

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

*Г. М. Розанцев, С. В. Радіо, К. В. Борисова,
Н. І. Гумерова, А. С. Князева*

p-ЕЛЕМЕНТИ VIII–VII ГРУП
навчально-методичний посібник з курсу «Неорганічна хімія»
(для студентів спеціальності «Хімія»)

Вінниця ДонНУ імені Василя Стуса 2017

УДК 546.9(072)

ББК Г1я73

П 32

Автори:

Г. М. Розанцев, д-р хім. наук, проф., зав. кафедри аналітичної та неорганічної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;
С. В. Радіо, канд. хім. наук, доц. кафедри аналітичної та неорганічної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;
К. В. Борисова, канд. хім. наук, доц. кафедри аналітичної та неорганічної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;
Н. І. Гумерова, канд. хім. наук, доц. кафедри аналітичної та неорганічної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;
А. С. Князева.

Рецензенти:

О. М. Швед, д-р хім. наук, в. о. зав. кафедри органічної хімії ДонНУ імені Василя Стуса;
В. І. Мельниченко, канд. хім. наук, доц. кафедри біохімії та фізичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса.

*Друкується за рішенням вченої ради хімічного факультету,
(протокол № 5 від 16.12.2016 р.)*

П 32

Р-Елементи VIII–VII груп: навчально-методичний посібник з курсу «Неорганічна хімія» (для студентів спеціальності «Хімія») / Г. М. Розанцев, С. В. Радіо, К. В. Борисова, Н. І. Гумерова, А. С. Князева. – Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2017. – 95 с.

У навчально-методичному посібнику детально викладено сучасні уявлення про способи добування, застосування, а також про фізичні та хімічні властивості простих речовин та основних класів сполук, що дає змогу повною мірою пізнати їхнє різноманіття. У посібнику містяться питання та рекомендації для вивчення теоретичного матеріалу, лабораторний практикум і завдання для самостійної роботи студентів.

Посібник призначений для аудиторної роботи і самостійного освоєння студентами теоретичного курсу «Неорганічна хімія» та складений відповідно до навчальної програми.

УДК 546.9(072)

ББК Г1я73

© Розанцев Г. М., Радіо С. В., 2017

© Борисова К. В., Гумерова Н. І., Князева А. С., 2017

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2017

Зміст

1.	p-Елементи VIII групи та їхні сполуки	5
1.1.	Загальна характеристика підгрупи.....	5
1.2.	Прості речовини.....	6
1.2.1.	Фізичні властивості простих речовин	6
1.2.2.	Отримання простих речовин	8
1.3.	Клатрати.....	8
1.4.	Фториди ксенону	9
1.4.1.	Будова фторидів ксенону	10
1.4.2.	Отримання фторидів Ксенону	12
1.4.3.	Хімічні властивості фторидів ксенону	13
1.5.	Оксиди ксенону.....	14
1.6.	Інші сполуки благородних газів.....	16
2.	p-Елементи VII групи та їхні сполуки.....	17
2.1.	Загальна характеристика підгрупи галогенів	17
2.2.	Прості речовини.....	19
2.2.1.	Фізичні властивості простих речовин	19
2.2.2.	Отримання галогенів	22
2.2.3.	Хімічні властивості галогенів	26
2.3.	Галогеноводні.....	29
2.3.1.	Будова і фізичні властивості галогеноводнів	29
2.3.2.	Хімічні властивості галогеноводнів	30
2.3.3.	Отримання галогеноводнів.....	32
2.4.	Галогеніди.....	33
2.4.1.	Класифікація і хімічні властивості галогенідів	33
2.4.2.	Отримання галогенідів	34
2.4.3.	Будова деяких галогенідів	36
2.5.	Інтергалогеніди (інтергаліди).....	36
2.5.1.	Способи отримання і хімічні властивості інтергалогенідів.....	37
2.5.2.	Будова інтергалогенідів	38
2.6.	Фториди кисню	39
2.7.	Оксиди галогенів.....	41
2.7.1.	Будова оксидів галогенів	41
2.7.2.	Отримання оксидів галогенів	42
2.7.3.	Фізичні і хімічні властивості оксидів галогенів.....	44
2.8.	Кислоти і солі галогенів	48
2.8.1.	Оксокислоти HNaO та їхні солі	49
2.8.2.	Властивості кислот та їхніх солей HNaO	50
2.8.3.	Оксокислота HClO_2 та її солі.....	52
2.8.4.	Оксокислоти HNaO_3 та їхні солі.....	53
2.8.5.	Властивості кислот HNaO_3 та їхніх солей.....	54

2.8.6. Оксокислоти HNaO_4 та їхні солі	56
2.8.7. Властивості кислот HNaO_4 та їхніх солей	58
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1	64
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2	66
Приклади тестових завдань	68
Завдання для самостійної роботи студентів	78
Список використаної літератури	92

1. p-Елементи VIII групи та їхні сполуки

1.1. Загальна характеристика підгрупи

До p-елементів восьмої групи належать Гелій He, Неон Ne, Аргон Ar, Криптон Kr, Ксенон Xe, Радон Rn. Назва цієї групи елементів – інертні та благородні газы [1]. Електронні структури і деякі інші властивості елементів VIII групи наведені в Табл. 1.1 [2].

