений  $\text{HNO}_3$ , додають аргентум (I) нітрат:

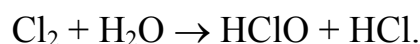


Утворюється білий сирнистий осад аргентум (I) хлориду, добре розчинний у водних розчинах амоніаку,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  та  $\text{KCN}$ .

### Оксигеновісні сполуки Хлору

У оксигеновісних сполуках Хлор виявляє різноманітні ступені окиснення від +1 до +7. Найбільш важливими та цікавими є кисневмісні кислоти та їх солі. Оксиди вивчені значно менше, головним чином внаслідок їх нестійкості.

**Гіпохлоритна (хлорнуватиста) кислота**  $\text{HClO}$  утворюється за реакцією:



Гіпохлоритна кислота — слабкий електроліт, існує лише у водному розчині, характеризується сильними окиснювальними властивостями. Кислота та її солі сильніші окисники, ніж  $\text{Cl}_2$ .

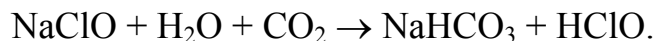
Дією хлору на холодні розчини лугів одержують суміш натрій або калій хлориду та гіпохлориту:



Розчини гіпохлоритів, як і гіпохлоритна кислота, виявляють окиснювальні властивості, однак у гіпохлоритів вони виражені слабше. Це пояснюється більшою хімічною стійкістю гіпохлорит-іона в порівнянні з гіпохлоритною кислотою, в молекулі якої протон спричиняє деформацію зв'язку  $\text{Cl}-\text{O}$ , чим робить її менш

стабільною.

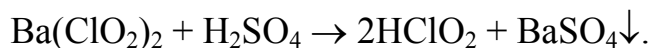
У даний час гіпохлорити використовують як відбілювачі. Ефект відбілювання полягає в окисненні бруду гіпохлоритною кислотою, яка витисняється з розчинів гіпохлоритів більш сильною карбонатною кислотою:



У медичній практиці  $\text{CaOCl}_2$  — кальцій хлорид-гіпохлорит (хлорне вапно) використовують як дезинфікуючий засіб.

Вміст активного хлору повинен бути не меншим за 32 %. Використовують хлорне вапно для санітарної обробки приміщень та вигрібних ям.

**Хлоритна (хлориста) кислота**  $\text{HClO}_2$  утворюється у водному розчині взаємодією суспензії барій хлориту з сульфатною кислотою з наступним відділенням барій сульфату фільтруванням:

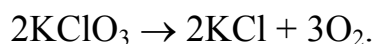


$\text{HClO}_2$  — кислота середньої сили. Її солі — хлорити — більш стійкі, ніж сама кислота. За окиснювальною дією  $\text{HClO}_2$ , близька до  $\text{HClO}$ , але хлорити слабші окисники, ніж гіпохлорити.

**Хлоратна (хлорнувата) кислота**  $\text{HClO}_3$  існує лише у водному розчині. Це сильна кислота, близька до  $\text{HCl}$  та  $\text{HNO}_3$ . Одержують її дією розведеної сульфатної кислоти на хлорати. За окиснювальною активністю хлорнувата кислота дещо поступається  $\text{HClO}_2$  та  $\text{HClO}$ . Солі хлорнуватистої кислоти називають хлоратами. Найбільше значення має калій хлорат  $\text{KClO}_3$  (бертолетова сіль). Його одержують, пропускаючи хлор крізь гарячий концентрований розчин калій гідроксиду:



При нагріванні калій хлорату  $\text{KClO}_3$  у присутності каталізатора  $\text{MnO}_2$  калій хлорат розкладається з виділенням кисню:

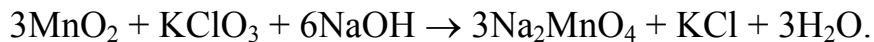


При нагріванні без каталізатора  $\text{KClO}_3$  диспропорціонує:



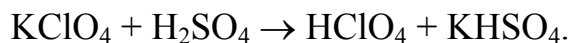
Водні розчини хлоратів мають незначну окиснювальну активність, тоді як тверді хлорати — дуже сильні окисники. Калій хлорат у лужному середовищі в розплаві здатний окиснювати такий окисник як  $\text{MnO}_2$ :





**Перхлоратна (хлорна) кислота**  $\text{HClO}_4$  найбільш стійка з оксигеновмісних кислот Хлору. Це безбарвна, димуча на повітрі рідина. Хлорна кислота з масовою часткою 100 % малостійка, в той час як її водні розчини стабільні.  $\text{HClO}_4$ , нарівні з  $\text{HI}$ , є найсильнішою з відомих кислот.

Одержують хлорну кислоту дією концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на калій перхлорат:



Більшість перхлоратів добре розчинні у воді і в розчинах не виявляють окиснювальні властивості.

Хлорну кислоту використовують в аналітичній хімії як розчинник при неводному титруванні.

З вищесказаного видно, що з підвищенням ступеня окиснення Хлору зростає стійкість та сила його оксигеновмісних кислот, але їх окиснювальна активність зменшується.

### Оксиди Хлору

**Хлор (I) оксид**  $\text{Cl}_2\text{O}$  — при кімнатній температурі жовто-бурий газ із запахом хлору. Одержують  $\text{Cl}_2\text{O}$  взаємодією  $\text{Cl}_2$  з  $\text{HgO}$ :



Хлор (I) оксид — дуже сильний окисник. Як кислотний оксид  $\text{Cl}_2\text{O}$  з водою утворює гіпохлоритну кислоту:



**Хлор (IV) оксид**  $\text{ClO}_2$  — при кімнатній температурі жовтуватий газ. У промисловості  $\text{ClO}_2$ , одержують реакцією натрій хлорату з  $\text{SO}_2$  у розчині сульфатної кислоти:



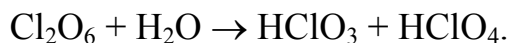
Хлор (IV) оксид у лужних розчинах диспропорціонує:



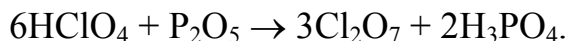
Як сильний окисник,  $\text{ClO}_2$  використовують для відбілювання паперу. У зв'язку з тим, що  $\text{ClO}_2$  є вибухонебезпечною речовиною, його не транспортують, а виробляють на місці споживання.

**Хлор (VI) оксид**  $\text{ClO}_3$  — газоподібна речовина, яка, внаслідок наявності

неспареного електрона, практично повністю димеризована у рідкий  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ . Хлор (VI) оксид бурхливо реагує з водою, при цьому відбувається диспропорціонування Хлору (VI):



*Хлор (VII) оксид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$*  — найбільш стійкий з усіх оксидів Хлору. Це безбарвна масляниста рідина, вибухонебезпечна при нагріванні. Одержують її дегідратацією хлорної кислоти фосфор (V) оксидом:



Внаслідок значної стабільності  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  з водою реагує повільно з утворенням хлорної кислоти:

