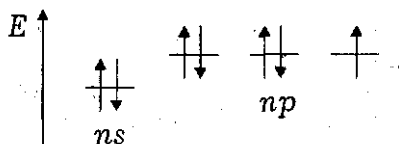


6.5. p-ЕЛЕМЕНТИ VII ГРУПИ

§ 16. Загальна характеристика p-елементів VII групи

До p-елементів VII групи належать Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I, Астат At. Елементи мають загальну назву *галогени* (буквально "ті, що народжують солі"), оскільки зазначені елементи під час взаємодії з металами утворюють типові солі (KF, NaCl тощо).

Електронна конфігурація валентних підрівнів атомів p-елементів VII групи відповідає формулі ns^2np^5 та схемі



На останньому енергетичному рівні атоми зазначених елементів мають по сім електронів, один з яких є неспареним. Цим пояснюється подібність їхніх властивостей. Наявність однеелектронної орбіталі визначає характерну для всіх елементів валентність 1. Водночас галогени (крім флуору) мають вакантний nd-підрівень, орбіталі якого також можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків і збільшувати валентність атомів елементів до 7.

Молекули галогенів двохатомні, неполярні. Всі галогени є неметалами. В ряду F–Cl–Br–I–At послаблюються ознаки неметалічності: Флуор найтипівіший елемент-неметал, а Астат виявляє деякі властивості елемента-металу.

Деякі характеристики p-елементів VII групи наведено в табл. 6.18.

Таблиця 6.18. Характеристики p-елементів VII групи

Показник	F	Cl	Br	I	At
Агрегатний стан	Газ	Газ	Рідина	Тверда речовина	Тверда речовина
Колір	Слабко-жовтий	Жовто-зелений	Червоно-бурий	Сіро-чорний	–
Температура плавлення, °C	–219,7	–101,0	–7,2	113,6	244
Температура кипіння, °C	–188,2	–34,1	59,82	184,35	309
Атомний радіус (ковалентний), пм	64	99	114	133	–
Радіус іона G^- , пм	133	181	195	220	230
Енергія іонізації, еВ	17,42	12,97	11,81	10,45	9,2
кДж/моль	1681	1251	1140	1008	888
Енергій спорідненості до електрона, еВ	3,5	3,6	3,5	3,3	2,8
кДж/моль	339,6	347,4	337,7	318,4	270,2
Електронегативність	4,0	3,0	2,8	2,4	2,2
Довжина зв'язку $G-G$, пм	142	200	229	267	–
Енергія зв'язку $G-G$, кДж/моль	159	243	199	151	117
E^0 , В ($G_2 + 2e \leftrightarrow 2G^-$)	2,87	1,36	1,07	0,54	–
Вміст у земній корі, % (мол.)	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	–

У межах своїх періодів галогени характеризуються малими атомними радіусами, що зумовлює їхні високі електронегативність та спорідненість до електрона, тому для них у складних речовинах найстійкішим є ступінь окиснення –1.

Серед галогенів Флуор має найменший атомний радіус і характеризується значною силою притягання власних валентних електронів до позитивно зарядженого ядра. Це зумовлює його дуже високу енергію іонізації, яка поступається тільки атомам Гелію та Неону. З цієї причини утворення навіть сольватованого катіона дуже мало ймовірно. Це означає, що навіть якби вдалося одержати катіон F^+ (хімічним способом цього домогтися неможливо), то в разі зіткнення з будь-яким атомом, крім зіткнення з атомом He або Ne, він відніме від нього електрон і перетвориться на атом Флуору. У напрямку від Флуору до Астату збільшується число енергетичних рівнів в атомах цих елементів, внаслідок чого закономірно зростають їхні атомні радіуси. Це

зумовлює відповідне зменшення енергії іонізації та електронегативності елементів. У ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}-\text{At}$ з цієї самої причини поступово зменшується енергія спорідненості до електрона. Винятком є Флуор, який характеризується меншою енергією спорідненості до електрона порівняно з Хлором; Це зумовлено дуже малим розміром атома Флуору, внаслідок чого посилюється електростатичне відштовхування електрона, який приєднався, щільною електронною системою атома.

Флуор найбільш електронегативний елемент, тому він не має позитивних ступенів окиснення. В інших галогенів електронегативність менша, тому поряд зі ступенем окиснення -1 для них можливі позитивні ступені окиснення від $+1$ до $+7$, причому вищий ступінь окиснення відповідає загальному числу валентних електронів.

У міру зростання радіусів атомів елементів збільшується довжина хімічного зв'язку в двохатомних молекулах їхніх простих речовин. При цьому зменшується ефективність перекривання їхніх валентних орбіталей і відповідно знижується енергія зв'язку. Винятком є молекула F_2 , енергія зв'язку $\text{F}-\text{F}$ у якій менша, ніж у молекулі Cl_2 . Це пояснюється дуже малим розміром атомів Флуору і сильним взаємним електростатичним відштовхуванням електронних систем, які не мають вільних орбіталей.

У двохатомних молекулах простих речовин галогенів реалізується неполярний ковалентний зв'язок, тому їх електричний момент диполя дорівнює нулю. В міру збільшення розмірів молекул зростає здатність їхніх орбіталей до деформації, тобто підвищується поляризованість, що зумовлює істотне посилення міжмолекулярної взаємодії за рахунок дії дисперсійних сил. Цим пояснюють той факт, що в напрямку від фтору до астату закономірно зростають температури плавлення і кипіння цих простих речовин. Чим ближче до позитивно зарядженого атомного ядра розміщений зовнішній електронний шар, тим більш він жорсткий і менш здатний до деформації. Саме з цієї причини молекули F_2 і Cl_2 значно слабкіше взаємодіють між собою, ніж молекули важких галогенів. Відповідно до цього молекули важких галогенів значно легше перевести в рідину, а далі – в твердий стан, ніж легкі галогени. Тому в ряду $\text{F}-\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}-\text{At}$ спостерігається перехід від газоподібного стану (F) до твердої речовини (At).

Зміна забарвлення галогенів від світло-зеленого фтору до майже чорного йоду зумовлена особливостями будови електронних оболонок їхніх атомів: пухкість електронної оболонки, тобто рухливість у ній електронів, зростає зі збільшенням атомного радіуса галогену. Отже, якщо легкі галогени відбивають значну частину світлових хвиль, які падають, то важкі галогени більшу частину цих хвиль поглинають (їхня енергія витрачається на збудження слабкозв'язаних електронів). У цьому разі відбивається не все світло, що падає, тому бром і йод мають темне забарвлення.

Внаслідок збільшення розмірів атомів від Флуору до Астату простежується закономірне зниження окиснювальної здатності галогенів і відповідно зростає їх відновна активність. Про це свідчить зменшення в цьому самому напрямку значень стандартних електродних потенціалів елементів (рис. 6.62).

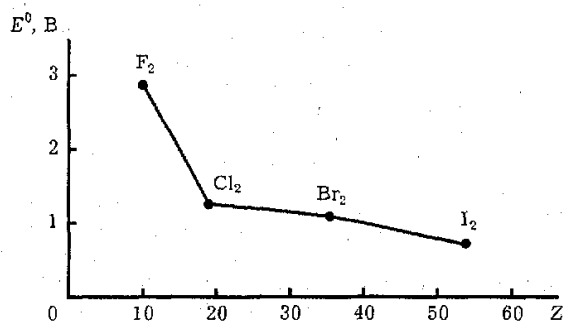


Рис. 6.62. Зміна стандартних електродних потенціалів атомів галогенів для напівреакцій $\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$ зі збільшенням їх порядкового номера

Між Хлором і Бромом розміщено 18 елементів, десять з яких належать до d-елементів, тому Бром, на відміну від Флуору і Хлору, має 18-електронний передостанній енергетичний рівень. Ефект d-стиснення призводить до певного порушення монотонності у зміні властивостей

елементів та їхніх однотипних сполук. З цієї причини Флуор і Хлор вважають типовими елементами, а решту об'єднують у підгрупу бром.

§ 17. Флуор

Загальна характеристика

З усіх елементів у вільному стані фтор є найактивнішим. Це упродовж тривалого часу утруднювало його виділення із фторидів. Фтор безпосередньо окиснює всі прості речовини за винятком легких благородних газів (He, Ne, Ar), кисню та азоту з утворенням фторидів. Фторпохідні кисню та азоту можна добути непрямими способами. Внаслідок найвищої серед елементів електронегативності фтор у своїх складних сполуках має ступінь окиснення тільки -1 .

Фтор здатний енергійно окиснювати також багато складних речовин, включаючи органічні сполуки. У струмені фтору спалахують і горять такі матеріали, як деревина та гума; навіть азбест (силікат магнею та алюмінію) реагує із фтором, розжарюючись до білого кольору.

Особливого значення набула хімія Флуору в 40-х роках ХХ ст. у зв'язку з розвитком ядерної енергетики та необхідністю розділення ізотопів урану з використанням їхніх фторидів.

Поширення в природі

Флуор трапляється на Землі тільки у вигляді солей фторидної (фтороводневої) кислоти – фторидів. Основна маса Флуору розпилена в різних гірських породах. З окремих його скупчень найбільше значення мають мінерали *флюорит* (плавиковий шпат) CaF_2 та *апатит* $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, або $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

У природному мінералі кріоліті $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ вміст Флуору (54,3 %) більший, ніж у CaF_2 , але основні його запаси у Гренландії майже повністю вичерпано. У зв'язку з цим нині головним джерелом добування фторидної кислоти та фтору є флюорит CaF_2 .

Чистий CaF_2 утворює безбарвні кристали, температура плавлення яких становить 1402°C . Природний плавиковий шпат часто вміщує різні домішки, включаючи радіоактивні речовини, і забарвлений у зелений, синій, фіолетовий чи інші кольори. Кристали CaF_2 мають форму, яку називають структурою флюориту, гранецентровані кубічні ґратки, зв'язок атомів Кальцію і Флуору іонний.

Основна маса Флуору виділяється з гарячих надр Землі у вигляді HF разом з водяною парою. Середній вміст Флуору в ґрунті становить 0,02 %, у річковій воді – $2 \cdot 10^{-5} \%$, в океанах – $1 \cdot 10^{-4} \%$. У тваринних організмах фторидні сполуки містяться переважно у зубах і кістках. Речовина зубів містить близько 0,01 % Флуору, причому більша частина припадає на емаль (склад зубної емалі наближається до формули $\text{Ca}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$). Для рослинних організмів нагромадження Флуору нехарактерне. Відносно багаті на Флуор цибуля та сочевиця.

Добова потреба організму у Флуорі становить 1 мг, найбільш сприятлива його концентрація у питній воді – 1 мг/л (менший вміст спричинює розвиток карієсу, більший – крапчастість зубної емалі).

Історична довідка

Думку про те, що до складу плавикової кислоти входить невідомий елемент, уперше у 1780 р. висловив видатний шведський хімік К. В. Шеєле, проте виділення цього елемента виявилось надзвичайно складним завданням і затягнулося більш ніж на століття. У той час, коли вільні хлор, бром і йод легко добували з їхніх сполук (галогенідів), усі спроби отримати фтор окисненням плавикової кислоти HF залишалися безуспішними.

Видатний англійський хімік Г. Деві зробив спробу, виділити фтор електролізом плавикової кислоти, але наслідком цього стало лише руйнування платинових і срібних електролізерів та тяжке отруєння самого дослідника парою плавикової кислоти.

Не отримали жодних позитивних результатів французькі хіміки Ж. Л. Гей-Люссак, Л. Ж. Тенар та багато інших.

Видатний англійський фізик і хімік М. Фарадей (1791-1867) упродовж п'ятдесяти років намагався вирішити цю проблему, але так і не зміг цього зробити. В 1834 р. йому здалося, що він, нарешті, отримав невловимий газ, але незабаром і він був змушений визнати: "Я не зміг отримати фтор. Мої припущення після ретельного аналізу відпали одне за одним..."

Вирішити проблему одержання фтору в 1886 р. вдалося французькому хіміку А. Муассану. Він безуспішно випробував всі відомі на той час хімічні методи виділення неметалів з їхніх сполук і переконався, що таким шляхом одержати фтор неможливо. Тоді він застосував спосіб, використовуючи який, зазнали невдачі всі його попередники, – електроліз плавикової кислоти, і досяг успіху.



Анрі Муассан (1852-1907) – французький хімік-неорганік, іноземний член-кореспондент Петербурзької академії наук, лауреат Нобелівської премії (1906). Одержав вільний фтор, синтезував всі фториди фосфору і фторпохідні метану. Досліджував (з 1890) тугоплавкі метали, та неорганічні сполуки за високих температур, заснував хімію твердого тіла. Сконструював електродугову піч, синтезував карбіди, бориди, силіциди, гідриди багатьох металів, дослідив їхні механічні, фізичні та хімічні властивості. Електротермічним шляхом одержав у чистому вигляді молібден (1895), уран (1896), вольфрам (1897) та інші тугоплавкі метали.

З нагоди такої важливої для хімії події Паризька академія наук для перевірки факту одержання фтору створила спеціальну комісію. Проте при повторенні свого досліду перед комісією А. Муассана спіткала невдача: фтор добути не вдалося. Згодом вчений виявив, що причиною невдачі була висока чистота електроліту. Якщо плавикова кислота була добре очищеною, як це він зробив перед контрольним дослідом, фтор не виділявся. Коли ж кислота містила домішки калій фториду, процес електролізу відбувався добре, і фтор виділявся. Отже, попередній результат було підтверджено.

Проста речовина

Добування. З усіх простих речовин фтор є найсильнішим окисником. Про це свідчить велике значення його стандартного електродного потенціалу:



Враховуючи це, можна стверджувати, що фтор неможливо добути дією на фториди будь-якого іншого елемента.

У сучасній промисловості фтор добувають електролізом безводного HF у середовищі розплавленого KH_2F_3 ($KF \cdot 2HF$) за температури 80-120 °С, рідше – KHF_2 ($KF \cdot HF$) за температури 240-300 °С. На вугільному аноді виділяється елементарний фтор, а на сталевому катоді – водень. Внаслідок здатності фторидної кислоти HF до утворення стійкого гідрофторид-аніона HF_2^- її іонізація в розплаві відбувається за схемою



На електродах проходять такі реакції:



Безводний гідроген фторид (фтороводень) HF практично не проводить електричний струм. З ростом вмісту калій фториду KF та підвищенням температури питома електропровідність системи, $KF-HF$ зростає і досягає, для калій гідрофториду KHF_2 ($KF \cdot HF$) за температури 250 °С та для калій дигідрофториду KH_2F_3 ($KF \cdot 2HF$) за температури 100 °С близько $18 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$.

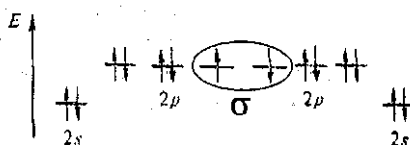
У початковий період розвитку промислового добування фтору як електроліт використовували $KF \cdot HF$ за температури 250 °С (матеріал катода – мідь, анода – графіт). Останнім часом почали використовувати більш кислий електроліт, який містить 40 % HF і 60 % KF за масою ($KF \cdot 2HF$). У цьому разі електроліз можливий за температури 100 °С.

Фтор зберігають і транспортують як у газоподібному стані під тиском, так і в скрапленому. Устаткування для роботи з рідким і газоподібним фтором виготовляють із сталі, міді або алюмінію. Такий вибір матеріалів зумовлений тим, що на їх поверхні утворюються щільні пасивні плівки фторидів, які захищають конструкційні матеріали від подальшої корозії.

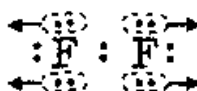
Фізичні властивості. Молекула фтору F_2 двохатомна в усіх агрегатних станах. Конфігурація молекулярних орбіталей фтору відповідає формулі;

$$F_2 [KK(\sigma_{зв}2s)^2(\sigma_{розп}2s)^2(\sigma_{зв}2p)^2(\pi_{зв}2p)^4(\pi_{розп}2p)^4]$$

Кратність зв'язку в молекулі фтору дорівнює 1, що узгоджується з уявленнями методу валентних зв'язків, згідно з яким зв'язок F–F утворюється внаслідок, перекривання двох одно-електронних 2p-орбіталей атомів. Утворення єдиного σ -зв'язку в молекулі F_2 схематично можна зобразити так:



Молекула F_2 має низьку енергію зв'язку (див. табл. 6.18) Оскільки в атома Флуору відсутні вільні d-орбіталі, які виконували б функцію акцепторів електронів, послаблення зв'язку в молекулі F_2 зумовлене сильним електростатичним взаємним відштовхуванням незв'язуючих p-електронних пар атомів, які не можуть утворити додатковий π -зв'язок за донорно-акцепторним механізмом:



Внаслідок низької енергії зв'язку в молекулі F_2 вона легко розкладається на атоми. Наприклад, термічна дисоціація молекулярного фтору характеризується такими значеннями:

Температура t, °C	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700
Ступінь дисоціації, %	0,0005	0,3	4,2	22	60	80	97	99

Молекула F_2 є неполярною. Оскільки між молекулами фтору в конденсованому стані (рідкому і твердому) діють тільки слабкі сили дисперсійної взаємодії, то він має низькі температури плавлення і кипіння (див. табл. 6.18).

За звичайних умов фтор – блідо-жовтий газ з різким специфічним запахом. Газоподібний фтор розчиняється у рідкому HF, рідкий – необмежено у скрапленому кисні.

У природі трапляється тільки один нуклід фтору ^{19}F . Штучно отримано малостійкі ізотопи з масовими числами від 16 до 21.

Хімічні властивості. Наявність лише одного неспареного електрона на останньому енергетичному рівні атома зумовлює деяку подібність Флуору до Гідрогену. Як і останній, Флуор у своїх сполуках є одновалентним і утворює двохатомну молекулу простої речовини.

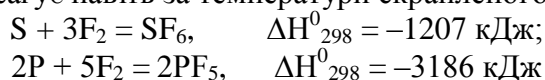
Особливість Флуору порівняно з іншими галогенами полягає в тому, що в нього немає d-орбіталей, на які могли б переходити спарені електрони (розпаровуватись), і тому він не може утворювати зв'язки за донорно-акцепторним механізмом. Перехід же одного електрона на наступний енергетичний рівень, тобто перехід, пов'язаний зі зміною головного квантового числа: $1s^22s^22p^5 \rightarrow 1s^22s^22p^43s^1$ потребує дуже великої затрати енергії (енергія збудження для такого переходу становить 1225,9 кДж/моль) і тому не реалізується за хімічних умов.

За своєю електронегативністю Флуор перевищує всі елементи періодичної системи. Приєднуючи додатковий електрон на 2p-підрівень, він досягає стійкої восьмиелектронної конфігурації наступного благородного газу неону, тому у своїх сполуках з іншими елементами він має тільки один ступінь окиснення –1, тобто усі похідні фтору, в тім числі оксигеновмісні, є фторидами.

Серед простих речовин молекулярний фтор F_2 – найсильніший окисник. Він окиснює практично всі прості речовини за винятком інертних газів He, Ne, Ar, а також O_2 та N_2 , з утворенням фторидів (реакції кисню та азоту з фтором відбуваються лише під час електророзрядів).

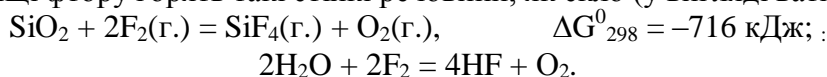
Вуглець, силіцій, фосфор, сірка, більшість металів у вигляді порошків та багато інших речовин займаються в середовищі фтору за температури 20–300 °С.

У сполуках зі фтором елементи виявляють свій вищий ступінь окиснення. Наприклад, із сіркою та фосфором фтор реагує навіть за температури скрапленого повітря (–190 °С):



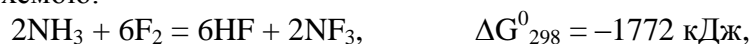
Деякі метали, зокрема нікель, його сплави та мідь, в разі контакту зі фтором вкриваються стійкою до температури 500-600 °С плівкою фторидів, яка гальмує процес їх подальшого окиснення.

У середовищі фтору горять такі стійкі речовини, як скло (у вигляді вати) та вода:



В останній реакції утворені атоми Оксигену реагують не тільки між собою, а й частково з молекулами води та фтору, тому крім газоподібного кисню за цією реакцією завжди утворюються гідроген пероксид, озон та оксиген фторид OF₂.

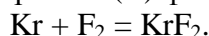
Взаємодія зі фтором водневих сполук типу NH₃, SiH₄ та інших відбувається енергійно з утворенням фтороводню HF. Наприклад, взаємодія фтору з амоніаком за низьких температур відбувається за такою схемою:



за високих температур та умов термічної нестійкості NF₃ реакція відбувається за рівнянням



Фтор безпосередньо окиснює навіть важкі благородні гази – криптон Kr, ксенон Xe та радон Rn. Так, криптон окиснюється до криптон(II) фториду KrF₂:



Більш активний ксенон горить у середовищі фтору і залежно від умов утворює фториди різного складу:

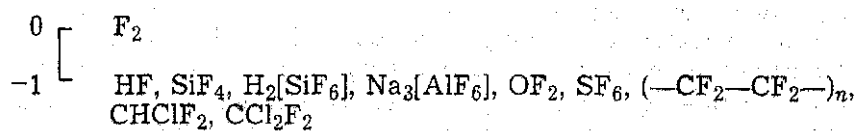


Винятково висока хімічна активність фтору зумовлена низкою причин.

По-перше, для фтору характерна значна міцність зв'язків, які він утворює з іншими елементами, наприклад E_{H-F} = 565 кДж/моль, E_{Si-F} = 582 кДж/моль. Це зумовлено великою електронегативністю Флуору та малим розміром його атома, що забезпечує значний внесок іонної частки в утворені ним ковалентні зв'язки. Останнє, як відомо, сприяє істотному їх зміцненню.

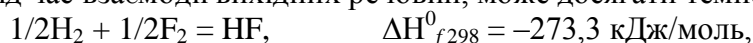
По-друге, внаслідок малої міцності зв'язку в молекулах F₂ реакції за участю фтору відбуваються з малою енергією активації (E_a ≤ 4 кДж/моль), що зумовлює високу швидкість процесів.

Ступені окиснення Флуору та основні типи його сполук можна подати такою схемою:



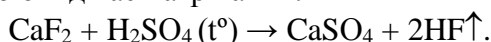
Сполуки

Гідроген фторид (фтороводень). Взаємодія між фтором і воднем відбувається з вибухом навіть у темряві і за низьких температур за механізмом радикальних процесів. Безбарвне полум'я, яке виникає під час взаємодії вихідних речовин, може досягати температури 4500 °С:



тому ця реакція не має практичного застосування для добування фтороводню, хоча принципово її можна використовувати для створення реактивної тяги.

Зазвичай фтороводень отримують взаємодією кальцій фториду (флюориту) з концентрованою сульфатною кислотою під час нагрівання:

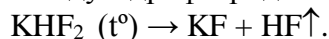


Для лабораторного добування чистого фтороводцю HF та фторидів металів зручно ви-

Ступені окиснення фтору та основні типи його сполук

можна подати такою схемою:

користувати процес термічного розкладу гідрофторидів:

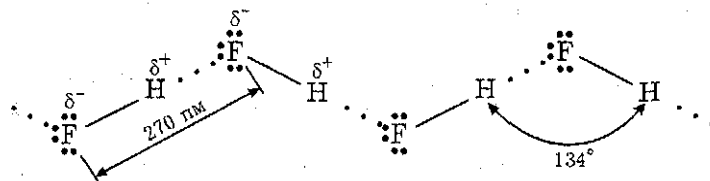


Фтороводень – безбарвна речовина ($t_{\text{кип}} = 19,52^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -83,36^\circ\text{C}$). За температури, що перевищує температуру кипіння, HF є безбарвним, дуже отруйним газом. Небезпека роботи з фтороводнем посилюється тим, що він має порівняно слабкий запах. Потрапляння рідкого HF на шкіру спричиняє найтяжче ураження, оскільки він легко розчиняє білки і глибоко проникає в тканини. При цьому виникають дуже болісні й тяжкі опіки, що довго гояться (особливо під нігтями).

Хімічний зв'язок у молекулі HF має відносно малу довжину (92 пм) і високу енергію (565 кДж/моль), тому фтороводень є дуже стійкою сполукою, його термічна дисоціація на атоми стає помітною лише за температури 3500°C .

Молекула HF полярна, що визначається її великим дипольним моментом ($\mu = 0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл·м), який перевищує дипольні моменти води ($\mu = 0,61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) та амоніаку ($\mu = 0,494 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Якщо припустити, що полярність молекули HF визначається полярністю її зв'язку, то розрахунки ефективних зарядів атомів дають значення $\delta_{\text{H}} = +0,43$, $\delta_{\text{F}} = -0,43$. Великі ефективні заряди вказують на високу частку іонності зв'язку, що зумовлено великими значеннями електронегативності Флуору та різниці між електронегативностями атомів Флуору і Гідрогену. Іонно-ковалентний резонанс сприяє зростанню загальної енергії зв'язку.

Фтороводень характеризується здатністю до асоціації завдяки утворенню водневих зв'язків. У газовій фазі за високих температур молекула фтороводню мономерна, за нижчих – утворює асоціати різного складу $(\text{HF})_n$. У цьому разі фтороводень існує у вигляді нескінченних зигзагоподібних ланцюгів:



Аналогічні зигзагоподібні ланцюги з молекул фтороводню існують також у твердому його стані (валентний кут 120° , довжина зв'язку F–H становить 100 пм, зв'язку F...H – 155 пм). Енергія водневих зв'язків між молекулами HF дорівнює близько 42 кДж/моль, тобто вони міцніші, ніж водневий зв'язок між молекулами H_2O . Цим і зумовлене те, що навіть у газоподібному стані фтороводень складається із суміші полімерів $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$, $(\text{HF})_4$, $(\text{HF})_5$, $(\text{HF})_6$. За температури кипіння молекули фтороводню мають середній склад $(\text{HF})_4$. В міру подальшого підвищення температури пари асоціативні агрегати поступово руйнуються і їхня середня молярна маса зменшується. За температури понад 90°C молярна маса фтороводню досягає стійкого значення 20 г/моль, що свідчить про мономерний склад речовини ($M_{\text{HF}} = 20$ г/моль). Залежність ступеня асоціації молекул HF від температури показана на рис. 6.63.

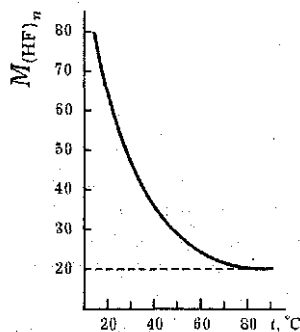
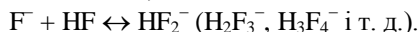
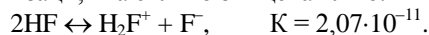


Рис. 6.63. Залежність ступеня асоціації молекул HF від температури

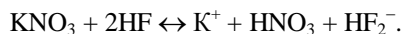
Рідкий HF є безбарвною рухливою і легкокиплячою рідиною. Він має різкий запах, димить на повітрі (внаслідок утворення з парами води дрібних крапель розчину), сильно роз'їдає стінки дихальних шляхів.

Чистий фтороводень за температури 0°C має дуже низьку електропровідність $1,6 \cdot 10^{-4} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$. У рідкому HF реалізується рівновага самоіонізації, яка сильно зміщена вліво:

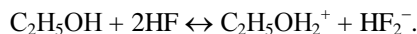


Рідкий фтороводень має велику діелектричну проникність ($\epsilon_{\text{HF}} = 83,6$ за температури 0°C). Це сильний іонізуючий розчинник, який добре розчиняє неорганічні та органічні сполуки, причому розчини останніх часто мають високу електропровідність. У ньому розчиняються фториди, сульфати та нітрати s-елементів I групи, дещо меншою мірою – аналогічні сполуки s-елементів II групи. Електропровідність розчинів у рідкому фтороводні виникає насамперед внаслідок протонування розчиненої речовини: розчинені речовини, відбираючи від молекул HF

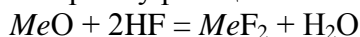
протони, збільшують у середовищі концентрацію негативно заряджених іонів HF_2^- , тобто поведуться як основи, наприклад:



Навіть індиферентний у воді етанол у рідкому фтороводні виявляється такою самою сильною основою, як калій гідроксид у воді:



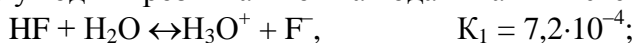
Хімічна активність фтороводню значною мірою залежить від відсутності чи наявності води. Сухий HF не діє на більшість металів, не реагує він і з оксидами металів. Проте, якщо реакція фтороводню з оксидом MeO розпочнеться хоча б якоюсь мірою, то далі вона піде із самоприскоренням, оскільки внаслідок перебігу реакції



кількість води збільшується. Таке явище прискорення реакцій за рахунок каталітичного впливу її продуктів називають *автокаталізом*.

Фтороводень необмежено розчиняється у воді, при цьому виділяється значна кількість теплоти (58,5 кДж/моль). Для нього характерне утворення азеотропної суміші, яка містить 38,3% HF і кипить за температури 112 °C.

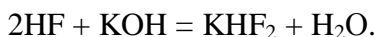
На відміну від інших дуже сильних галогеноводневих кислот (HCl, HBr, HI) водний розчин фтороводню, який називають фторидною (фтороводневою, або плавиковою) кислотою, є кислотою середньої сили. Незважаючи на значну частку іонності зв'язку в молекулах HF, вони не забезпечують того рівня дисоціації, якого можна було б очікувати. Аномальну поведінку плавикової кислоти пояснюють великою міцністю зв'язків H–F та здатністю полярних молекул HF до асоціації за рахунок утворення водневих зв'язків. Система водневих зв'язків закріплює стан атомів Гідрогену і тим самим утруднює дисоціацію HF у воді. Отже, дисоціація фтороводню на іони потребує значної додаткової енергії, яка необхідна для розриву водневих зв'язків. Іони F^- , які утворюються у первинному акті дисоціації, сполучаються водневими зв'язками з недисоційованими молекулами HF та утворюють складніші частинки. Рівновагу процесів дисоціації фтороводню у водних розчинах можна подати такими схемами:



Внаслідок дисоціації у водних розчинах HF утворюються стійкі гідрофторид-іони HF_2^- . Порівняння констант рівноваги показує, що в не дуже розбавлених розчинах плавикової кислоти аніонів HF_2^- міститься значно більше, ніж F^- :

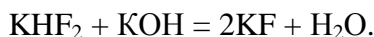
C, моль/л	[HF]	[H ⁺]	[F ⁻]	[HF ₂ ⁻]
0,100	0,084 (84 %)	0,007 (7 %)	0,006 (6 %)	0,003 (3 %)
1,00	0,880 (88 %)	0,060 (6 %)	0,010 (1 %)	0,050 (5 %)

Значна міцність водневих зв'язків зумовлює той факт, що під час нейтралізації розчинів плавикової кислоти утворюються гідрофториди, які добре кристалізуються з розчинів і плавляться без розкладу, наприклад KNHF_2 ($t_{\text{пл}} = 239$ °C), KN_2F_3 ($t_{\text{пл}} = 62$ °C), KN_3F_4 ($t_{\text{пл}} = 66$ °C), KN_4F_5 ($t_{\text{пл}} = 72$ °C):



Аніон HF_2^- у кристалах солі KNHF_2 має лінійну структуру з однаковими відстанями (113 пм) між центральним атомом Гідрогену та двома кінцевими атомами Флуору – в ньому існує так званий *симетричний водневий зв'язок*. Однаковою є також енергія зв'язків Гідрогену з кожним атомом Флуору, яка дорівнює 113 кДж/моль і наближається до енергії ковалентних зв'язків. Отже, в іоні HF_2^- існують два рівноцінних частково водневих і частково ковалентних зв'язки. На відміну від лінійного іона HF_2^- складнішими є гідрофторид-іони, наприклад H_2F_3^- . Вони мають зигзагоподібну будову, яка утворюється за участю водневих зв'язків.

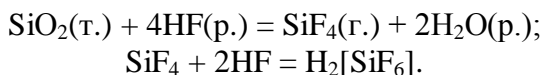
За подальшого додавання до розчину лугу відбувається поступова нейтралізація гідрофторидів з утворенням фторидів;



У здатності плавикової кислоти утворювати стійкі кислі солі полягає її принципова відмінність від інших галогеноводневих кислот, які взагалі не утворюють кислих солей. Під час прожарювання тверді гідрофториди розкладаються, тому, як було зазначено вище, їх можна використовувати для лабораторного добування чистого фтороводню:



Характерною особливістю плавикової кислоти є її здатність взаємодіяти з силіцій(IV) оксидом:



Перебігом цих реакцій пояснюється руйнівна дія HF та його розчинів на кварц і скло, тому плавикову кислоту зберігають не в скляному посуді, а в місткостях, виготовлених зі свинцю, фторопласту, каучуку або поліетилену. Водночас цю властивість плавикової кислоти використовують для травлення скла (виготовлення матового скла, а також нанесення на нього різних малюнків).

Фториди. Фториди добувають дією розчину HF на оксиди, гідроксиди, карбонати, активні метали, а також за реакціями між простими речовинами.

Дуже велика електронегативність Флуору та малі йонний радіус і поляризованість його аніона зумовлюють високий ступінь йонності зв'язків Флуору. Цим пояснюють той факт, що фториди металів є найбільш тугоплавкими і термічно стабільними порівняно з іншими галогенідами. Для прикладу нижче наведено значення енергій Гіббса утворення низки аналогічних галогенідів кальцію та їх температури плавлення і кипіння:

Галогенід кальцію	CaF ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	CaI ₂
ΔG_{f298}^0 , КДЖ/моль	-1168,5	-749,4	-666,6	-533,1
Температура плавлення, °C	1419	772	760	575
Температура кипіння, °C	~2530	~1960	810	760

Дуже висока міцність кристалічних ґраток зумовлює малу розчинність фторидів у воді. Так, за температури 18 °C у 100 г води розчиняється 0,0015 г CaF₂, тоді як солі кальцію з іншими галогенами добре розчинні.

Розчинними є лише фториди лужних металів (за винятком LiF), а також фториди аргентуму, алюмінію, стануму і ртуті.

Величини радіусів іона фтору F⁻ (136 пм) та іона O²⁻ (140 пм) близькі, тому численні фториди та оксиди з йонною будовою мають подібні склад і кристалічну структуру.

Більшість фторидів металів з низькими ступенями окиснення металу добувають із плавикової кислоти за реакціями обміну, фториди металів з високими ступенями окиснення та неметалів найчастіше отримують фторуванням простих речовин або нижчих фторидів.

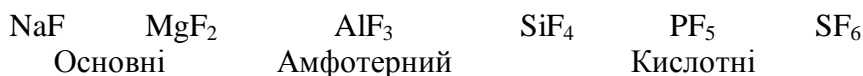
Подібно до оксидів фториди поділяють на основні, кислотні та амфотерні.

Фториди металів з переважно йонним зв'язком у реакціях поведуться як основні сполуки. Фториди неметалів, а також металів з високими ступенями окиснення мають переважно ковалентний зв'язок і за хімічною природою є кислотними. На відміну від дуже твердих і тугоплавких йонних фторидів вони за звичайних умов є газами, рідинами або легкоплавкими твердими речовинами. Це зумовлено тим, що вони утворюють переважно молекулярні кристалічні ґратки, в яких між ковалентними молекулами діють лише слабкі сили міжмолекулярної взаємодії Ван-дер-Ваальса, наприклад:

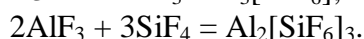
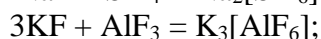
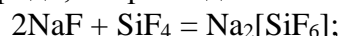
Фторид	SiF ₄	ClF ₅	SF ₆	TaF ₅	MoF ₆	ReF ₆
Температура плавлення, °C	-86,8	-103	-51	97	17,6	18,5
Температура кипіння, °C	-95	-14	-64	229,2	33,88	33,7
	(субл.)		(субл.)			

Проміжне положення між іонними та ковалентними фторидами займають фториди з високим ступенем полярності зв'язку; які можна назвати іонно-ковалентними сполуками. За хімічною природою вони амфотерні.

Поступовий перехід від іонних основних фторидів до іонно-ковалентних амфотерних і далі – до ковалентних кислотних фторидів на прикладі елементів III періоду можна подати такою схемою:



Основні та кислотні фториди під час взаємодії між собою або з амфотерними фторидами утворюють аніонні комплексні фториди, наприклад:



Отже, в міру послаблення металічних властивостей елементів та іонного характеру їх зв'язку з фтором закономірно зменшується основна і посилюється кислотна функція фторидів. Експериментальні дані свідчать про те, що в разі зростання кислотної функції фторидів зменшується значення ΔG^0 процесу їх взаємодії з основними фторидами:

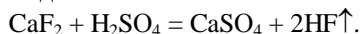


Невеликі розміри фторид-іона зумовлюють утворення комплексів з великими координаційними числами, Наприклад координаційне число фторидного комплексу алюмінію $[\text{AlF}_6]^{3-}$ дорівнює 6, а хлоридного комплексу $[\text{AlCl}_4]^-$ внаслідок більшого розміру хлорид-іона – тільки 4.

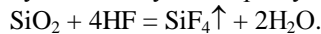
Фторидні комплекси металів надзвичайно численні та різноманітні. Для практики дуже велике значення має криоліт. $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, який використовують у промисловому виробництві алюмінію.

Криоліт – це кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 1009 \text{ }^\circ\text{C}$. Його кристалічна ґратка побудована з октаедричних іонів $[\text{AlF}_6]^{3-}$ та іонів Na^+ (рис. 6.64).

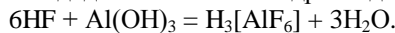
Оскільки майже всі природні запаси криоліту вичерпано, то його добувають штучно. Основною сировиною є плавиковий шпат CaF_2 . Його збагачують до вмісту 95-96 % CaF_2 , нагрівають у трубчастих печах із сульфатною кислотою до температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$, отримуючи при цьому гіпс та фтороводень:



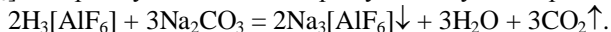
Домішки силіцій(IV) оксиду SiO_2 у плавику шпату реагують з HF з утворенням газоподібного SiF_4 :



До очищеної плавикової кислоти додають алюміній гідроксид:

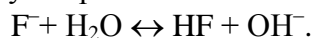


Після цього $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$ нейтралізують содою й отримують штучний криоліт:



Осад криоліту після фільтрування й висушування за температури $150 \text{ }^\circ\text{C}$ використовують для приготування, електроліту для одержання алюмінію.

Основні розчинні фториди як солі кислоти середньої сили зазнають часткового оборотного гідролізу за аніоном. Так, на відміну від інших галогенідів лужних металів, наприклад NaCl, фториди натрію і калію утворюють лужні розчини:



Кислотні фториди гідролізують практично повністю, зумовлюючи кислу реакцію середовища:

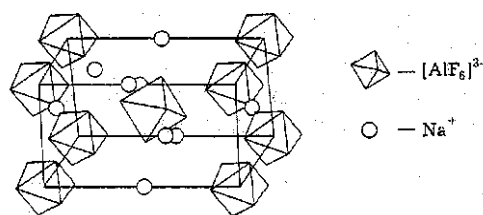
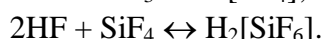
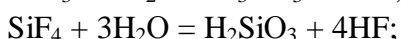
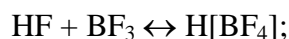
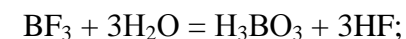


Рис. 6.64. Кристалічна структура криоліту

Сполуки з Оксигеном. В інтервалі температур 100-1000 К фтор з киснем безпосередньо не реагує. На відміну від інших галогенів він також не утворює оксигеновмісних кислот.

Більшість відомих сполук Флуору з Оксигеном – це малостійкі речовини, які існують лише за низьких температур. Оскільки Флуор більш електронегативний, ніж Оксиген, останній у цих сполуках має позитивний заряд, і саме тому їх правильно називати фторидами оксигену; Фторидами оксигену – це єдині ендотермічні сполуки Флуору, наприклад:

Фторид оксигену	OF ₂	O ₂ F ₂	O ₃ F ₂
ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	16,7	21,2	26,1

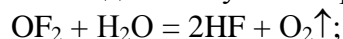
З усіх оксиген фторидів за кімнатної температури існує лише OF₂, який утворюється за звичайних умов під дією фтору на 2 %-й розчин лугу:



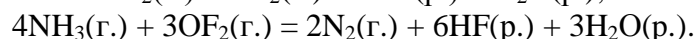
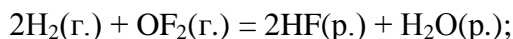
Оксиген фторид OF₂ – токсичний газ світло-жовтого кольору з характерним запахом фтору (t_{кип} = -145 °С, t_{пл} = -224 °С).

Атоми у OF₂ сполучені між собою рівноцінними ковалентними зв'язками, тому молекула має структуру рівнобедреного трикутника з валентним кутом 103° і довжиною зв'язку 142 пм, полярна. Середня енергія зв'язку O–F становить 188,3 кДж/моль.

Фторид OF₂ стійкий до температури 200 °С, за вищих температур розкладається на O₂ і F₂. Він погано розчиняється у воді (7 : 100 за об'ємом за температури 0 °С), за кімнатної температури дуже повільно реагує з водою і досить швидко – з лужними розчинами з виділенням кисню:

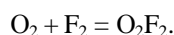


Фторид оксигену OF₂ – дуже сильний окисник (за рахунок позитивно поляризованого Оксигену), його взаємодія з СО, Н₂, галогенідами, вуглеводнями, вуглецем тощо відбувається дуже бурхливо, наприклад:



Відомі також інші фторидами оксигену загальної формули O_nF₂ (n = 2–6), наприклад O₂F₂, O₃F₂, які утворюються під час пропускання електричного розряду високої напруги крізь суміш кисню і фтору за зниженого тиску і низької температури. Ці фторидами оксигену можуть існувати лише за дуже низьких температур і повністю розкладаються на прості речовини вже за температур, набагато нижчих за звичайну. Так, період напіврозкладу жовто-оранжевих кристалів O₂F₂ за температури -50 °С становить усього 3 год.

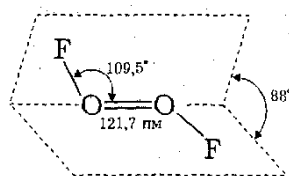
Наприклад, для добування O₂F₂ (t_{пл} = -163,5 °С, за вищої температури – червона рідина, за температури понад -78 °С розкладається на O₂ і F₂) суміш кисню і фтору в співвідношенні 1 : 1 пропускають за низького тиску крізь охолоджувану рідким азотом до -180 °С трубку й одночасно вмикають електричний розряд високої напруги:



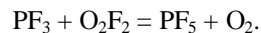
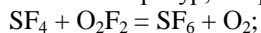
За іншим способом суміш O₂ і OF₂ опромінюють ультрафіолетовим світлом:



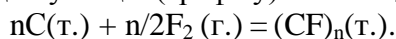
У молекулі O₂F₂ довжина зв'язків між атомами Оксигену становить 121,7 пм, що практично дорівнює довжині ковалентного зв'язку в молекулі O₂ (121 пм). Це дає змогу припустити, що приєднання до молекули O₂ двох атомів Флуору істотно не змінює її внутрішньої структури, а молекулі O₂F₂ приписати будову з чотиривалентним Оксигеном:



Фторид оксигену O₂F₂ – дуже сильний окисник і фторувальний агент. Його реакції відбуваються бурхливо навіть за дуже низьких температур, наприклад:



Сполуки з Карбоном. Однією з таких сполук є фторований графіт (CF)_n – білий порошок, який утворюється внаслідок реакції вуглецю (графіту) з газоподібним фтором під час нагрівання:



Енергія зв'язку C–F у фторованому графіті становить 460–480 кДж/моль, що збігається з енергією ковалентного зв'язку C–F у молекулах звичайних карбон фторидів (фторвуглеців). Це дає змогу припустити, що у фторованому графіті атоми Флуору сполучені з атомами Карбону

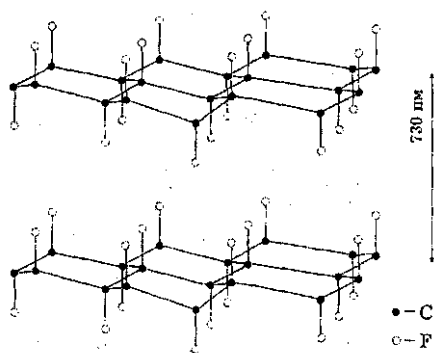


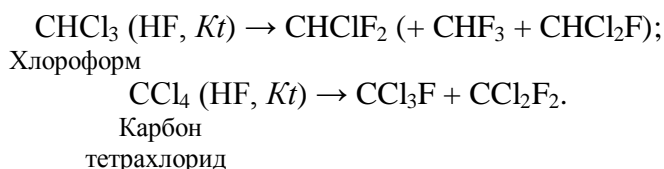
Рис. 6.65. Структура фторованого графіту $(CF)_n$

міцним ковалентним зв'язком. Як відомо, у графіті атоми Карбону перебувають у стані sp^2 -гібридизації й утворюють плоскі шари з конденсованих шестикутників. Внаслідок приєднання атомів фтору атоми вуглецю переходять у стан sp^3 -гібридизації, площинна будова шарів порушується і вони набувають зигзагоподібної форми (рис. 6.65).

Внаслідок малої енергії взаємодії між шарами у $(CF)_n$ відстань між ними залежно від сировини та умов синтезу змінюється в межах 568–850 пм, тому фторований графіт широко застосовують як тверде мастило.

Фторований графіт – це хімічно та термічно стійкий гідрофобний неорганічний полімер з діелектричними властивостями.

Сполуки з Хлором і Карбоном. Хлорфторвуглеці добувають частковим заміщенням атомів Хлору в хлорвуглецях на атоми Флуору за участю HF та за наявності каталізаторів *Kt*, наприклад:

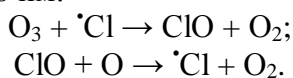


Такі сполуки хімічно стійкі й термостабільні, нешкідливі для живих організмів. Їх використовують як холодоагенти (фреони) у побутовому та промисловому холодильному устаткуванні. Завдяки своїм високим експлуатаційним властивостям вони замінили небезпечні NH_3 і SO_2 та створили умови для масового використання холодильної техніки.

Водночас значна їх стійкість, яка позитивно характеризує хлорфторвуглеці як фреони, виявилася небажаною з погляду екологічної безпеки. Оскільки хлорфторвуглеці, потрапляючи в атмосферу, не руйнуються, відбуваються їх поступове накопичення та постійна дифузія у стратосферу, де вони розкладаються за вільнорадикальним механізмом під дією сонячної радіації з утворенням атомів Хлору, наприклад:

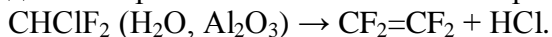


Атоми Хлору каталізують процес розкладу озону, який міститься у стратосфері і захищає тваринний і рослинний світ Землі від згубного для всього живого ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі 280–320 нм:

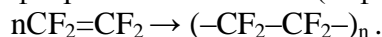


З цієї причини доводиться обмежувати використання хлорфторвуглеців.

Фторовмісні полімери (фторопласти). Вихідною сировиною для добування фторопластів є тетрафторетилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$. Його одержують піролізом CHClF_2 за температури 650 °C або розкладом CHClF_2 водяною парою за наявності каталізатора Al_2O_3 , наприклад:



Під час полімеризації тетрафторетилену за наявності каталізаторів за радикальним механізмом утворюється політетрафторетиленова смола (тефлон):



Такі полімери мають високу термічну стійкість. Вони не змінюють своїх механічних властивостей після тривалого нагрівання за температури 250 °C. Найважливішою особливістю фторопластів є виняткова хімічна стійкість. За цим показником вони перевищують усі відомі нині синтетичні смоли. Вони не змінюються під дією жодних розчинників за температури їх кипіння. Царська горілка за температури 50 °C, олеум за температури 80 °C, концентрована сульфатна кислота за температури 300 °C та 50 %-й водний розчин NaOH за температури 100 °C

не руйнують ці полімери. Відомі лише два реагенти, які впливають на них: розплавлений металічний натрій за температури 200 °С і газоподібний фтор за температури понад 150 °С.

Застосування

Газоподібний фтор почали використовувати у великих кількостях під час другої світової війни у зв'язку з інтенсивним розвитком ядерних досліджень. Проблема полягала у необхідності розділення нуклідів урану ^{235}U і ^{238}U та виділення ^{235}U , який є джерелом атомної енергії. Природний уран майже повністю складається з нукліда ^{238}U , а вміст ^{235}U у ньому не перевищує 0,7 %. Для вилучення цієї невеликої кількості ^{235}U у чистому вигляді природний уран фторуванням його оксиду переводять у легкий гексафторид урану UF_6 , після чого $^{235}\text{UF}_6$ і $^{238}\text{UF}_6$ відокремлюють один від одного, використовуючи невелику різницю у швидкостях їх дифузії. Нині фтор є необхідною допоміжною сировиною у виробництві ядерного палива для атомних електростанцій.

Фтороводень HF використовують як вихідну сировину для добування більшості неорганічних та органічних сполук фтору. Значна частина HF йде на виробництво фторполімерів, хлорфторвуглеців (фреонів), інших органічних сполук фтору, а також елементарного фтору. Велику кількість HF використовують для добування синтетичного кріоліту. У багатьох країнах постійно зростає використання HF на потреби ядерної енергетики. Велике значення мають такі сфери застосування HF , як обробка поверхні металів, травлення поверхні напівпровідників в електронних приладах тощо.

Штучний кріоліт $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ є найбільш багатотоннажним компонентом електроліту для електролітичного добування алюмінію,

Сфера промислового використання фтору значно розширилася внаслідок потреби в гексафториді сульфуру SF_6 . Ця газоподібна речовина має електроізоляційні властивості, тому її широко використовують як наповнювач в електричних та електронних приладах.

Фторований графіт $(\text{CF})_n$ має цінні властивості твердого мастильного матеріалу з високою термічною і хімічною стійкістю, а також підвищеною гідрофобністю. На відміну від поширених твердих мастил (графіту та сульфиду молибдену MoS_2) він зберігає добрі мастильні властивості в середовищах різного складу, у вакуумі та за високих температур.

Тефлон, який було синтезовано у 1938 р., нині становить основну частину загального обсягу виробництва фторопластів. Пізніше були синтезовані нові типи фторопластів, наприклад політрифторхлоретилен $(-\text{CF}_2-\text{CClF}-)_n$. Особливістю фторовмісних полімерів є їх термостійкість та стійкість проти дії хімічних реагентів, тому їх широко використовують для виготовлення різних прокладок, електроізоляційних матеріалів та покриттів.

Завдяки високій окиснювальній здатності фторид оксигену OF_2 цікавий як окисник ракетного палива. Він сумісний як з паливом вуглеводневого типу, так і з гідразинном, скрапленим воднем тощо. Всі фториди оксигену – ефективні фторувальні агенти.

Органічні сполуки Флуору застосовують як фармацевтичні препарати (протипухлинні, психотропні та ін.).

§ 18, Хлор

Загальна характеристика

Хлор є другим типовим елементом VII групи. Він розміщений у третьому періоді і порівняно з Флуором має більший атомний радіус і, відповідно, менші енергію іонізації та електронегативність, що визначає фізичні і хімічні властивості хлору та його сполук. Основна його відмінність від Флуору полягає в тому, що його атом має вільний d-підрівень, який зумовлює здатність Хлору до утворення зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, різко збільшує валентні можливості елемента.

За величиною електронегативності хлор поступається лише Флуору та Оксигену. Приєднання електрона до ізольованого атома Хлору супроводжується виділенням енергії, тому для Хлору характерний ступінь окиснення -1 . На противагу Флуору, який не має позитивних ступенів окиснення, у Хлору, як у менш електронегативного елемента, в разі утворення зв'язків з більш електронегативними атомами можливі ступені окиснення від $+1$ до $+7$. Вищий ступінь окиснення відповідає загальному числу валентних електронів.

Поширення в природі

Хлор на Землі є досить поширеним елементом (див. табл. 6.18), він трапляється переважно у вигляді хлоридів – сполук із найстійкішим ступенем окиснення Хлору. Найважливішими мінералами є *кам'яна сіль (галіт)* NaCl, *сильвін* KCl, *сильвініт* NaCl·KCl, *карналіт* KCl·MgCl₂·6H₂O, *бішофіт* MgCl₂·6H₂O тощо. У великій кількості хлориди містяться в морській воді (до 2,5 % (мас.) NaCl).

Джерелом основної маси Хлору на земній поверхні були гарячі надра Землі, з яких навіть дотепер виділяються мільйони тонн HCl внаслідок вулканічної діяльності. Вимивання хлоридів із гірських порід сприяло їх накопиченню в морях, після висихання яких утворювалися значні поклади, насамперед NaCl, які є сировиною для добування хлору та хлоридів.

Історична довідка

Перша згадка про виділення царською горілкою "повітря кольору полум'я, здатного розчиняти всі метали і майже всі мінерали" належить німецькому хіміку і лікарю І. Р. Глауберу (1604-1670).

Відкрив хлор у 1774 р. шведський хімік К. В. Шеєле за реакцією піролюзиту MnO₂ із хлоридною кислотою HCl.



Карл Вільгельм Шеєле (1742-1786) – шведський хімік, за фахом аптекар. Першим добув багато неорганічних речовин, зокрема хлор, синильну кислоту, фтороводень, сірководень та інші сірчисті сполуки, манган, молібден, вольфрам, арсин, арсенову кислоту, оксид барію, оксиди молібдену(VI) і вольфраму(VI), запропонував спосіб одержання фосфору, першим висловив думку про можливість існування різних валентних станів заліза, міді та ртуті. Виділив та описав більше половини відомий у XVIII ст. органічних сполук, зокрема гліцерин, низку органічних кислот та ефірів, довів складну природу повітря.

Виділення хлору за реакцією К. В. Шеєле можливе в природі – в тих родовищах, де поєднуються, наприклад, піролюзит MnO₂, хлориди металів та пірит FeS₂, окиснення якого супроводжується утворенням сульфатної кислоти. Таке поєднання руд виявлено в багатьох місцях, зокрема в золотоносних покладах, що дало підставу приписати Хлору вирішальну роль у геохімічній міграції золота. У період заміни теорії флогістону на кисневу теорію французький вчений К. Л. Бертолле (1748-1822), перший відомий хімік, який визнав її (перед цим він опублікував проти неї 17 праць, які відчинили йому двері до Паризької академії наук), переглянув реакцію між піролюзитом та хлоридною (соляною) кислотою з позиції нових теоретичних уявлень. Насамперед він довів, що в цій реакції соляна кислота окиснюється киснем, який міститься в піролюзиті, але зробив неправильний висновок: оскільки хлор є продуктом окиснення, то він містить кисень. Так створилось підтримане спочатку авторитетом французького хіміка А. Л. Лавуазьє, а згодом шведського хіміка Й. Я. Берцеліуса уявлення про хлор як про оксид, гіпотетичного елемента – мурію.

Визнання хлору хімічним елементом мало наслідки, які вийшли далеко за межі хімії хлору. Це спричинило відхід від провідної в той час кисневої теорії кислот А. Л. Лавуазьє і заміну її на водневу теорію кислот. Зрозуміло, що новий погляд на хімічну природу хлору зіткнувся з дуже сильним опором. Боротьба проти нього тривала упродовж багатьох років, доки найвиразніший авторитет серед хіміків першої чверті XIX ст. Й. Я. Берцеліус не відмовився від кисневої теорії кислот. А втім спроби повернення до мурієвої теорії повторювались аж до 1870 р., коли хлор зайняв своє місце в періодичній системі Д. І. Менделєєва, і будь-які сумніви щодо його елементарної природи відпали.

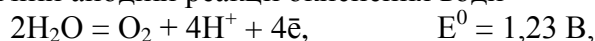
Проста речовина

Добування. У промисловості хлор добувають електролізом концентрованих водних розчинів NaCl (значно рідше – інших хлоридів або розплавів).

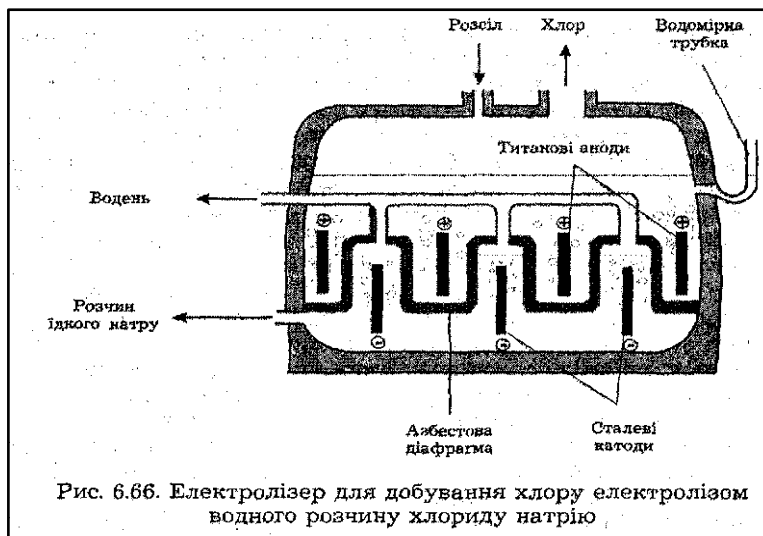
Хлор виділяється на титанових анодах (рис. 6.66) внаслідок електрохімічного окиснення хлорид-іонів:



Щоб запобігти побічній анодній реакції окиснення води



електроліз проводять за високої густини анодного струму (понад 1000 А/м^2). Завдяки цьому частка струму, який витрачається на побічний процес утворення кисню, зазвичай не перевищує 0,5–3 %.



На твердому сталевому катоді відбувається електрохімічна реакція утворення газоподібного водню, а в розчині біля катода (у католіті) накопичується луг NaOH :

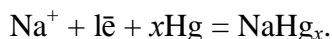


Отже, електрохімічний метод одержання хлору дає змогу одночасно отримувати кілька цінних продуктів.

Існують два принципово різні способи добування хлору та лугу електролізом водних розчинів натрій хлориду.

Перший із них – електроліз із твердим катодом полягає в електролізі концентрованого розчину NaCl із залізним катодом та вугільним анодом. У цьому разі на катоді виділяється водень та утворюється луг, а на аноді виділяється хлор (як показано вище). Для запобігання змішуванню продуктів електролізу катодна та анодна частини електролізера розділені діафрагмою.

Другий спосіб добування хлору і лугу з концентрованих водних розчинів NaCl полягає у використанні електролізу із ртутним катодом, Анодна реакція тут аналогічна попередній, але на відміну від неї на ртутному катоді виділяється металічний натрій, який утворює амальгаму, тобто розчин натрію в рідкій ртуті:



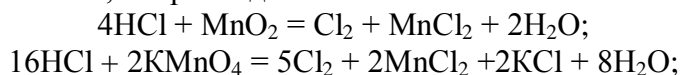
Побічна катодна реакція виділення водню на ртуті (амальгамі) відбувається з дуже малою швидкістю порівняно з основним у цьому способі катодним процесом відновлення катіонів натрію. Переробляти амальгаму натрію можна кількома способами. Найчастіше її піддають розкладу водою, отримуючи луг та ртуть (останню знову повертають у процес):

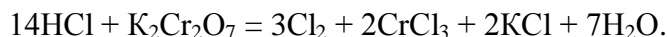


За іншим способом можна відігнати ртуть і одержати металічний натрій. Можливість добування хлору без еквівалентної кількості лугу є важливою особливістю способу добування хлору із ртутним катодом, оскільки зростання потреби у хлорі перевищує аналогічну потребу в лузі. Крім того, спосіб із ртутним катодом дає змогу добувати луг високого ступеня чистоти, що важко реалізувати у способі із твердим катодом.

Сухий хлор практично не окиснює залізо, тому його зберігають і транспортують у сталевих балонах під тиском близько $0,608 \text{ МПа}$.

У лабораторних умовах хлор зазвичай добувають окисненням концентрованої хлоридної кислоти сильними окисниками, наприклад:



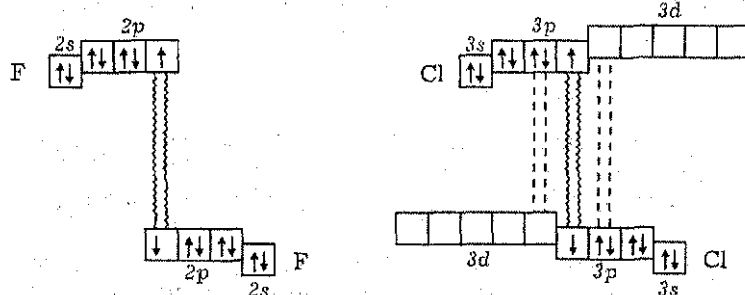


Перша з наведених реакцій цікава тим, що саме за нею в 1774 р. К. В. Шеєле вперше добув хлор. Особливість третьої реакції полягає в тому, що вона відбувається лише під час нагрівання (внаслідок близьких значень стандартних електродних потенціалів напівреакцій) і припиняється за звичайних умов. Це забезпечує її зручність для лабораторного добування хлору.

Фізичні властивості. За звичайних умов хлор – жовто-зелений газ з різким запахом. Токсичний, гранично допустима концентрація хлору в повітрі становить $0,005 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає $0,00003 \%$ (за об'ємом), концентрація 2 мг/дм^3 викликає швидку смерть.

Рідкий хлор спричинює тяжкі опіки, а газоподібний сильно подразнює різні органи організму людини, особливо очі та дихальні шляхи. Він взаємодіє з водою, що міститься в очах, легенях і слизових оболонках органів дихання й утворює з нею хлоридну і хлорнуватисту кислоти. Симптомами отруєння хлором є печіння в очах та органах дихання, безперервний кашель.

Молекула хлору Cl_2 складається з двох атомів, неполярна. Енергія зв'язку $\text{Cl}-\text{Cl}$ у ній значно перевищує енергію зв'язку в молекулі F_2 (див. табл. 6.18). Це зумовлено низкою причин. З одного боку, як було зазначено вище, в молекулі F_2 незв'язуючі електронні пари обох атомів відштовхуються сильніше, ніж у більшій за розміром молекулі Cl_2 . З іншого боку, в молекулі хлору зв'язок між атомами значно зміцнюється завдяки додатковому π -зв'язуванню за рахунок неподіленої пари електронів одного атома та вільної $3d$ -орбіталі другого. Додаткове π -зв'язування виникає за донорно-акцепторним механізмом, коли кожний атом Хлору одночасно є і донором, і акцептором електронної пари (*дативний зв'язок*). У цьому разі відбувається лише часткове перенесення електронної густини на d -орбіталь атома-партнера за зв'язком, і тому кратність зв'язку менша за 1,5 (вважають, що вона становить 1,12). Згідно з методом валентних зв'язків додаткове π -зв'язування у молекулі Cl_2 можна подати такою схемою (для порівняння поряд наведено також схему молекули F_2):



Здатність вільних $3d$ -орбіталей одного з атомів Хлору до часткового перекривання з p -орбіталями другого атома Хлору за π -типом схематично подано на рис. 6.67,

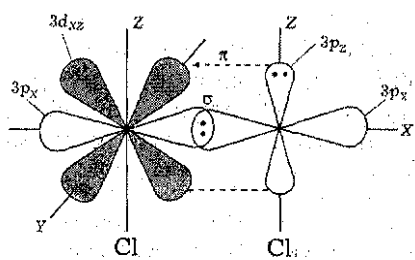


Рис. 6.67. Схема перекривання d - і p -орбіталей атомів хлору

Порівняно з атомом Флуору атом Хлору має більше число енергетичних рівнів і більший атомний радіус, тому зовнішні електрони слабкіше зв'язані з ядром. Це зумовлює відповідне зростання поляризованості молекули хлору та більшу її здатність до дисперсійної міжмолекулярної взаємодії у конденсованому стані. Як наслідок хлор порівняно з фтором має вищі температури плавлення і кипіння (див. табл. 6.18).

Хлор обмежено розчиняється у воді (за звичайних умов 2 об'єми хлору розчиняються в 1 об'ємі води). Такий слабкий насичений розчин хлору у воді називають *хлорною водою*.

Розчинність хлору у воді з ростом температури знижується:

Температура, °C	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Розчинність (об'ємів Cl_2 на 1 об'єм H_2O)	4,6	3,1	2,7	2,3	2,0	1,8	1,4	1,2	1,0

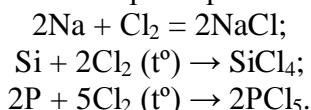
За температури, нижчої від $10 \text{ }^\circ\text{C}$, з насиченого хлором водного розчину випадають зеленкувато-жовті кристали складу $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Відомий також гідрат $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обидві ці сполуки є *клатратами*. Значно

краще неполярний молекулярний хлор розчиняється в неполярних розчинниках, наприклад за звичайних умов в 1 об'ємі CCl_4 розчиняється близько 50 об'ємів хлору.

Клатрати, або сполуки включення, утворюються вкоріненням молекул одного сорту в порожнини кристалічного каркаса, побудованого з молекул іншого сорту. Решітчасті клатрати існують тільки у кристалічному стані, молекулярні – також і в розчині. Між молекулами у клатраті найчастіше практично немає іншої взаємодії крім вандерваальсівської. Термодинамічна стійкість клатратів зумовлена підхожою геометрією розміщення молекул у порожнинах каркаса, внаслідок чого слабка міжмолекулярна взаємодія забезпечує вираш енергії у 20-50 кДж/моль у разі їх утворення (порівняно з енергією компонентів у вільному стані).

У природних сполуках містяться два стабільних нукліди хлору: ^{35}Cl (75,53 %) та ^{37}Cl (24,47 %). Крім цього, існують штучні радіоактивні ізотопи.

Хімічні властивості. Хлор – активний окисник, він безпосередньо взаємодіє з більшістю неметалів (крім благородних газів, вуглецю, азоту та кисню), а також з переважною більшістю металів, легко окиснює багато складних речовин. Наприклад, натрій миттєво згоряє у середовищі хлору, під час нагрівання окиснюються інші прості речовини:

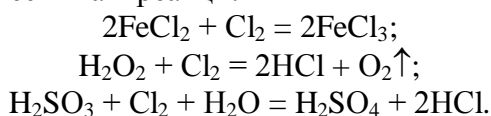


За температури понад 500 °С відносно хлору нестійкими є всі метали і сплави. За кімнатної температури сухий хлор не реагує із залізом, тому його зберігають і транспортують у сталевих балонах. Цю саму хімічну властивість хлору використовують для зняття олова з консервних банок: олово взаємодіє із сухим хлором, а залізо – ні. Аналогічну технологію використовують для вилучення алюмінію з металобрухту.

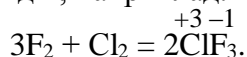
Хлор легко окиснює речовини в розчині. Його високу окиснювальну здатність можна схарактеризувати значенням стандартного електродного потенціалу:



Як приклади можна навести такі реакції:



Відновні властивості елементарний хлор виявляє лише під час взаємодії із фтором, і залежно від умов утворює різні фторопохідні, наприклад:

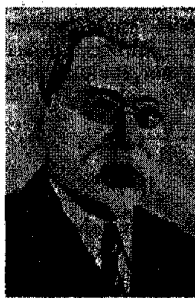


Крім цього, утворюються ClF , ClF_5 .

У водному розчині хлору відбувається оборотна реакція його самоокиснення-самовідновлення (диспропорціювання) з утворенням двох кислот – хлоридної (соляної) HCl та гіпохлоритної (хлорнуватистої) HOCl :



Ця реакція гідролізу хлору в 1897 р. була всебічно вивчена російським ученим О. О. Яковкіним, тому іноді в літературі її називають реакцією Яковкіна.



Олександр Олександрович Яковкін (1860-1936) – російський хімік, член-кореспондент АН СРСР. Основні дослідження пов'язані з розвитком вчення Д. І. Менделєєва про розчини та проблемами технічної хімії. Уперше детально, вивчив поведінку хлору у водних розчинах. Синтезував низку ціанідних сполук. Досліджував процес та запропонував спосіб зневоднення мірабіліту (1914). Розробив (1925) спосіб виробництва чистого оксиду алюмінію, який було покладено в основу виробництва і споруджено перший у колишньому СРСР глиноземний завод.

Кислоти HCl і HOCl можуть взаємодіяти між собою з утворенням хлору і води, тому ця реакція оборотна. Стан рівноваги встановлюється, коли прореагує близько 1/3 розчиненого хлору. З цієї причини концентрація хлорнуватистої кислоти в розчині досягає лише 0,03 моль/л,

тобто за кімнатної температури в насиченому водному розчині хлору близько 70 % хлору перебуває у вигляді Cl_2 , решта – взаємодіє за наведеною вище реакцією.

У разі додавання лугів за рахунок зв'язування протонів рівновага зміщується вправо, тому розчинення хлору в лужному середовищі практично повністю завершується утворенням продуктів нейтралізації кислот – хлоридів і гіпохлоритів:

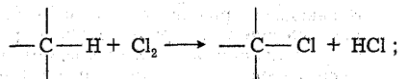


або в іонній формі:

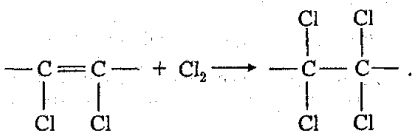
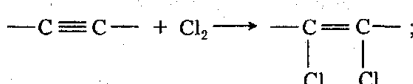
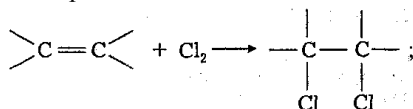


Пряме хлорування органічних речовин широко використовують для добування цінних напівпродуктів та продуктів органічного синтезу. Основні типи реакцій прямого хлорування:

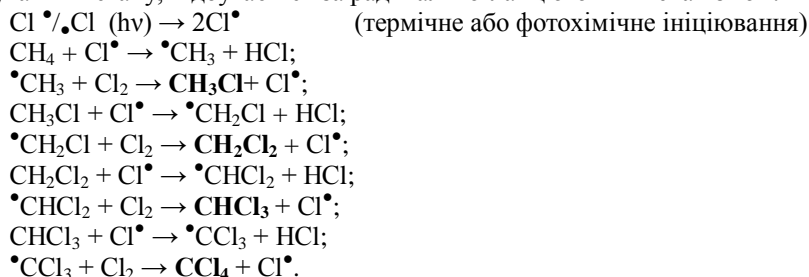
заміщення Гідрогену на Хлор:



приєднання Хлору за місцем кратних зв'язків:



Наприклад, хлорування метану, відбувається за радикально-ланцюговим механізмом:

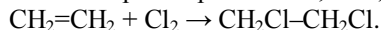


З наведених рівнянь видно, що внаслідок хлорування метану утворюється суміш чотирьох продуктів реакції – хлорметану, дихлорметану, трихлорметану (хлороформу) та тетрахлорметану (чотирихлористого вуглецю). Всі ці речовини мають важливе технічне значення. Зазвичай чотирихлористий вуглець у промисловості добувають за реакцією

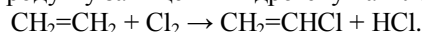


За наявності каталізаторів досить легко відбуваються реакції хлорування ароматичних вуглеводнів, внаслідок чого утворюються моно-, ди- або поліхлорпохідні.

Етиленові вуглеводні та їхні похідні (ненасичені спирти, ефіри, альдегіди, кетони, кислоти та ін.) легко приєднують хлор. Наприклад, такий поширений розчинник, як 1,2-дихлоретан добувають за схемою

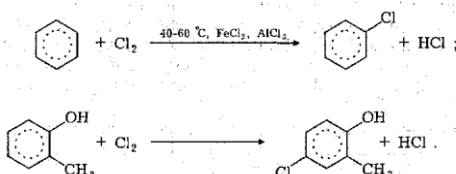


У разі парофазного хлорування етилену за підвищеної температури реакція відбувається за радикальним механізмом з утворенням продукту заміщення Гідрогену на Хлор:



Цей процес дістав промислове використання. Так добувають хлористий вініл (хлоретен) – мономер для виготовлення полівінілхлоридів.

Під час хлорування бензолу та його похідних залежно від умов утворюються різні моно- та поліхлорбензоли, наприклад:

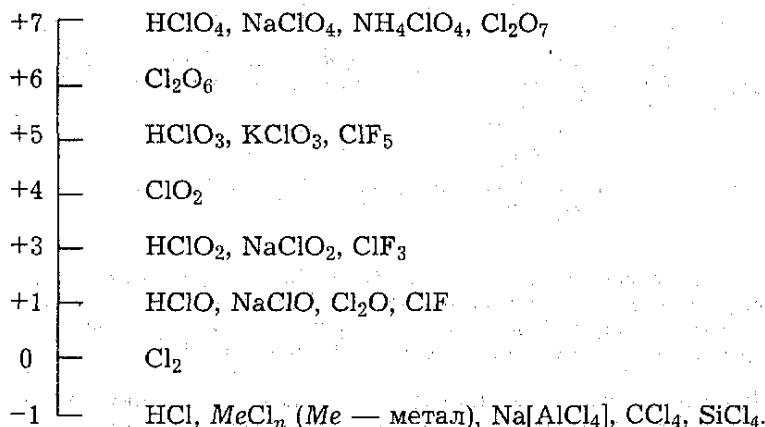


Здебільшого їх використовують як вихідні речовини для синтезу інших органічних сполук, найчастіше барвників.

Прямим хлоруванням каучуку за температури 80 °С отримують хлоркаучук, який є дуже цінним термопластом.

Отже, хлор здатний реагувати з більшістю органічних сполук, що широко використовують для добування корисних продуктів. Водночас така висока хімічна активність хлору вводить його в число дуже сильних отрут для тваринних і рослинних організмів.

Класифікація основних типів неорганічних сполук хлору за ступенями його окиснення подана наведеною нижче схемою:



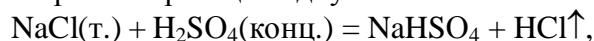
Сполуки

Гідроген хлорид (хлороводень). У промисловості чистий хлороводень добувають взаємодією простих речовин:

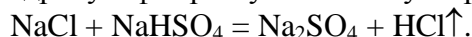


Ця реакція відбувається за схемою радикальних ланцюгових реакцій і потребує ініціювання. За звичайних умов її швидкість надзвичайно низька, але під час опромінення чи нагрівання, які ініціюють утворення вільних радикалів хлору $\cdot\text{Cl}$, реакція прискорюється до вибуху. Після початкового підпалювання суміш хлору з воднем продовжує горіти спокійним полум'ям з утворенням хлороводню. Максимальна температура полум'я досягає 2200 °С.

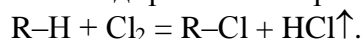
Хлороводень добувають також за реакцією натрій хлориду з концентрованою сульфатною кислотою. У разі слабого нагрівання реакція відбувається за схемою



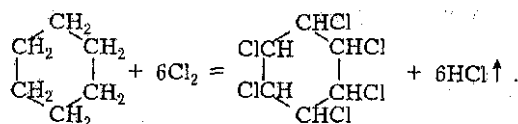
за високої температури натрій гідросульфат реагує з NaCl з утворенням середньої солі:



Велика кількість так званого "абгазного" хлороводню утворюється як побічний продукт хлорування органічних сполук на різних підприємствах органічного синтезу:



Наприклад, фотохімічна радикальна реакція хлорування циклогексану до гексахлорциклогексану (гексахлорану) відбувається за схемою



Хлороводень такого походження найчастіше використовують для добування технічної соляної кислоти. Водночас актуальною з промислового та екологічного погляду залишається проблема розробки ефективних методів його спрямованої утилізації.

Взаємодію NaCl з концентрованою H₂SO₄ використовують як основний спосіб добування хлороводню в лабораторних умовах.

За нормальних умов хлороводень – безбарвний газ з різким запахом ($t_{\text{пл}} = -114,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -85,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), важчий за повітря, легко скраплюється за високого тиску. Він димить внаслідок утворення з водяною парою дрібних крапель туману. Довжина зв'язку H–Cl у молекулі HCl дорівнює 127 пм, його енергія становить 431 кДж/моль. Різниця електронегативностей атомів H і Cl менша, ніж атомів H і F, тому полярність молекули HCl ($\mu = 0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) істотно нижча за полярність молекули HF ($\mu = 0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). З цієї причини для хлороводню на відміну від фтороводню значно менш властиве утворення водневих зв'язків, і його температура кипіння майже на 100 °C нижча за температуру кипіння фтороводню (19,5 °C). Порівняно з HF, який необмежено розчиняється у воді, HCl має велику, але обмежену розчинність (45,15 % за температури 0 °C або близько 450 об'ємів HCl в 1 об'ємі води за звичайних умов).

Розчинення хлороводню у воді супроводжується виділенням теплоти (теплота розчинення $\Delta H_{\text{розч}}$ HCl в 1 кг води становить $-26,23$ кДж/моль), тому його розчинність, закономірно знижується з підвищенням температури:

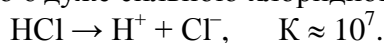
Температура, °C	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Розчинність, HCl/H ₂ O (за об'ємом)	507	474	459	442	426	412	386	362	339

У менш полярних порівняно з водою органічних розчинниках розчинність хлороводню HCl знижується: в діетиловому ефірі – у 3,5 раза, у бензолі – у 50 разів.

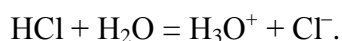
Хлороводень утворює з водою азеотропну суміш, яка кипить за нормального тиску і температури 108,6 °C і містить 20,22 % (мас.) HCl.

За температур, нижчих за 0 °C, з водних розчинів HCl виділено кристалогідрати HCl·H₂O, HCl·2H₂O і HCl·3H₂O з температурами плавлення відповідно -25 , -18 , і -15 °C. Кристалогідрат HCl·H₂O є хлоридом гідроксонію [H₃O]Cl. Існування комплексних катіонів H₃O⁺ у твердих гідратах доведено експериментально.

Водний розчин хлороводню є дуже сильною хлоридною (соляною) кислотою:



Її протолітична дисоціація відбувається під дією полярних молекул води, які виступають у цій реакції як основи:



Для добування чистої соляної кислоти газоподібний хлороводень, що утворюється під час горіння водню у хлорі, пропускають знизу вгору крізь дві абсорбційні (вбирні) колони, які зверху зрошуються водою (рис. 6.68). Заповнення колон насадкою та принцип протитечії забезпечують ефективне вбирання газоподібного HCl водою з утворенням соляної кислоти.

Концентрована соляна кислота за звичайних умов містить 37 % HCl, її густина становить 1,19 г/см³. Хімічний склад цієї кислоти близький до HCl·3,5H₂O. Приблизний вміст HCl у водному розчині у відсотках легко знайти, помноживши на 2 число дробових часток його густини. Наприклад, за густини 1,19 г/см³ відсотковий вміст HCl дорівнюватиме $1,19 \cdot 2 = 2,38$ %. І навпаки, знаючи відсотковий вміст HCl у соляній кислоті тієї чи іншої концентрації, можна приблизно оцінити її густину.

Приготуванням 1,184 н розчину HCl зручно створювати середовище з рН = 0 (за температури 25 °C).

Як сильна одноосновна кислота, соляна кислота енергійно взаємодіє з багатьма металами та їхніми оксидами з утворенням солей – хлоридів. У реакціях окиснення металів акцептором електронів є іон Гідрогену, тому в середовищі HCl легко розчиняються метали, розміщені в ряду стандартних електродних потенціалів до водню, тобто метали з від'ємними значеннями стандартних електродних потенціалів, наприклад:



Внаслідок високої агресивності соляної кислоти відносно конструкційних металів, наперед звичайних сталей, її транспортують і зберігають у скляних бутлях або у футерованих гумою сталевих місткостях.

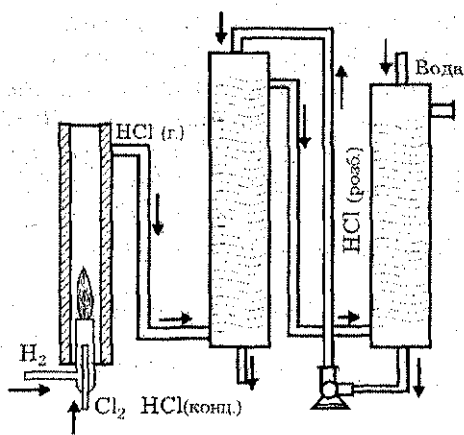


Рис. 6.68. Схема установки для синтезу концентрованої соляної кислоти

Більшість солей соляної кислоти добре розчиняється у воді. Важкорозчинними є хлориди AgCl , PbCl_2 , CuCl , TiCl_3 , Hg_2Cl_2 , AuCl .

На відміну від HF , соляна кислота окиснюється до вільного хлору такими сильними окисниками, як KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 тощо, але не окиснюється концентрованою сульфатною кислотою.

Хлориди. Хлориди металів добувають в основному, взаємодією простих речовин, за реакціями обміну та розчиненням металів у хлоридній кислоті. Хлориди неметалів найчастіше отримують безпосередньою взаємодією простих речовин.

Метали I–IV груп періодичної системи здатні досягати у своїх хлоридах вищого ступеня окиснення, який дорівнює номеру групи. У разі металів V–VIII груп такий стан окиснення, як правило, не досягається. Це пояснюють насамперед недостатньою окиснювальною здатністю хлору

та просторовими обмеженнями в разі приєднання великого числа атомів хлору. Атоми в галогенідах s-елементів, в яких реалізується найбільша різниця їхніх електронегативностей, сполучені іонним зв'язком. Вони утворюють міцні іонні кристали, що мають високі температури плавлення. Їх стійкість закономірно зростає в міру збільшення радіуса катіона та послаблення його поляризаційного впливу на аніон хлору, наприклад:

Хлорид	BeCl_2	MgCl_2	CaCl_2	SrCl_2	BaCl_2
Температура плавлення, °C	412	714	772	874	961
ΔG_{f298}^0 , кДж/моль	-449,7	-595,8	-749,9	-785,7	-796,3

У молекулах хлоридів елементів побічних підгруп, де катіони на останньому енергетичному рівні атомів не мають електронних конфігурацій благородних газів, які сильно екранують ядро, взаємна поляризація іонів зростає, а іонність зв'язків за рахунок цього зменшується.

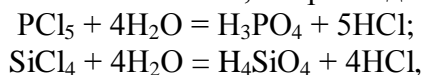
Зі збільшенням ступеня окиснення катіона іонність зв'язку в хлоридах зменшується, а частка ковалентного зв'язку зростає: Наприклад, вищі хлориди Плюмбуму і Титану – малополярні рідини з низькими температурами плавлення ($\text{PbCl}_4 - t_{\text{пл}} = 8,2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{TiCl}_4 - t_{\text{пл}} = 21,1 \text{ }^\circ\text{C}$), а нижчі мають солеподібний характер і високі температури плавлення ($\text{PbCl}_2 - t_{\text{пл}} = 495 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{TiCl}_2 - t_{\text{пл}} = 1035 \text{ }^\circ\text{C}$).

На відміну від хлоридів металів хлориди неметалів, які мають меншу різницю електронегативностей атомів, є переважно леткими ковалентними сполуками. Це свідчить про їх молекулярну будову в твердому, рідкому та газоподібному станах, а також про слабку міжмолекулярну взаємодію.

Подібно до оксидів хімічна природа хлоридів закономірно змінюється залежно від характеру зв'язку між атомами: іонні хлориди виявляють основні властивості, а ковалентні – кислотні. Проміжне становище посідають іонно-ковалентні сполуки, які є амфотерними. Наприклад:

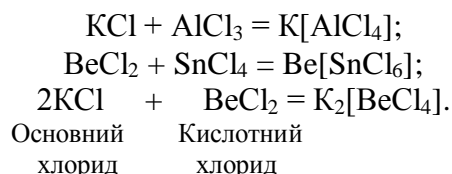
Хлорид	NaCl	MgCl_2	AlCl_3	SiCl_4	PCl_5
Температура плавлення, °C	800	714	193	-70	159(субл.)
Кислотно-основні властивості	Основний	Основний	Амфотерний	Кислотний	Кислотний

Іонні основні хлориди активних металів як солі сильних кислот та основ практично не гідролізують. Розчинні іонно-ковалентні амфотерні хлориди, зазнають часткового та оборотного гідролізу за катіоном, а кислотні ковалентні хлориди здатні повністю гідролізувати з утворенням хлоридної та відповідної оксигеновмісної кислоти, наприклад:



тому такі хлорпохідні є хлорангідрідами відповідних кислот. Наприклад, PCl_5 – хлорангідрід фосфатної кислоти.

Між хлорідами різних типів можлива кислотно-основна взаємодія за Льюїсом з утворенням аніонних комплексів:



Хлорнуватиста кислота, гіпохлорити. Хлор з киснем безпосередньо не взаємодіє. Це пояснюють низькою енергією зв'язку $\text{Cl}-\text{O}$, що виключає можливість застосування високих температур для реалізації цієї реакції, тому оксигеновмісні сполуки хлору добувають непрямими способами.

Як зазначалося вище, хлор оборотно диспропорціює у водному розчині з утворенням двох кислот – *гіпохлоритної* (хлорнуватистої) та хлоридної (соляної). З цих двох кислот перша є дуже слабкою (слабкіша, за карбонатну H_2CO_3), а друга – дуже сильною. Цю різку відмінність у силі кислот використовують для їх розділення. Якщо у воді збовтати порошок крейди CaCO_3 і після цього пропустити крізь неї Cl_2 , то соляна кислота, яка утвориться, реагуватиме з крейдою:-



а HClO накопичуватиметься в розчині.

Хлорнуватиста кислота HClO не виділена у вільному стані й існує тільки у розбавлених розчинах (максимальна її концентрація за температури 20°C становить лише $0,03$ моль/л). Її молекула має зігнуту будову, атом Гідрогену в ній сполучений з атомом Оксигену:

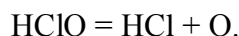


Вона належить до слабких кислот:



Для хлорнуватистої кислоти в розчинах властиві три різних типи перетворень.

1) **Під дією прямого сонячного світла** за наявності каталізаторів (наприклад, солей кобальту) або відновників, які здатні легко приєднувати кисень, ця кислота розкладається за реакцією



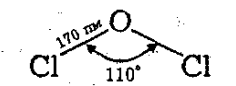
2) **За наявності водовідбирних речовин** (наприклад, CaCl_2) із хлорнуватистої кислоти можна одержати її ангідрид – хлор(I) оксид:



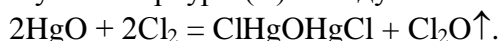
3) **Під час нагрівання** хлорнуватиста кислота диспропорціює за схемою



Ангідрид хлорнуватистої кислоти Cl_2O за звичайних умов – жовто-бурий газ із запахом хлору. Його молекула має зігнуту будову, що визначає її полярність ($\mu = 0,3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м):



Зручною реакцією добування ангідриду хлорнуватистої кислоти є хлорування при охолодженні свіжоосажденного сухого меркурій(II) оксиду:



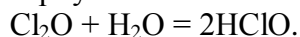
Хлор(I) оксид Cl_2O є дуже нестійкою речовиною, за кімнатної температури він поступово розкладається:



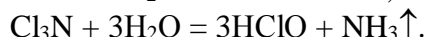
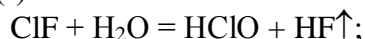
а під час слабого нагрівання розкладається з вибухом на прості речовини:



Хлор(I) оксид Cl_2O добре розчиняється у воді (в 1 об'ємі H_2O – 200 об'ємів Cl_2O) і лише частково реагує з нею з утворенням хлорноватистої кислоти:



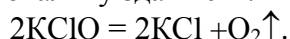
Інші бінарні сполуки хлору(I) з неметалами також мають кислотний характер:



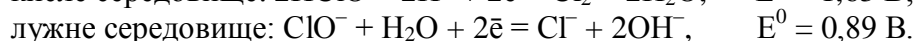
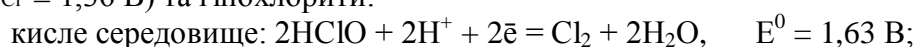
Солі хлорноватистої кислоти (*гіпохлорити*) зазвичай добувають за реакціями диспропорціювання хлору у відповідних холодних лужних розчинах. У разі прожарювання у твердому стані вони диспропорціують, що характерно для сполук з проміжними ступенями окиснення елементів:



а за наявності каталізаторів або відновників гіпохлорити розкладаються з виділенням активного кисню, що зумовлює їх високу окиснювальну здатність:



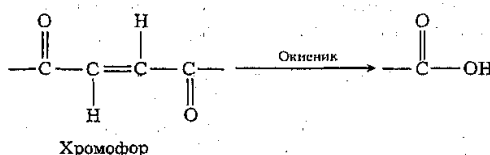
Хлорноватиста кислота та її солі є сильними окисниками. Порівняння стандартних електродних потенціалів підтверджує, що HClO є сильнішим окисником, ніж вільний хлор ($E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36 \text{ В}$) та гіпохлорити:



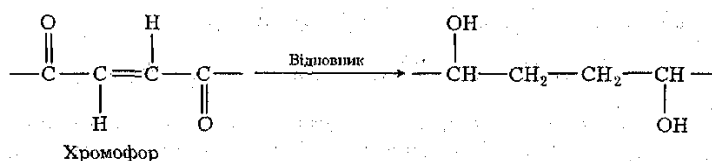
Більша окиснювальна здатність хлорноватистої кислоти (кисле середовище) зумовлена сильною поляризаційною дією протона на зв'язок $\text{O}-\text{Cl}$. Внаслідок цього зв'язок деформується, що робить HClO більш нестабільною сполукою порівняно з гіпохлоритами (лужне середовище). Утворенням хлорноватистої кислоти під час взаємодії хлору з водою пояснюють вибілювальні (окиснювальні) властивості хлору (сухий хлор не вибілює, але за наявності вологи відбувається швидке руйнування барвників хлорноватистою кислотою, що утворюється).

Вибілювання полягає у знебарвленні матеріалів внаслідок обробки їх окисниками чи відновниками.

Забарвлення органічних матеріалів найчастіше зумовлене наявністю в їхньому складі хромофорів – груп з подвійними ковалентними зв'язками. У разі окиснювального вибілювання ці подвійні зв'язки руйнуються, що спричинює зникнення забарвлення, наприклад:



Вибілювання з використанням відновників полягає в перетворенні подвійних зв'язків у хромофорах на прості зв'язки, наприклад:

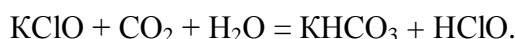


Рідкі побутові вибілювальні засоби найчастіше містять натрій гіпохлорит, а вибілювальні порошки – кальцій гіпохлорит. Дія обох цих реагентів полягає в окисненні барвників. Для відновного вибілювання використовують сірчистий газ або натрій сульфід.

Для практичних потреб використовують стійкіші, ніж хлорноватиста кислота, її солі. Наприклад, під час пропускання хлору крізь холодний розчин KOH утворюється суміш солей хлорноватистої та соляної кислот:

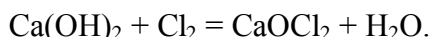


Висока окиснювальна активність цього розчину, який називають *жавелевою водою* і використовують переважно як вибілювальний реагент, зумовлена тим, що калій гіпохлорит легко розкладається вже під дією CO_2 повітря з утворенням дуже сильного окисника – хлорноватистої кислоти HClO :

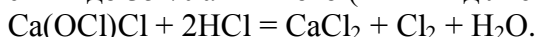


Аналогічний розчин, який містить натрій гіпохлорит, добувають пропусканням хлору крізь розчин NaOH. Обидва розчини можна одержати електролізом водних розчинів KCl чи NaCl без розділення діафрагмою катодного простору, де накопичується луг, і анодного, де утворюється хлор. Для запобігання відновлення гіпохлориту на катоді ($\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$) до розчину додають 0,1 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCl_2 або каніфольного мила, Вони утворюють на поверхні катода плівки, які перешкоджають електрохімічному розряджанню на ньому іонів ClO^- .

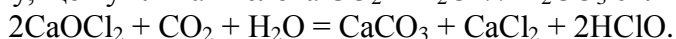
У разі обробки хлором сухого гашеного вапна утворюється так зване *білильне*, або *хлорне вапно*:



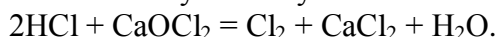
Головним його компонентом є кальцій хлорид-гіпохлорит CaOCl_2 – змішана сіль соляної та хлорнуватої кислот. Це – білий порошок з різким запахом, який має сильні окиснювальні властивості. Якісні торгові сорти хлорного вапна приблизно відповідають складу $3\text{Ca(OCl)Cl} \cdot \text{Ca(Cl)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і містять до 35 % активного (який виділяється під дією HCl) хлору:



У вологому повітрі ця сіль розкладається, вивільняючи хлорнувату кислоту (реакція обміну відбувається тому, що вугільна кислота $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ сильніша за хлорнувату):



Хлорне вапно окиснює навіть соляну кислоту:

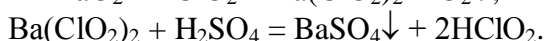
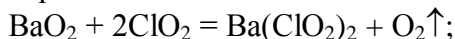


Реакція окиснення, наприклад йоду, відбувається з утворенням безбарвної йоднуватої кислоти:

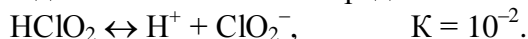


Якщо для окиснення використовувати йодиди, то візуально можна спостерігати виникнення на проміжній стадії молекулярного йоду та його поступове перетворення на безбарвний кінцевий продукт.

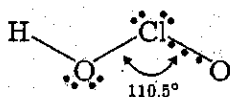
Хлориста кислота, хлорити. *Хлоритна (хлориста)* кислота HClO_2 у вільному стані не виділена, вона відома тільки в розбавлених розчинах, під час зберігання яких дуже швидко розкладається, її можна добути за реакціями



Хлориста кислота – це одноосновна кислота середньої сили:



Її молекула має зігнуту будову:



Величина валентного кута ($110,5^\circ$) свідчить про sp^3 -гібридизований стан орбіталей атома Хлору. Утворення σ -зв'язків супроводжується формуванням навколо кожного атома стійкої електронної конфігурації атомів відповідних благородних газів з усіх 20 валентних електронів атомів Гідрогену, Хлору та Оксигену. Додаткове π -зв'язування атома Хлору з кінцевим атомом Оксигену відбувається за донорно-акцепторним механізмом – зміщенням незв'язуючої пари електронів атома Оксигену на вільну 3d-орбіталь атома Хлору. Отже, в утворенні хімічних зв'язків у молекулі хлористої кислоти беруть участь дві гібридизовані p-орбіталі та одна d-орбіталь атома хлору.

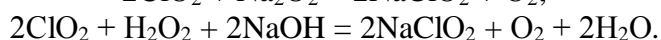
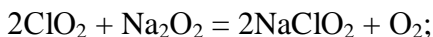
Ангідрид хлористої кислоти невідомий. Розкладається хлориста кислота досить складно:



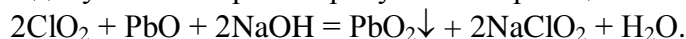
Солі хлористої кислоти (хлорити) значно стійкіші за саму кислоту. Вони утворюються під час пропускання хлор(IV) оксиду крізь розчини лугів, наприклад:



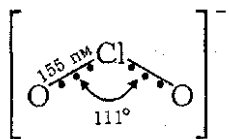
Практично найважливішим хлоритом є натрій хлорит NaClO_2 . Чисту сіль можна приготувати пропусканням ClO_2 крізь розчин натрій пероксиду або лужний розчин гідроген пероксиду:



Зручним методом добування натрій хлориту є також реакція

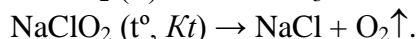
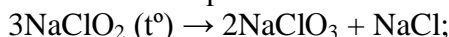


Будова аніона ClO_2^- відповідає трикутнику з валентним кутом 111° , що свідчить про sp^3 -гібридизацію орбіталей атома Хлору:

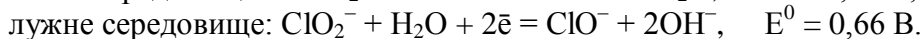
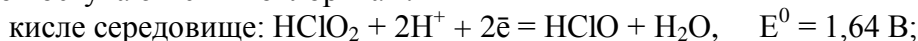


Укорочення довжини зв'язків O–Cl (155 пм) порівняно з довжиною одинарного ковалентного зв'язку Cl–O (170 пм в іоні ClO^-) вказує на додаткове π -зв'язування за участю вільної d-орбітали атома Хлору та неподільних пар електронів атомів Оксигену.

Під час нагрівання тверді хлорити диспропорціують, а за наявності каталізаторів або відновників розкладаються аналогічно гіпохлоритам:



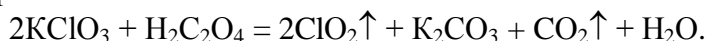
За величинами стандартних електродних потенціалів можна зробити висновок, що хлориста кислота HClO_2 за своєю окиснювальною активністю близька до хлорнуватої, а хлорити істотно поступаються гіпохлоритам:



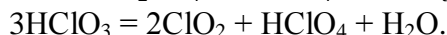
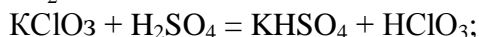
З цієї причини хлорити мають сильну окиснювальну здатність тільки в разі підкислення середовища.

Вони є сильними окисниками під час прожарювання, що зумовлено термічним розкладом речовин з утворенням активного кисню.

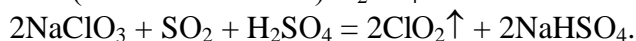
Хлор(IV) оксид. У лабораторних умовах хлор(IV) оксид ClO_2 добувають відновленням калій хлорату оксалатною (щавлевою) кислотою під час нагрівання зволоженої суміші вихідних речовин до температури 60°C :



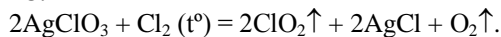
Хлор(IV) оксид можна отримати також у результаті обережного додавання концентрованої сульфатної кислоти до калій хлориту. Реакція відбувається з проміжною стадією виділення нестійкої хлорнуватої кислоти. Внаслідок її дегідратації під дією сульфатної кислоти замість невиділеного ангідриду хлорнуватої кислоти виділяється зеленкувато-жовтий газоподібний хлор(IV) оксид ClO_2 :



Технічне значення має екзотермічна реакція відновлення натрій хлорату сірчистим газом у середовищі концентрованої (близько 4 моль/л) H_2SO_4 :

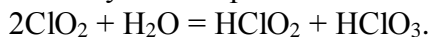


Зручним методом лабораторного добування оксиду хлору(IV) ClO_2 є взаємодія аргентум хлорату із сухим хлором за температури 90°C :



У разі охолодження газоподібної суміші продуктів реакції до температури, нижчої за 10°C , оксид ClO_2 переходить у рідкий стан і легко відокремлюється від інших газів.

За звичайних умов оксид хлору(IV) ClO_2 – отруйний зеленкувато-жовтий газ ($t_{\text{пл}} = -59,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 11^\circ\text{C}$) з різким запахом. Він добре розчиняється у воді (в 1 об'ємі – до 20 об'ємів ClO_2 за температури 4°C). Розбавлені розчини (до 8 г/л) у темряві стійкі, а на світлі повільно розкладаються. Під час розчинення у воді відбувається реакція

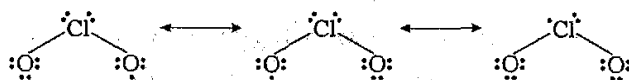


Отже, ClO_2 є ангідридом двох кислот.

Оксид хлору(IV) ClO_2 – ендотермічна сполука ($\Delta H_{f298}^0 = 105$ кДж/моль), тому вже під час слабкого нагрівання або контакту з відновниками розкладається з вибухом на прості речовини. У зв'язку з цим його не транспортують, а виробляють на місці споживання. Він є сильним окисником, що зумовлює його застосування для вибілювання тканин, целюлози та інших матеріалів.

Молекула ClO_2 має зігнуту будову з валентним кутом 118° , що свідчить про sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей атома Хлору, і з однаковими довжиною та енергією зв'язків. Трикутна будова молекули визначає її полярність ($\mu = 0,59 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Довжина зв'язку Cl–O становить 148 пм, що значно менше за довжину одинарного ковалентного зв'язку Cl–O у молекулі Cl_2O (170 пм) і наближається до довжини подвійного зв'язку (142 пм).

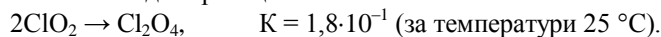
Згідно з методом валентних зв'язків розподіл 19 валентних елек-ї тронів атомів хлору і кисню в разі утворення а-зв'язків можна відобразити такими граничними структурами:



Оскільки довжини та енергії обох зв'язків Cl–O однакові, то реальну молекулу ClO_2 слід розглядати як проміжний стан наведених резонансних структур. Для пояснення відносно малої довжини зв'язків та їх високої енергії припустимо, що в молекулі відбувається додаткове π -зв'язування атомів Оксигену з атомами Хлору за рахунок донорно-акцепторної взаємодії двохелектронних орбіталей атомів Оксигену з вільними 3d-орбіталами атома Хлору з утворенням нелокалізованого трицентрового π -зв'язку:

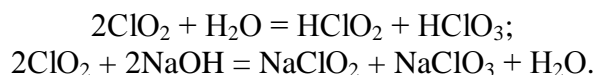


Наявність у молекулі ClO_2 непарного числа електронів визначає її парамагнетизм, а також можливість димеризації молекули. Так, якщо густина пари ClO_2 відповідає простій молекулі ClO_2 , то в розчині в CCl_4 відбувається часткова димеризація за схемою



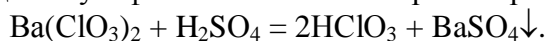
З цієї самої причини для ClO_2 властиві перетворення з приєднанням або відщепленням електрона. У цьому разі ступінь окиснення атома Хлору змінюється відповідно до +3 та +5. Найхарактернішою є електроакцепторна здатність ClO_2 .

Оксид хлору(IV) ClO_2 є сильним окисником з високою спорідненістю до електрона (321 кДж/моль). Одночасно обидва шляхи перетворення парамагнітного оксиду ClO_2 виявляються під час його диспропорціювання у водних та лужних розчинах (утворюються дві кислоти або дві солі):



Хлорнувата кислота, хлорати. Хлор(V) оксид Cl_2O_5 невідомий, але існують відповідна йому *хлоратна (хлорнувата)* кислота HClO_3 та її солі – *хлорати*. Кислоту HClO_3 у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 40 % (мас.). Розбавлений розчин HClO_3 стійкий, концентрована HClO_3 – нестійка і досить легко розкладається із сильним вибухом.

Хлорнувату кислоту добувають дією сульфатної кислоти на барій хлорат:

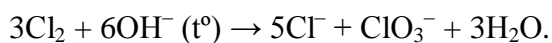


У водних розчинах HClO_3 – сильна одноосновна кислота:

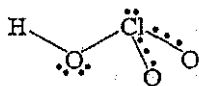


У водному розчині вона практично повністю дисоціює. Так, в 1 н розчині за температури 18°C уявний ступінь її дисоціації становить 79 %.

Загальний спосіб добування хлоратів – реакція диспропорціювання хлору в гарячих розчинах лугів:



За підвищеної температури гіпохлорити, які утворюються внаслідок диспропорціювання хлору в холодних лужних розчинах, розкладаються за реакцією самоокиснення-самовідновлення з утворенням хлоратів, наприклад:



Найбільше практичне значення має калій хлорат KClO_3 (*бертолетова сіль*), який добувають за реакцією



Оскільки KClO_3 у воді розчиняється менше, ніж KCl (відповідно 3 і 28 г у 100 г води за температури 0°C), його легко виділити з розчину під час охолодження.

Дешевшим способом добування хлоратів є електроліз розчинів хлоридів без розділення катодного та анодного просторів електролізера.

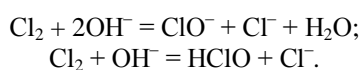
У промислових масштабах виробляють хлорати натрію, калію, магнію та кальцію. Натрій хлорат добувають практично тільки електрохімічним окисненням розчинів NaCl , калій хлорат (як малорозчинний у воді) – за реакцією обміну між KCl та NaClO_3 або $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$.

Під час електролізу концентрованого розчину NaCl без відокремлення продуктів електролізу натрій хлорат утворюється внаслідок хімічної взаємодії в розчині первинних продуктів електролізу, а також внаслідок їх електрохімічного окиснення.

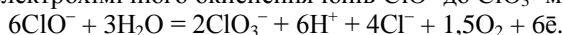
Первинні процеси на електродах:



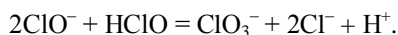
У разі змішування анодних та катодних продуктів утворюються гіпохлорити та хлорнуватиста кислота:



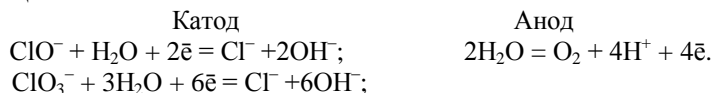
Процес подальшого електрохімічного окиснення іонів ClO^- до ClO_3^- можна подати рівнянням



Гіпохлорит та хлорнуватиста кислота взаємодіють між собою з утворенням хлорату також за реакцією



Побічними реакціями є:



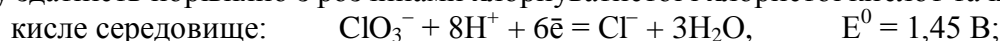
Щоб запобігти відновленню іонів ClO^- та ClO_3^- , використовують захист катода плівкою основних сполук хрому. Для цього у розчин електроліту додають 5–6 г/л натрій дихромату $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Катоди виготовляють із сталі, аноди – із графіту.

Аніон ClO_3^- має структуру трикутної піраміди з атомом Хлору у вершині. Атоми сполучені між собою ідентичними зв'язками, валентний кут між ними становить 106° , що відповідає sp^3 -гібридації валентних орбіталей атома Хлору. Мала довжина зв'язку порівняно з одинарним ковалентним зв'язком у молекулах HClO та Cl_2O (~170 пм) свідчить про значний внесок додаткового π -зв'язування між атомами за рахунок перекривання двохелектронних орбіталей атомів Оксигену з двома вільними d-орбіталями атома Хлору:

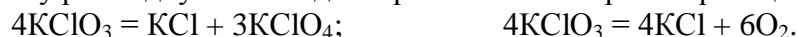


Розчини хлорнуватої кислоти мають сильні окиснювальні властивості. Під час контакту з ними папір, вата та інші подібні матеріали займаються.

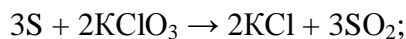
За властивостями HClO_3 нагадує нітратну кислоту, зокрема її суміш з HCl – сильний окисник типу царської горілки, хоча загалом розчини HClO_3 та її солей мають меншу окиснювальну здатність порівняно з розчинами хлорнуватистої і хлористої кислот та їхніх солей:

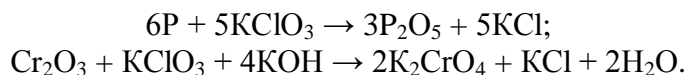


Під час нагрівання хлорати плавляться, а за температури близько 400°C починають розкладатися. У цьому разі відбуваються дві паралельні екзотермічні реакції:

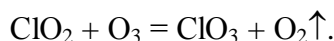


За відсутності каталізаторів хлорати перетворюються переважно за першим типом, а за їх наявності (наприклад, MnO_2) – за другим з утворенням активного кисню. З цієї причини хлорати під час прожарювання мають сильні окиснювальні властивості. З речовинами, які легко окиснюються (сірка, фосфор, цукор тощо), вони утворюють суміші, які легко вибухають (навіть від удару):

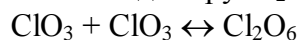




Хлор(VI) оксид. Хлор(VI) оксид ClO_3 утворюється внаслідок окиснення озonom хлор(IV) оксиду:



Молекула ClO_3 парамагнітна. Наявність непарного числа валентних електронів зумовлює її значну здатність до утворення діамагнітного димеру Cl_2O_6 . Стан рівноваги



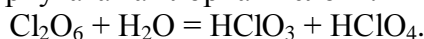
у паровій фазі зміщений уліво, а в конденсованому стані – практично цілком управо.

За звичайних умов хлор(VI) оксид – оліїста рідина темно-червоного кольору ($t_{пл} = 3,5 \text{ } ^\circ\text{C}$), яка повністю складається з молекул Cl_2O_6 . Він менш леткий і вибухонебезпечний, ніж інші оксиди хлору ($\Delta H_{298}^0 = 156 \text{ кДж/моль}$).

Вже за кімнатної температури цей оксид поступово розкладається:



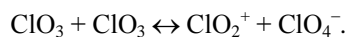
а за наявності органічних відновників – вибухає. З водою взаємодія відбувається дуже енергійно, внаслідок чого утворюються хлорнувата та хлорна кислоти:



Отже, Cl_2O_6 є змішаним ангідридом двох кислот. У лужних розчинах внаслідок перебігу процесу диспропорціювання утворюється суміш солей цих кислот:

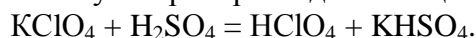


Відносно висока температура кристалізації Cl_2O_6 може свідчити про встановлення в рідкому оксиді рівноваги:



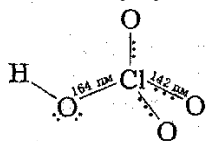
Вважають, що кристалічна ґратка твердого оксиду Cl_2O_6 побудована з іонів ClO_2^+ та ClO_4^- .

Хлорна кислота, перхлорати. Перхлоратна (хлорна) кислота $HClO_4$ відома у вільному стані. Її добувають за реакцією обміну з перхлоратів дією концентрованої сульфатної кислоти:

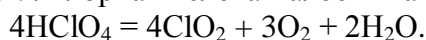


Перебіг реакції забезпечується безперервною відгонкою хлорної кислоти за зниженого тиску.

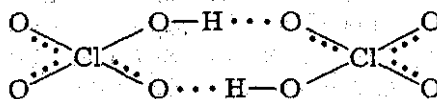
Молекула $HClO_4$ має тетраедричну будову з трьома атомами Оксигену в основі тетраедра та гідроксильною групою у вершині. Внаслідок додаткового π -зв'язування за рахунок вільних 3d-орбіталей атома Хлору та двоелектронних орбіталей атомів Оксигену скорочуються зв'язки між атомом Хлору та периферійними атомами Оксигену у молекулі $HClO_4$ до 142 пм порівняно з одинарним ковалентним зв'язком Cl–O (170 пм). Молекула хлорної кислоти має таку будову:



Чиста хлорна кислота $HClO_4$ – рухлива безбарвна рідина ($t_{пл} = -102 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 110 \text{ } ^\circ\text{C}$). Її водні розчини, дуже стійкі, а 100 % хлорна кислота малостійка і часто вибухає:

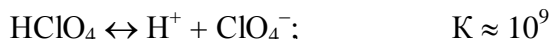


У рідкій $HClO_4$ молекули димеризовані за рахунок утворення водневих зв'язків:

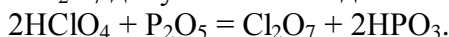


Під час охолодження водних розчинів хлорної кислоти випадають кристалогідрати, які містять від однієї ($t_{пл} = 49,9 \text{ } ^\circ\text{C}$) до трьох молекул води. Кристалогідрат $HClO_4 \cdot H_2O$ є ізоморфним амоній перхлорату NH_4ClO_4 , що дає підставу розглядати його як перхлорат гідроксонію $H_3O^+ClO_4^-$.

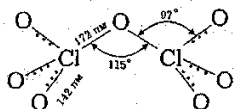
Хлорна кислота одноосновна, у водних розчинах є найсильнішою з усіх відомих оксигеновмісних кислот (приблизно в мільярд разів сильніша за HNO_3):



Ангідрид хлорної кислоти Cl_2O_7 добувають зневодненням хлорної кислоти оксидом P_2O_5 :



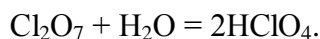
Структура молекули Cl_2O_7 відповідає двом тетраедрам, сполученим спільною вершиною через містковий атом Оксигену. Проте така формула не відображає того факту, що довжина кожного із зовнішніх зв'язків Cl–O становить 142 пм, що на 28 пм менше за довжину одинарного ковалентного зв'язку в молекулі Cl_2O (170 пм). Це свідчить про сильне додаткове π -зв'язування за рахунок участі вільних 3d-орбіталей атома Хлору в утворенні зв'язків з кінцевими атомами Оксигену:



За кімнатної температури оксид Cl_2O_7 – оліїста безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -90^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 83^\circ\text{C}$). Внаслідок високої ендотермічності ($\Delta H_f^0 = 262,8$ кДж/моль) Cl_2O_7 вибухає від удару чи нагрівання до температури понад 120°C :



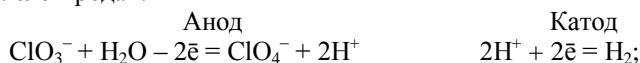
Сильні вибухи спричинює також його контакт з речовинами, які здатні окиснюватися. Водночас оксид Cl_2O_7 – найстабільніший з усіх оксидів хлору. Під час розчинення у воді він повільно утворює хлорну кислоту:



Солі хлорної кислоти – перхлорати – добувають хімічним та електрохімічним способами. Як зазначалось вище, калій перхлорат KClO_4 утворюється внаслідок термічного диспропорціонування KClO_3 за відсутності каталізаторів. Натрій перхлорат NaClO_4 у промислових масштабах добувають електрохімічним окисненням натрій хлорату. Інші перхлорати зазвичай добувають за реакціями обміну NaClO_4 з відповідними солями, нейтралізацією хлорної кислоти відповідними основами або взаємодією HClO_4 з карбонатами. Більшість перхлоратів добре розчиняється у воді. Малорозчинними є KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 .

Хлорат натрію NaClO_4 добувають електролізом розчину, який містить 500-700 г/л NaClO_3 , за температури $30-60^\circ\text{C}$.

Основні реакції на електродах:



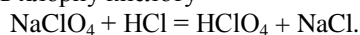
Побічні реакції:



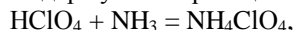
З метою запобігання відновленню хлорату на катоді до розчину додають 0,5% дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, який утворює захисні плівки.

Для виготовлення анодів використовують платину у вигляді тонкої фольги чи сітки або платинований титан. Катоди виготовляють з нікелю, нержавіючої сталі або графіту.

З натрій перхлорату добувають хлорну кислоту



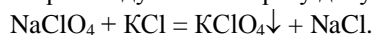
Амоній перхлорат в промисловості одержують за реакцією нейтралізації хлорної кислоти амоніаком:



або з натрій перхлорату:



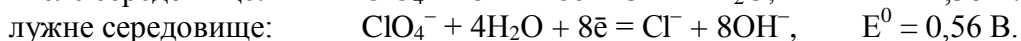
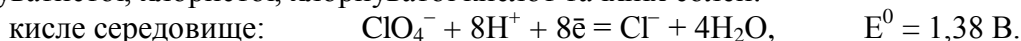
Калій перхлорат крім термічного розкладу калій хлорату добувають також за реакцією обміну:



Перебіг цієї реакції зумовлений значно меншою розчинністю KClO_4 порівняно з NaClO_4 .

Аніон ClO_4^- має тетраедричну будову з атомом хлору в центрі (довжина зв'язку Cl–O становить 145 пм).

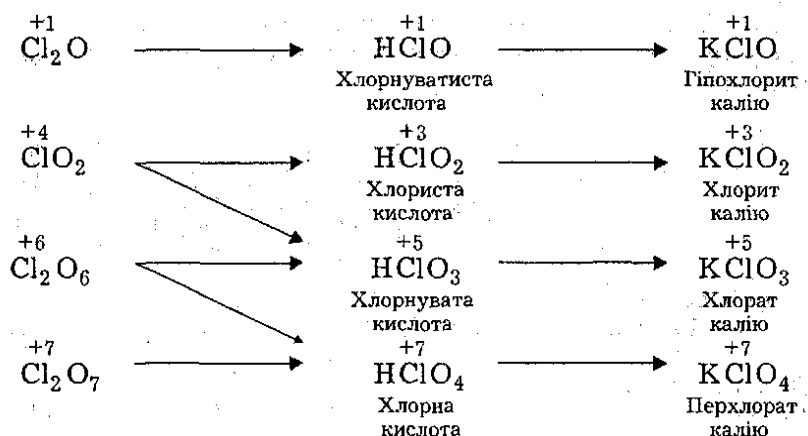
Окиснювальні властивості хлорної кислоти та її солей виражені меншою мірою, ніж хлорнуватистої, хлористої, хлорнуватої кислот та їхніх солей:



Водночас у разі нагрівання у твердому стані перхлорати поведуться як дуже сильні окисники і розкладаються з утворенням активного кисню. Так, калій перхлорат за температури 610 °С плавиться з одночасним розкладом за схемою



Порівняння властивостей оксигеновмісних сполук хлору. Співвідношення між різними формами оксигенових сполук хлору можна подати такою схемою:

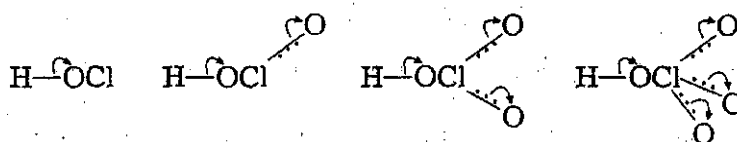


У ряду оксигеновмісних кислот хлору в міру збільшення числа атомів Оксигену, сполучених з кислотоутворювачем, закономірно зростає їхня сила і послаблюється окиснювальна здатність.

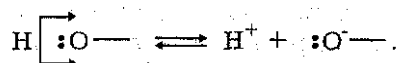
Зростання сили кислоти в напрямку від хлорнуватистої до хлорної:

Кислота	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
К	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1	$\sim 10^9$

зумовлене тим, що зі збільшенням числа більш електронегативних атомів Оксигену в кислотному залишку електронна хмара молекули все більше притягується до них і полярність зв'язку Н–О значно зростає:



Внаслідок зростання іонної частки зв'язку Н–О посилюється його здатність до гетеролітичної дисоціації під дією полярних молекул води:



Водночас у цьому самому напрямку зростає делокалізація негативного заряду утвореного аніона: якщо у ClO^- цей заряд зосереджений переважно на одному атомі Оксигену, то у ClO_4^- він рівномірно розподілений між чотирма атомами Оксигену, що сприяє стабілізації іона і зменшує енергію притягання до нього протона.

Послідовність зменшення окиснювальної здатності сполук хлору зумовлена особливостями хімічної будови відповідних оксоаніонів:

Енергія зв'язку Cl—O, кДж/моль	209	244	243,7	363,5
Довжина зв'язку Cl—O, пм	170	164	157	145

В аніонах центральний атом Хлору перебуває в стані sp^3 -гібридизації. В ряду $ClO^- - ClO_2^- - ClO_3^- - ClO_4^-$ стійкість аніонів зростає. Це пояснюють зростанням координаційної насиченості атома галогену: в міру зменшення числа неподілених електронних пар ступінь викривлення тетраедра зменшується, і в іона ClO_4^- , в якого неподілені пари електронів відсутні, досягається структура правильного тетраедра. Крім того, в такій самій послідовності зростає роль π -зв'язування. Про це свідчить закономірне зменшення довжини зв'язку Cl-O та зростання його міцності, що відповідає збільшенню кратності зв'язку від 1 в іона ClO^- до 1,5 в іона ClO_4^- .

Взагалі для атомів важких неперехідних елементів у тетраедричних структурах типу EO_4^{n-} характерне використання своїх d-орбіталей для утворення π -зв'язків, особливо з Оксигеном. Центральний атом утворює σ -зв'язки за рахунок своїх sp^3 -гібридизованих орбіталей. Додаткове π -зв'язування забезпечується донорно-акцепторною взаємодією вільних 3d-орбіталей з двоелектронними 2p-орбіталами атома Оксигену, тобто π -зв'язки мають координаційну природу. Вважають, що всі d-орбіталі здатні певною мірою перекриватися з p-орбіталами периферійних атомів, причому дві з них (dx^2 та dx^2-y^2) особливо придатні для такого перекривання (рис. 6,69).

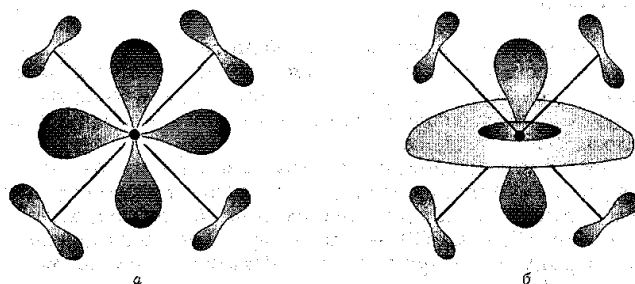
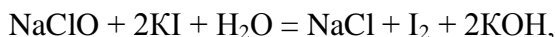


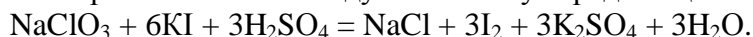
Рис. 6.69. Умовні схеми перекривання p-орбіталей атома кисню з $d_{x^2-y^2}$ (а) та d_{x^2} -орбітальною (б) центрального атома в тетраедричних молекулах

Відповідно до припущення про реалізацію p-d-зв'язку перебувають значення довжин зв'язків у іонах $SiO_4^{4-} - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} - ClO_4^-$ тетраедричної будови. За рахунок додаткового π -зв'язування усі вони коротші порівняно з довжинами простих одинарних зв'язків (наприклад, для ClO_4^- ця різниця становить 25 пм).

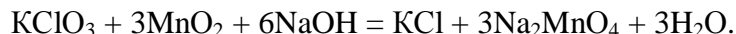
Зазначені структурні та енергетичні чинники зумовлюють підвищення стійкості аніонів у ряду $ClO^- - ClO_2^- - ClO_3^- - ClO_4^-$, що призводить до відповідного зменшення їхньої окиснювальної здатності. Так, гіпохлорити виявляють окиснювальну активність у будь-якому середовищі, наприклад:



а хлорати окиснюють інші речовини тільки в дуже кислому середовищі:



Сильне нагрівання активує процес окиснення, що зумовлено деформацією аніонів та їх руйнуванням, тому хлорати в розплавах виявляють окиснювальні властивості навіть у лужному середовищі:

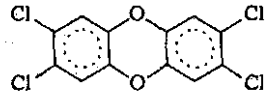


Окиснювальна здатність перхлоратів у водних розчинах практично не виявляється.

Застосування

За обсягами промислового виробництва (~40 млн тонн щорічно) хлор посідає приблизно дев'яте місце серед найважливіших хімічних речовин і поступається лише таким багатотоннажним продуктам, як сульфатна кислота, азот, кисень, аміак, фосфорна кислота, NaOH та деякі інші.

Хлор у величезних кількостях використовують для хлорування органічних речовин, у тім числі для виробництва 1,2-дихлоретану, хлороформу, різних типів барвників, хлорбензолу, хлоретену ($CH_2=CHCl$) – мономера для виготовлення полівінілхлориду, хлоркаучуків тощо. Важливе значення мають хлоровмісні фармацевтичні препарати, інсектициди (наприклад, гексахлороциклогексан, парадихлорбензол), стимулятори росту рослин, гербіциди (наприклад, 2,4,5-трихлорфеноксіцтова кислота та її ефіри) тощо. Водночас, поряд з корисними хлорорганічними речовинами існують похідні хлору, які належать до сильних отрут, наприклад *inprint* $ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$ (гірчична олія), *діоксин*



Хлор використовують для виробництва та очищення багатьох металів, наприклад титану, цирконію, гафнію, для добування соляної кислоти та хлоридів, вибілювальних засобів типу хлорного вапна, а також у процесах водоочищення та для дезінфекції.

Дуже широко застосовують соляну кислоту та хлориди. Так, хлориди натрію і калію є вихідними речовинами для добування гідроксидів, гіпохлоритів, хлоратів та перхлоратів цих металів. Хлорид алюмінію є катализатором алкілювання в органічному синтезі, хлорид аргентуму – матеріалом для виготовлення оптичних систем.

Хлорнуватиста кислота, гіпохлорити натрію, калію та кальцію, а також хлорити використовують для вибілювання тканин і паперу, для дезінфекції.

Хлорат калію (бертолетова сіль) як окисник входить до складу вибухових речовин, запально-вибухових сумішей для голівок сірників, лабораторного добування кисню тощо.

Галузі застосування перхлоратів амонію та калію зумовлені їх високою окиснювальною здатністю під час термічного розкладу. Їх використовують як окисники у ракетному паливі, а перхлорат натрію – у піротехнічних сумішах. Безводний перхлорат магнію $Mg(ClO_4)_2$ (технічна назва *ангідрон*) є ефективним осушником, який легко піддається регенерації.

§19. Бром, Йод, Астат

Загальна характеристика

На останньому енергетичному рівні атомів Брому, Йоду та Астату розміщено по сім валентних електронів, електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані ns^2np^5 , що визначає їх подібність до типових елементів. У міру зростання числа заповнених енергетичних рівнів у ряду $Br-I-At$ простежується послаблення неметалічних властивостей цих елементів, про що свідчить зменшення енергій іонізації атомів, енергій спорідненості до електрона та електронегативностей. У цьому ряду закономірно послаблюється їх окиснювальна і посилюється відновна здатність. Так, якщо бром є ще досить сильним окисником, то йод вже належить до числа так званих м'яких окисників.

Внаслідок меншої, ніж у типових р-елементів VII групи електронегативності та наявності вільних nd -орбіталей в атомах елементів підгрупи брому поряд зі ступенем окиснення -1 можливі ступені окиснення від $+1$ до $+7$, причому найхарактерніший ми є -1 і $+5$.

Як зазначалося вище, перехід від типових елементів Флуору та Хлору до елементів підгрупи Брому супроводжується появою повністю заповненого $3d$ -підрівня, що внаслідок сильного d -стиснення зумовлює значне стягування усієї електронної густини атома Брому до ядра. Це сприяє збереженню при переході від Хлору до Брому досить високих електронегативності та окиснювальної здатності. Саме тому закономірним є виявлення бромом та його сполуками вторинної періодичності. При цьому вважають, що $4d^{10}$ -електрони атома Йоду вже не мають такого значного впливу на властивості елемента та його сполук. З цих позицій можна пояснити той факт, що для атома Брому ступінь окиснення $+7$ не характерний, а для йоду сполуки з вищим ступенем окиснення більш стійкі й відомі давно.

Поширення в природі

Бром та Йод є досить поширеними на Землі елементами. За характером існування у природі обидва елементи подібні до Хлору, але утворення компактних покладів для них не властиве.

Основним джерелом елементів є броміди та йодиди. Так, подібно до Хлору Бром трапляється на Землі переважно у вигляді бромідів калію, натрію та магнію. Вони містяться у водах деяких солоних озер ($0,01-0,5\%$ Br), морській воді (близько $7 \cdot 10^{-3}\%$ Br), бурових водах нафтоносних районів ($0,01-0,1\%$ Br). Бром є постійним супутником Хлору. Наприклад, у сильвініті та карналіті міститься до 3% (мас.) Брому у вигляді твердих розчинів заміщення.

Йодиди також є у морській воді, але їх вміст дуже малий (близько $5 \cdot 10^{-6}\%$), що виключає можливість добування Йоду з цього природного джерела. Водночас існують морські водорості, які накопичують значну кількість Йоду. До них належить, наприклад, ламінарія (морська ка-

пуста), зола якої містить до 0,5 % Йоду. У вигляді солі KIO_3 Йод трапляється в покладах чилійської селітри $NaNO_3$. Найбільше промислове значення мають бурові води, які містять близько $3 \cdot 10^{-3}$ % Йоду.

Сполуки Йоду відіграють важливу роль у регулюванні обміну речовин у живих організмах. В організмах тварин він накопичується переважно у щитовидній залозі. Організм людини містить близько 35 мг Йоду, з яких ~15 мг перебуває у щитовидній залозі.

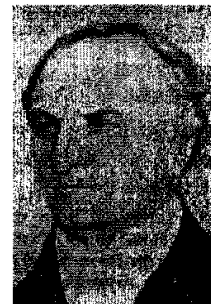
Історична довідка

Бром було відкрито у 1825 р. французьким хіміком А. Ж. Баларом, який досліджував відпрацьовані розчини після кристалізації із них солі з солоних джерел. За допомогою хлорування та ефірної екстракції він виділив невідому червоно-буру речовину.

Французький учений Б. Куртуа, намагаючись розробити технологію видобутку поташу із золи морських водоростей, випадково у 1811 р. відкрив Йод. Він виділявся у вигляді фіолетового диму під дією сульфатної кислоти на цю золу. Після проведення спеціальних досліджень Б. Куртуа вперше зробив висновок про відкриття нового елемента.

Антуан Жером Балар (1802-1876) – французький хімік, член Паризької академії наук, президент Французького хімічного товариства (1862). Виконав низку досліджень у галузі неорганічної хімії, зокрема відкрив новий елемент, який назвав муридом (пізніше комісія Паризької Академії наук під керівництвом Ж. Л. Гей-Люссака перейменувала його у бром), встановив склад жавелевої води та хлорного (білильного) вапна.

Бернар Куртуа (1777-1838) – французький хімік. Працював асистентом відомого хіміка Л. Ж. Тенара. У 1811 р. відкрив йод. Після смерті батька дістав у спадок завод з виробництва селітри. У 20-х роках XIX ст. припинив виробництво селітри і розпочав випуск йоду та його сполук. Проте цей захід Б. Куртуа виявився екологічно збитковим і він помер у злиднях.

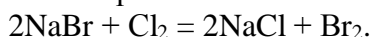


Астат – радіоактивний елемент, стабільних ізотопів не має. Його існування було передбачене Д. І. Менделєєвим. Нуклід елемента ^{211}At було отримано штучно у 1940 р. Упродовж 1943–1946 рр. ізотопи Астату були виявлені у складі природних радіоактивних рядів.

Прості речовини

Добування. Оскільки на Землі галогени трапляються практично тільки у вигляді галогенідів, то добування простих речовин цих елементів полягає в окисненні їхніх природних сполук.

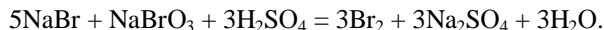
Бром добувають з морської води, води солоних озер, з відходів калійного виробництва та підземних бурових вод окисненням бромідів, які в них містяться, хлором з наступною відгонкою броду Br_2 струменем водяної пари та повітря:



Під час добування броду з морської або солоної озерної води її підкислюють сульфатною кислотою до $pH = 3,5$ та обробляють хлором. Бром, який виділяється, відганяють потоком повітря в розчин $NaOH$, $Ca(OH)_2$ або Na_2CO_3 , де він зв'язується, наприклад:

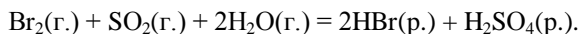


Для виділення броду отриманий розчин підкислюють, створюючи умови для перебігу окисно-відновної реакції:

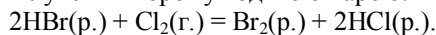


Технічний бром містить домішки хлору. Для вилучення останнього бром обробляють концентрованим розчином $CaBr_2$, який відновлює хлор до $CaCl_2$. У безводному стані бром отримують перегонкою його суміші з концентрованою H_2SO_4 .

Існують інші варіанти технологічних процесів добування броду з морської води. Так, після її обробки хлором та відгонки броду потоком повітря його змішують із сірчистим газом і водяною парою, внаслідок чого відбувається реакція

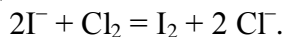


Отримані кислоти вимивають з пари у скруберах (адсорберах) водою, після чого вдруге обробляють суміш кислот хлором з подальшим вилученням броду водяною парою:

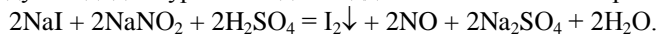


Максимальний вихід броду досягається, якщо pH не перевищує 3,5. Для отримання 1 т броду необхідно переробити близько 22000 т морської води.

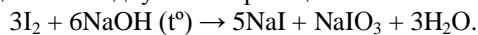
Йод добувають переважно з бурових вод, покладів селітри NaNO_3 або золи морських водоростей, окисненням йодидів хлором з подальшою адсорбцією йоду I_2 активованим вугіллям або видуванням повітрям чи екстракцією:



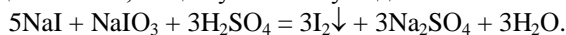
Для добування йоду з йодидів бурових вод їх піддають окисненню хлором або натрій нітритом:



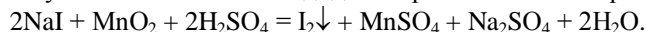
Йод, який виділяється, адсорбують активованим вугіллям. Для його вилучення адсорбат обробляють гарячим розчином NaOH , внаслідок чого відбувається реакція



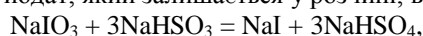
Утворений розчин підкислюють, за цих умов знову виділяється вільний йод:



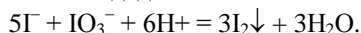
У разі добування йоду із золи морських водоростей її обробляють водою. Після випаровування розчину з нього осаджується більшість хлоридів та сульфатів, а йодиди, як більш розчинні солі, залишаються у розчині. З останнього йод вилучають окисненням йодидів хлором або MnO_2 за реакцією



Значну частину світового виробництва йоду одержують з покладів нітратів, наприклад чилійської селітри NaNO_3 . Ці поклади містять близько 0,2 % йодату натрію NaIO_3 . Спочатку з вихідної сировини викристалізують нітрат натрію, а йодат, який залишається у розчині, відновлюють натрій гідросульфітом:

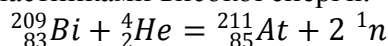


після чого йод виділяють з йодидів окисненням додатковою кількістю йодату:



Осад йоду відокремлюють фільтруванням та очищують перегонкою.

Для астату відомі тільки радіоактивні ізотопи з малим періодом існування. Наприклад, із природних ізотопів найстійкішим є нуклід ^{211}At з періодом напіврозпаду $T_{1/2} = 54$ с. З цієї причини у поверхневому шарі земної кори завтовшки 1,6 км міститься лише близько 70 мг астату. Його сліди виявлено також у продуктах радіоактивного розпаду урану та торію. Із штучних нуклідів астату найстабільнішим є ^{210}At ($T_{1/2} = 8,3$ год). Добувають аstat опромінюванням металічного бісмуту або торію α -частинками високої енергії:



Під час плавлення опроміненого бісмуту аstat випаровується, його збирають в охолоджені приймачі.

Фізичні властивості. За звичайних умов бром – темно-червона рідина, а його пара має жовто-бурий колір та різкий запах. Він обмежено розчиняється у воді (3,53 г у 100 г води за температури 20 °C) та краще – у багатьох органічних розчинниках (спирті, ефірі, бензолі тощо).

Йод за звичайних умов – фіолетово-чорна кристалічна речовина з ромбічною граткою, яка побудована з молекул I_2 , та металічним блиском. Під час нагрівання він легко сублімує з утворенням фіолетової пари, яка складається з молекул I_2 . Йод погано розчиняється у воді (0,028 г у 100 г води за температури 20 °C) і набагато краще – в органічних розчинниках, наприклад у спирті (20,5 г I_2 у 100 г спирту за температури 5 °C), ефірі (20,6 г у 100 г ефіру за температури 17 °C).

Нуклідний склад природних сполук бромру такий: ^{79}Br (50, 5%), ^{81}Br (49,5 %). Йод є моноізотопним елементом, на Землі трапляється тільки нуклід ^{127}I . Аstat стабільних ізотопів не має, тому на відміну від інших галогенів вивчений недостатньо.

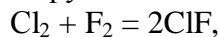
Хімічні властивості. Бром за хімічною активністю поступається хлору, але все таки є досить ефективним окисником. Під час взаємодії з металами та неметалами він утворює броміди. Бром безпосередньо не реагує лише з киснем, азотом, вуглецем та благородними газами. Окиснювальна здатність йоду менша, тому з багатьма елементами він безпосередньо не взаємодіє, а з деякими реагує тільки за підвищених температур.

Послаблення окиснювальної здатності в ряду галогенів можна проілюструвати їх реакціями з воднем. Взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом навіть у темряві та за дуже низької температури. Хлор з воднем реагує енергійно, але початок реакції необхідно ініціювати нагріванням чи опроміненням. Утворення бромоводню HBr з простих речовин бромру і водню відбувається досить повільно і лише під час нагрівання. Реакція ж йоду з воднем потребує підвищеної температури, за якої значна частина HI знову розкладається на вихідні речовини,

тобто взаємодія не йде до кінця, в системі встановлюється рівновага. Ці спостереження узгоджуються з послідовністю зміни вільної енергії Гіббса утворення сполук ΔG_{f298}^0 під час взаємодії галогенів з воднем:

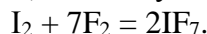
Галогеноводень	HF	HCl	HBr	HI
ΔG_{f298}^0 , кДж/моль	-273	-95	-53	1,8

Як уже зазначалося, кожний попередній галоген здатний окиснювати наступні галогени та їхні галогеніди. Так, у разі нагрівання сухого хлору зі фтором (за температури понад 270°C) утворюється газоподібний монофторид хлору:



з останнього під час нагрівання в надлишку фтору добувають ClF_3 , а з нього за температури 350 °C та тиску 25 МПа – ClF_5 .

Аналогічно реагує із фтором і бром, а йод I_2 утворює гептафторид йоду:



Хлор, у свою чергу, здатний окиснювати решту галогенів, наприклад:

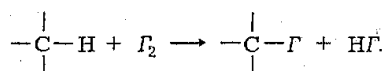


У разі розчинення бром та йоду у воді встановлюється рівновага гідролітичного диспропорціонування:



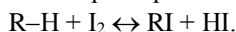
Порівняно з хлором стан рівноваги для бром та йоду сильніше зміщений вліво (константи рівноваги становлять: для хлору $K = 4 \cdot 10^{-4}$, для бром $K = 7,2 \cdot 10^{-9}$, для йоду $K = 2,0 \cdot 10^{-13}$). Зміщення стану рівноваги у бік утворення вихідної речовини в ряду $\text{Cl}_2\text{--Br}_2\text{--I}_2$ пояснюється тим, що в цьому ряду значно зростає відновна здатність галогенід-іонів, внаслідок чого полегшується їх окиснення другим продуктом диспропорціонування (НОГ) з утворенням вихідного галогену (I_2) та води.

Бром і йод здатні окиснювати органічні речовини з утворенням їхніх галогенопохідних. Наприклад, галогеналкани добувають переважно за схемою

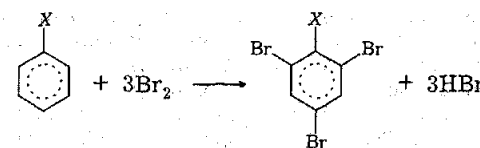


Активність галогенів у таких реакціях заміщення Гідрогену зменшується у послідовності: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

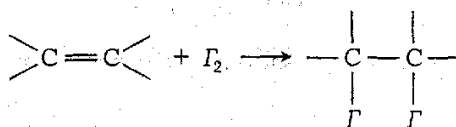
Реакції за участю йоду мають оборотний характер:



Досить легко відбуваються реакції хлору та бром з ароматичними сполуками. Наприклад, під час бромовання аніліну або фенолу бромною водою з розчинів швидко виділяються 2,4,6-трибромпохідні: (де X – $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), тому взаємодія з бромною водою є чутливою реакцією на фенол.



Приєднання галогенів за місцем подвійних зв'язків



також підлягає загальній закономірності зменшення реакційної активності від хлору до йоду. В цій самій послідовності зменшується енергія зв'язку Карбон-Галоген, яка становить: 292,9 кДж/моль для C--Cl , 238,5 кДж/моль для C--Br і 179,9 кДж/моль для C--I . Оскільки реакція приєднання бром або йоду за місцем подвійного зв'язку відбувається кількісно, її використовують для визначення числа подвійних зв'язків у ненасичених сполуках або вмісту ненасичених сполук у сумішах з насиченими (бромне або йодне число).

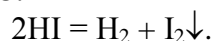
Класифікація основних типів неорганічних сполук бром, йоду та астату за ступенями їх окиснення подана наведеною нижче схемою:

+7	HBrO ₄ , H ₅ IO ₆ , NaIO ₄ , Ag ₅ IO ₆ , IF ₇
+5	HBrO ₃ , HIO ₃ , NaBrO ₃ , NaIO ₃ , I ₂ O ₅ , IF ₅
+3	ClF ₃ , BrF ₃ , ICl ₃
+1	HOBr, HOI, KOBr, KOI, Br ₂ O, BrF, ICl
0	Br ₂ , I ₂ , At
-1	HBr, HI, NaBr, R-Br, R-I

Сполуки

Гідроген галогеніди (галогеноводні). Деякі властивості HBr та HI порівняно з HCl та HF наведено в табл. 6.19.

У ряду HF–HCl–HBr–HI в міру зростання радіусів атомів галогенів закономірно збільшується довжина зв'язку і зменшується його енергія. Послаблення зв'язку H–Г у наведеному ряду зумовлене зменшенням ступеня перекривання електронних орбіталей атомів Гідрогену та галогену, причому сама ділянка перекривання розміщується на більшій відстані від ядра атома галогену і сильніше екранується більшим числом проміжних енергетичних рівнів. З цієї причини термічна стійкість галогеноводнів знижується. Так, якщо фтороводень розкладається лише за дуже високих температур (близько 3500 °C), то йодоводень значною мірою розкладається вже за температури 300 °C:



Таблиця 6.19. Порівняння властивостей галогеноводнів

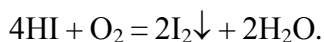
Властивість	HF	HCl	HBr	HI
Довжина зв'язку H–Г, пм	92	128	141	160
Енергія зв'язку, кДж/моль	565	431	364	297
Станд. ентальпія утворення, ΔH_{f298}^0 , кДж/моль	–270,9	–92,8	–34	26,6
Електричний момент диполя μ , Кл·м	$0,640 \cdot 10^{-29}$	$0,347 \cdot 10^{-29}$	$0,263 \cdot 10^{-29}$	$0,127 \cdot 10^{-29}$
Температура плавлення, °C	–83,4	–114,2	–86,9	–50,8 ;
Температура: кипіння, °C	19,5	–85,1	–66,8	–35,8
Розчинність, НГ/Н ₂ O (за об'ємом)	∞ (за 0 °C)	500 (за 0 °C)	600 (за 0 °C)	425 (за 10 °C)
Вміст НГ в азеотропній суміші, %	20	24	48	57

Молекули НГ полярні. В ряду HF–HCl–HBr–HI електричний момент диполя закономірно зменшується, що зумовлено зменшенням різниці електронегативностей атомів Гідрогену та галогену. Зменшення ефективних зарядів на атомах свідчить про зростання ступеня ковалентності зв'язку. Одночасно внаслідок збільшення розмірів атомів та довжин зв'язку у такій самій послідовності зростає здатність молекул галогеноводнів до поляризації. Це зумовлює підвищення в ряду HCl–HBr–HI температур плавлення і кипіння галогеноводнів, тоді як HF не підлягає цій залежності. Як зазначалося вище, його відносно високі температури плавлення та кипіння зумовлені міцною асоціацією молекул (навіть у паровій фазі під час кипіння) за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків.

Водні розчини галогеноводнів – сильні кислоти, сила яких зростає в ряду HF–HCl–HBr–HI. Це визначається передусім послабленням міцності хімічного зв'язку в їхніх молекулах та посиленням здатності до поляризації. На відміну від фторидної (фтороводневої) кислоти, хлоридна, бромідна та йодидна кислоти є дуже сильними неорганічними кислотами, які повністю дисоціюють на іони у водних розчинах.

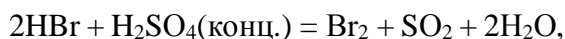
В окисно-відновних реакціях кислоти HГ можуть бути як окисниками, так і відновниками. Перша їх властивість зумовлена наявністю іонів Гідрогену H⁺, які можуть приймати електрони від металів, розміщених у ряду електрохімічних потенціалів до водню (E⁰_{Me⁰/Me⁺} < 0), друга – іонів галогену, які мають найнижчий із можливих для них ступенів окиснення (-1).

Відновна здатність галогеноводнів закономірно зростає в ряду HF–HCl–HBr–HI. Так, відновна здатність HF настільки мала, що не виявляється у звичайних хімічних реакціях. Хлорид-іони вже можна окиснити з використанням не тільки електрохімічних процесів, а й сильних окисників типу MnO₂, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ тощо. Найбільшу відновну активність має йодоводень. У водному розчині він повільно окиснюється молекулярним киснем вже за звичайної температури (під дією світла реакція сильно прискорюється), тому його розчин поступово буріє від йоду, який виділяється;

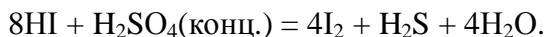


Бромідна (бромоводнева) кислота взаємодіє з киснем значно повільніше, а хлоридна (хлороводнева) – не окиснюється молекулярним киснем.

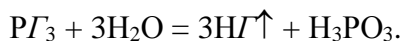
Аналогічні залежності спостерігаються також у відношенні галогеноводнів до концентрованої сульфатної кислоти. Так, HF і HCl з нею не взаємодіють, тому їх добувають дією H₂SO₄ на відповідні солі. Бромоводень відновлює концентровану H₂SO₄ під час нагрівання до SO₂:



а йодоводень, який є сильнішим відновником, відновлює сульфур(VI) до вільної сірки і навіть до H₂S:

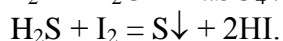
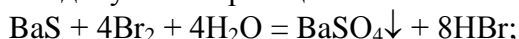


Внаслідок перебігу цих реакцій HBr та HI не можна добути взаємодією їхніх солей з концентрованою H₂SO₄; для цього використовують гідролітичний розклад броміду та йодиду фосфору, наприклад:



Щоб спеціально не синтезувати PΓ₃, можна поступово додавати Br₂ до залитого водою червоного фосфору або доливати суспензію останнього до змоченого водою йоду.

Розчини HBr та HI зручно добувати за реакціями



За останньою реакцією можна отримати розчин йодоводневої кислоти, який містить до 50 % HI.

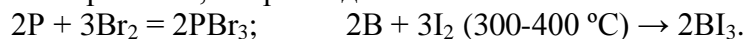
Галогеніди. Броміди та йодиди металів подібні до хлоридів. У міру зростання іонного радіуса галогену та підвищення його здатності до поляризації зменшується іонність і збільшується ковалентність зв'язку. З цих причин у ряду фторид – хлорид – бромід – йодид знижуються температури плавлення та кипіння солей, наприклад:

Галогенід калію	KF	KCl	KBr	KI
ΔG ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-537,7	-408,6	-380,1	-322,1
Температура плавлення, °C	858	770	730	686
Температура кипіння, °C	1513	1407	1380	1324

Подібно до фторидів і хлоридів броміди та йодиди можуть мати іонний, іонно-ковалентний та ковалентний зв'язки. Переважно іонними є відповідні сполуки лужних та лужно-земельних металів. Якщо метал утворює кілька галогенідів, то в міру збільшення ступеня його окиснення ковалентний характер зв'язку зростає, наприклад у рядах TiCl₃ – TiCl₄, VCl₂ – VCl₃ – VCl₄ – VCl₅.

Більшість бромідів та йодидів металів добре розчиняється у воді, малорозчинними є сполуки купрум(I), аргентуму, плюмбуму, меркурію. Розчинність у воді іонних галогенідів зазвичай зростає у послідовності фторид < хлорид < бромід < йодид. Такий порядок спостерігається у галогенідів лужних та лужноземельних металів, а також у лантанодів, що пояснюють зменшенням у цій самій послідовності енергії кристалічних ґраток солей.

З неметалами галогени утворюють сполуки з ковалентним зв'язком. Найчастіше їх добувають взаємодією простих речовин, наприклад:



До ковалентних належать також міжгалогідні сполуки. Це газоподібні, рідкі або леткі тверді, речовини:

Сполука	ClF	ClF ₃	BrF	BrF ₃	BrF ₅	IF ₅	IF ₇	BrCl	ICl	ICl ₃	IBr
t _{пл} , °C	-156	-83	-33	9	-61	10	6 (0,2 МПа)	-54	27	101 (1,7 МПа)	42
t _{кип} , °C	-100	12	20	126	41	100	5	5 (розкл.)	97 (розкл.)	64 (розкл.)	119 (розкл.)

Молекули моногалогенідів лінійні, полярні, σ-зв'язок між їхніми атомами є двоцентровим двоелектронним. Структура молекул трифторидів – тригональна біпіраміда, в якій два кути в основі зайняті неподіленими електронними парами атома галогену (рис. 6.70, а). Молекули пентафторидів мають форму тетрагональної біпіраміди, одну з вершин якої займає неподілена пара електронів атома галогену (див. рис. 6.70, б), а молекула IF₇ має форму пентагональної біпіраміди (див. рис. 6.70, в).

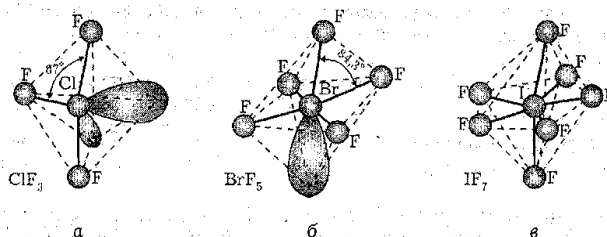
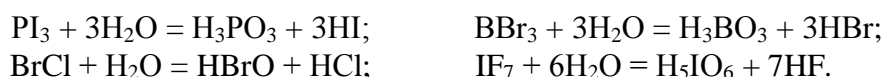


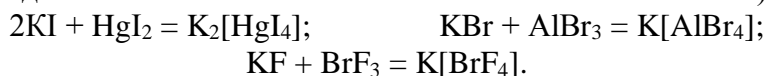
Рис. 6.70. Структури молекул ClF₃ (а), BrF₅ (б) і IF₇ (в)

Міжгалогідні сполуки є дуже реакційноздатними, мають сильні окиснювальні властивості.

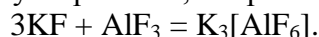
За своєю хімічною природою іонні галогеніди є основними, іонно-ковалентні – амфотерними, ковалентні – кислотними сполуками. Оскільки хлориди, броміди та йодиди лужних і лужноземельних металів – солі сильних кислот та основ, то у водному розчині вони не піддаються гідролізу. Іонно-ковалентні галогеніди, наприклад AlCl₃, CrCl₃, AlBr₃, гідролізують за катіоном слабкої основи. Ковалентні галогеніди у воді гідролізують повністю з утворенням галогеноводневої та відповідної іншої кислоти, тобто вони є галогенангідрідами кислот, наприклад:



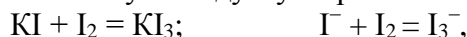
Внаслідок взаємодії між галогенідами різної хімічної природи утворюються комплексні сполуки (галогеніди здатні виявляти властивості основ і кислот за Льюїсом), наприклад:



У зв'язку з більшими розмірами іонів зазначені реакції для бромідів та особливо для йодидів властиві меншою мірою, ніж для фторидів і хлоридів. Крім того, в них не досягаються вищі координаційні числа комплексоутворювачів, наприклад, для порівняння:

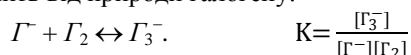


Іони I⁻ здатні приєднувати молекули йоду з утворенням полійодидів:



завдяки чому елементарний йод добре розчиняється у розчинах йодидів. Саме утворенням розчинних полійодидів пояснюють той експериментальний факт, що I₂, який виділяється в разі часткового окиснення HI або йодидів, не випадає в осад, а залишається у розчині.

Аналогічно полійодид-іонам можуть утворюватись іони Br₃⁻ і Cl₃⁻, а також іони I₃⁻, які побудовані різними галогенами (за винятком фтору), наприклад ICl₂⁻, IBr₂⁻, BrCl₂⁻. Рівновага процесу утворення полігалогенід-іонів залежить від природи галогену:



У ряду Cl – Br – I стійкість іонів Γ_3^- стрімко зростає, константа рівноваги відповідно становить: для хлору 0,2, для броду 17, для йоду 140. Результатом існування цих рівноваг є вища розчинність вільних галогенів у розчинах галогенідів порівняно з чистою водою.

Іони Γ_3^- мають лінійну структуру. Згідно з методом молекулярних орбіталей, вони утворюються за рахунок виникнення трицентрових молекулярних орбіталей внаслідок комбінації трьох атомних р-орбіталей (рис. 6.71).

Одна з молекулярних орбіталей – трицентрова зв'язувальна ($\Psi_{MO} = \Psi_{ЦА} + \Psi_{ГР}$), друга – двоцентрова незв'язувальна ($\Psi_{MO} = \Psi_{ГР}$), третя – трицентрова розпушувальна ($\Psi_{MO} = \Psi_{ЦА} - \Psi_{ГР}$). Чотири електрони зв'язку займають зв'язувальну та незв'язувальну молекулярні орбіталі, а розпушувальна молекулярна орбіталь залишається вакантною. Цим забезпечується стійкість трицентрового чотириелектронного зв'язку:

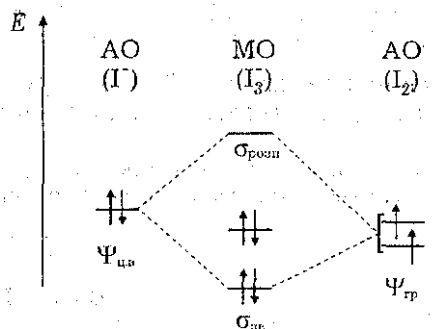
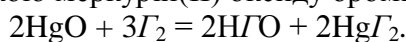


Рис. 6.71. Діаграма молекулярних орбіталей для трицентрової чотириелектронної взаємодії

Гіпобромітна та гіпойодитна кислоти. *Гіпобромітна (бромнуватиста) HBrO та гіпойодитна (йоднуватиста) HIO* кислоти утворюються під час диспропорціювання галогенів у воді. У вільному стані вони не виділені, існують тільки у розбавлених розчинах. Як і хлорнуватисту кислоту, їх добувають обробкою меркурій(II) оксиду бромною або йодною водою:



Солі цих кислот (*гіпоброміти та гіпойодити*) стійкіші, їх одержують за реакцією диспропорціювання броду та йоду в охолоджених лужних розчинах:



Найпоширенішими є гіпоброміти калію та натрію, які виділені у твердому стані у вигляді кристалогідратів: $\text{KBrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBrO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

HIO – слабкі одноосновні кислоти, їх сила зменшується в такій послідовності:

Кислота	HClO	HBrO	HIO
K	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$

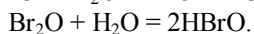
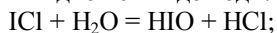
Це пояснюють зростанням у цьому напрямку радіуса атома галогену, відповідним зменшенням його електронегативності, внаслідок чого знижується полярність і зростає міцність зв'язку Н–О. Дуже слабка йоднуватиста кислота виявляє властивості амфотерного гідроксиду, причому константа дисоціації HIO за кислотним типом навіть дещо менша, ніж за основним:

$$K = 3 \cdot 10^{-10} \quad K = 1 \cdot 10^{-11}$$

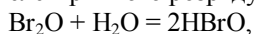


Існування катіона I^+ можна розглядати, як здатність йоду виявляти деякі властивості, характерні для металів.

Бінарні сполуки Броду(I) та Йоду(I) – малополярні речовини кислотного характеру, про що свідчить їх відношення до води:



Оксид Br_2O ($t_{\text{пл}} = -17^\circ\text{C}$, з розкладом) – червоно-коричнева рідина, дуже нестійка. Він є одним із продуктів термічного розкладу брод(IV) оксиду BrO_2 , який, у свою чергу, утворюється під дією тліючого електричного розряду на сильно охолоджену суміш O_2 з парою Br_2 . Оксид Br_2O взаємодіє з водою:



тобто є ангідридом бромнуватистої кислоти. Для HIO ангідрид невідомий.

Кислоти HIO є сильними окисниками. У ряду HClO–HBrO–HIO окиснювальна здатність зменшується, що зумовлено зниженням електронегативності атомів кислотоутворювача. В цій самій послідовності також закономірно зменшуються стандартні електродні потенціали реакцій

Кислота	HClO	HBrO	HIO
$E^0, \text{В}$	1,63	1,59	1,45

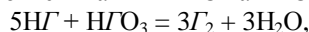
Така сама закономірність спостерігається і для солей, які є набагато слабкішими окисниками:

Аніон	ClO^-	BrO^-	IO^-
$E^0, \text{В}$	0,89	0,76	0,49

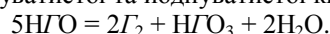
Для HBrO та HIO , подібно до HClO , характерні реакції диспропорціонування за схемою
 $3\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$.

Ця реакція відбувається повільно з хлорноватистою кислотою HClO , а з бромноватистою і йодноватистою кислотами її швидкість сильно зростає.

У разі бромноватистої й особливо йодноватистої кислот на зазначений основний процес сильно впливає окисно-відновна взаємодія HCl з окисниками – HClO та HClO_3 :



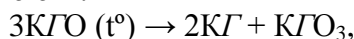
тому загальне рівняння розкладу бромноватистої та йодноватистої кислот має вигляд



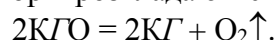
Аналогічно HClO кислоти HBrO і HIO під час опромінення світлом розкладаються в розчині за схемою



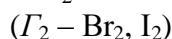
Гіпоброміти та гіпйодити за своїми властивостями подібні до гіпохлоритів. Під час нагрівання вони легко диспропорціонують:



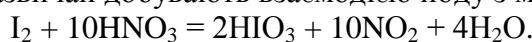
а за освітлення або наявності каталізаторів розкладаються з виділенням активного кисню:



Броматна та йодатна кислоти. Броматну (бромнувату) HBrO_3 та йодатну (йоднувату) HIO_3 кислоти одержують дією сильних окисників на відповідні галогени:

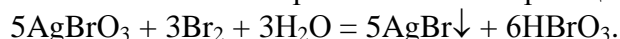


Йоднувату кислоту зазвичай добувають взаємодією йоду з міцною нітратною кислотою:



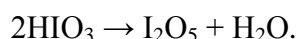
Під час концентрування добутого розчину та його охолодження виділяються безбарвні кристали HIO_3 з температурою плавлення 110°C .

Розчини бромнуватої кислоти можна отримати також за реакцією

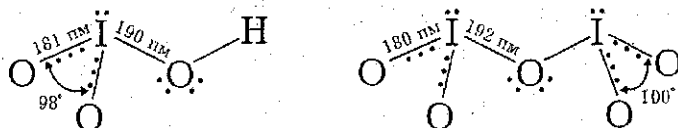


Кислоту HBrO_3 у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 50 % (мас.), HIO_3 – існує у вільному стані. Отже, в послідовності HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 стійкість кислот зростає.

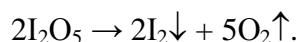
Йоднувата кислота внаслідок тривалого нагрівання (120°C) розкладається з утворенням ангідриду:



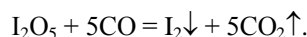
Йоднувата кислота та її ангідрид мають таку будову молекул:



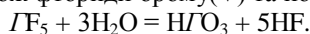
Для кислот HClO_3 та HBrO_3 ангідриди невідомі. Йоднуватий ангідрид I_2O_5 – дуже гігроскопічна безбарвна кристалічна речовина, яка зазвичай має рожевий або жовтуватий відтінок внаслідок наявності слідів йоду. З водою він утворює кислоту. На відміну від оксидів інших галогенів I_2O_5 – термодинамічно стійка сполука, розкладається тільки в разі нагрівання до температури 300°C :



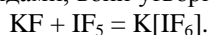
Завдяки своїй окиснювальній здатності йод(V) оксид використовують у газовому аналізі для кількісного визначення CO :



Кислотні властивості мають також фториди бром(V) та йод(V):



Під час, взаємодії з основними фторидами, вони утворюють комплексні солі:

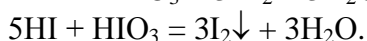
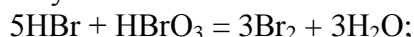


Загалом HFO_3 – сильні одноосновні кислоти, їх сила зменшується в напрямку від хлорнуватої до йоднуватої кислоти:

Кислота	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
K	1	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$

Така послідовність зміни сили кислот зумовлена послабленням електронегативності атома галогену, що спричинює зменшення полярності зв'язку $H-OFO$ та його здатності до дисоціації під дією полярних молекул води.

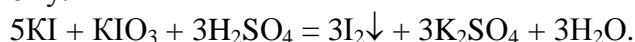
Кислоти HFO_3 мають окиснювальні властивості, їх активність закономірно послаблюється в ряду $HClO_3 - HBrO_3 - HIO_3$, тобто в напрямку зменшення електронегативності атома галогену та зростання стійкості сполук:



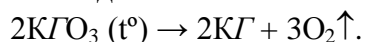
Загальний метод добування солей цих кислот полягає в проведенні процесу диспропорціонування відповідного галогену в гарячому лужному розчині:



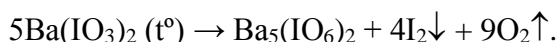
У лужних та нейтральних розчинах солі цих кислот мають низьку окиснювальну здатність, але вона значно зростає у кислому середовищі за рахунок утворення відповідних кислот. Наприклад, KIO_3 практично не окиснює KI у нейтральному середовищі, але ця реакція легко відбувається в кислому:



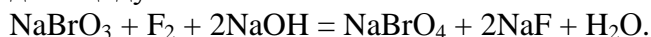
Водночас у разі прожарювання тверді солі є дуже сильними окисниками, оскільки за цих умов вони інтенсивно розкладаються з виділенням активного кисню:



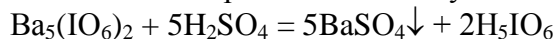
Як уже зазначалося, тверді хлорати під час нагрівання диспропорціують з утворенням суміші перхлорату та хлориду. На відміну від них йодати розкладаються до періодатів, які є солями ортоїдної кислоти:



Перброматна та періодатна кислоти. У ряду сполук $Cl(VII) - Br(VII) - I(VII)$ для Брому чітко простежується вторинна періодичність, зумовлена значним ефектом d-стиснення. З цієї причини, на відміну від Хлору та Йоду, ступінь окиснення +7 для броду нехарактерний, тому існування перброматної (бромної) кислоти $HBrO_4$ було вперше доведене лише у 1968 р. Цю кислоту не виділено у вільному стані. Солі бромної кислоти (пербромати) отримують окисненням броматів у лужному середовищі дуже сильними окисниками:



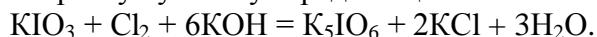
Періодатна (йодна) кислота – гігроскопічна кристалічна речовина ($t_{пл} = 130^\circ C$, з розкладом). Її добувають з відповідних солей за реакціями обміну:



або електролітичним окисненням йоднуватої кислоти у водному розчині:



У свою чергу солі йодної кислоти, як зазначалося вище, отримують термічним розкладом йодатів або їх окисненням хлором у лужному середовищі:



Атом галогену в аніонах хлорної і бромної кислот сполучений з чотирма атомами Оксигену, його валентні орбіталі перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Стійкість sp^3 -гібридизованого стану в ряду сполук $Cl(VII) - Br(VII) - I(VII)$ різко зменшується. З цієї причини бромна кислота дуже нестійка, а в йодній кислоті H_5IO_6 ($HIO_4 \cdot 2H_2O$) атом Йоду перебуває в sp^3d^2 -гібридизованому стані, тобто координаційне число атомів Йоду в цій кислоті дорівнює шести:

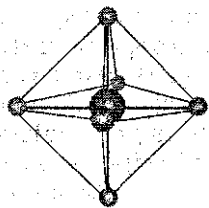
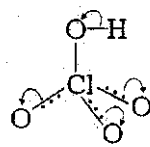
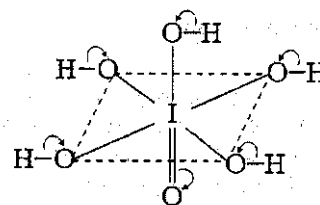
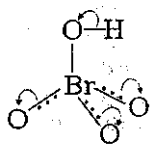


Рис. 6.72. Структура перйодат-іона: IO_6^{5-}



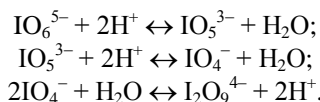
Тип кислоти $(\text{H}-\text{O})\text{GO}_3$



Тип кислоти $(\text{H}-\text{O})_5\text{GO}$

Молекула йодної кислоти має октаедричну будову, в ній шість атомів Оксигену розміщені навколо центрального атома Йоду. Розміщенню такого числа атомів сприяє великий розмір атома Йоду, тоді як навколо меншого за розміром атома Хлору можуть розміститися тільки чотири атоми Оксигену.

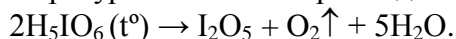
Бромна кислота HBrO_4 – дуже сильна одноосновна кислота. На відміну від неї йодна кислота H_5IO_6 – слабка п'ятиосновна кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 10^{-15}$). Склад йодної кислоти можна подати загальною формулою $(\text{HIO}_4)_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. В усіх таких сполуках атоми Гідрогену здатні заміщуватися на атоми металу. Граничними формами є ортойодна H_5IO_6 ($m = 1$, $n = 2$) та метайодна HIO_4 ($m = 1$, $n = 0$) кислоти. Остання дуже нестійка, але здатна утворювати досить стійкі солі. При нейтралізації йодної кислоти залежно від умов утворюються середні або кислі солі, які відповідають різним формам кислоти. У розчинах періодатів припускають існування рівноваг:



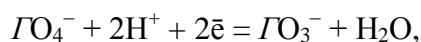
Дві перші реакції відбуваються в кислому середовищі, третя – в лужному. Залежно від концентрації та кислотності розчину утворюються солі: орто- (IO_6^{5-}), мезо- (IO_5^{3-}) мета- (IO_4^-) та диперйодати ($\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$), наприклад відомі солі Аргентуму: Ag_5IO_6 , $\text{Ag}_2\text{H}_5\text{IO}_6$, Ag_3IO_5 , Ag_2HIO_5 , AgIO_4 .

Перйодат-іон IO_6^{5-} має структуру правильного октаедра з атомом Йоду в центрі та довжиною зв'язків I–O 185 пм (рис. 6.72), іон IO_4^- – форму правильного тетраедра з довжиною зв'язків I–O 179 пм.

Під час нагрівання до температури плавлення ортойодна кислота розкладається:



За окиснювальною здатністю йодна й особливо малостійка бромна кислоти перевищують хлорну. Про це свідчить порівняння стандартних електродних потенціалів E^0 однотипних реакцій у кислому середовищі:



які становлять для сполук Хлору 1,19 В, Бромну – 1,76 В, Йоду – 1,65 В.

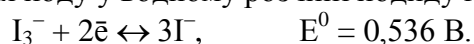
Застосування

Бром використовують для виробництва фотоматеріалів, броморганічних сполук, барвників, фармацевтичних препаратів. Бромна вода – насичений розчин Br_2 у воді (3,5 % (мас.) Br_2) є окисником і бромувальним агентом. Аргентум бромід, який добувають взаємодією броду із сріблом або AgNO_3 з KBr чи HBr , широко використовують як компонент світлочутливого шару фотопаперу, кіно- і фотоплівок.

Бромпохідні органічних речовин застосовують як розчинники (наприклад, бромформ CHBr_3), для виготовлення запашних речовин у парфумерії (наприклад, β -бромстирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$ має запах гіацинта), кислотно-основних індикаторів (бромфеноловий червоний), інсектицидів (бромфос) тощо.

Йод використовують як антисептик у медицині, для проведення транспортних реакцій щодо очищення Zr та Ti (йодидне рафінування), синтезу напівпровідникових матеріалів, як аналітичний реагент тощо.

Важливими галузями застосування йоду та його сполук є аналітичні методи титриметричного аналізу – йодометрія та йодатометрія. В основу йодометрії для визначення відновників покладено реакцію відновлення йоду у водному розчині йодиду калію:



Найчастіше надлишок йоду визначають титруванням стандартним розчином тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Аналіз окисників ґрунтується на визначенні кількості йоду, який утворився внаслідок їх взаємодії з калій йодидом (зворотна реакція). Йод, який виділяється, також визначають титруванням $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Йодатометрія – метод визначення відновників за реакцією їх окиснення калій йодатом KIO_3 .

Йодоводень використовують для добування йодидів та як відновник. Поширеним препаратом є KI , який застосовують як лікарський засіб у медицині та ветеринарії, реактив у йодометрії, домішку для збільшення розчинності йоду у воді та полярних розчинниках. Солі AgI та PbI_2 використовують для викликання штучного дощу або снігу з грозових хмар.