Таблиця 1.1

Властивості інертних газів

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Будова атома	1s ²	2s ² 2p ⁶	n-s ² np ⁶ nd ⁰			
$E - \bar{e} \rightarrow E^+ \text{ eV}$	24,59	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
$E + \bar{e} \rightarrow E^- \text{ eV}$	0,22	0,22	0,37	0,42	0,45	0,42
Радіус атома, нм	0,123	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220
Енергія промотування $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^5(n+1)s^1, \text{ eV}$	–	16,6	11,5	9,9	8,3	6,8
Вміст в атмосфер., об.%	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,93	$3 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-17}$
Прості речовини						
Т топлення, °С	–272	–249	–189	–157	–112	–71
Т кипіння, °С	–269	–246	–186	–153	–108	–62
Густина за Т топ, г/см ³	0,13	1,2	1,4	2,413	3,157	4,4
Розчинність у воді, 0 °С, см ³ /л	10	14	52,4	99,1	203,2	510
Структура в тв. ст. (ОЦК – об’ємноцентрована кубічна, ГЦК – гранецентрована кубічна, ГПУ – гексагональна щільна упаковка)	ГПУ ГЦК ОЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК	ГЦК
Коеф. поляризованості	0,23	0,38	1,57	2,70	4,05	5,42
Окислювально-відновні потенціали, В						
$\text{XeF} + \bar{e} \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$					3,4	
$\text{XeF}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Xe} + 2\text{HF}$					2,64	
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$					2,10	
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{Xe} + 6\text{H}_2\text{O}$					3,18	
$\text{HXeO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Xe} + 7\text{OH}^-$					1,24	
$\text{HXeO}_6^{3-} + 5\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} \rightarrow \text{Xe} + 11\text{OH}^-$					1,18	

Усі елементи групи мають на валентних рівнях по 8 електронів, за винятком Гелію (має 2 електрони), тому вони хімічно дуже інертні, що підтверджується високими значеннями потенціалів іонізації, особливо для перших елементів групи (He, Ne, Ar) [3].

Практично всі фізичні властивості монотонно змінюються з переходом від легкого Гелію до важкого Ксенону. Величини спорідненості електрона свідчать проте, що ці атоми не утворюють аніони і не можуть мати в сполуках від'ємні ступені окислення.

У Гелію, Неону та Аргону величини потенціалів іонізації дуже високі, тому не слід очікувати утворення цими елементами істинних сполук, в яких вони мали б додатні ступені окислення. Разом з тим порівняння потенціалів іонізації Кріптонію (14,00), Ксенону (12,13) та Радону (10,75) з потенціалами Оксигену (13,62), Хлору (12,47) вказують на те, що ці елементи можуть мати додатні ступені окислення в сполуках з F, O, N, Cl, Br, які є найбільш електронегативними елементами [4].

Характеристика величин енергій іонізації (спорідненість до електрона, потенціал іонізації) підтверджується синтезом сполук, у першу чергу Ксенону, і дозволяє поділити р-елементи VIII групи на дві підгрупи: інертні гази (He, Ne) – не утворюють сполук з іншими елементами та благородні гази: (Ar) – утворює клатрати, (Kr, Xe, Rn) – утворюють істинні сполуки.

При утворенні хімічних зв'язків Kr, Xe, Rn використовують валентні орбіталі ns, np, nd і не можуть використовувати (n+1)s орбіталі, про що свідчать високі енергії промотування. Радіуси атомів зростають від Гелію до Радону з очевидною вторинною періодичністю (He–Ne, Ne–Xe, Xe–Kr), яка пояснюється d- та f-стиском.

1.2. Прості речовини

1.2.1. Фізичні властивості простих речовин

За стандартних умов інертні гази утворюють одноатомні молекули без кольору, запаху та смаку. Між атомами діє тільки слабка ван-дер-ваальсова дисперсійна взаємодія, яка посилюється зі зростанням поляризованості та радіуса атомів і зменшенням енергій іонізації (вплив цих факторів збільшує міжатомну взаємодію з ростом атомного номера). Метод Молекулярних орбіталей свідчить про неможливість утворення двоатомних молекул типу Ne₂ –

$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x)^2(\pi_{z,y})^4(\pi_{z,y}^*)^4(\sigma_x^*)^2$ – кратність зв'язку дорівнює нулю, проте не заперечує існування катіонів типу Ne_2^+ .

Зі збільшенням атомного номера зростають і температури топлення, і кипіння, тому що збільшується енергія сил ван-дер-ваальса в молекулярних решітках, які в твердому стані належать в основному до гранецентрованих кубічних.

У ряді He–Rn збільшується розчинність у воді, причому якщо Гелій – один із найменш розчинних у воді газів, то розчинність Радону за тих же самих умов у декілька разів вище за розчинність кисню.

Гелій (23 %) є другим після Гідрогену (76 %) за поширеністю елементом у Всесвіті. На Сонці він утворюється в ядерній реакції з Гідрогену, і тому його вміст з часом зростає. В земній корі його вміст суттєво менший ($5,2 \cdot 10^{-4}$), він міститься в порожнинах гірських порід і в природному газі.

Благородні гази становлять близько 1 % земної атмосфери, причому головним компонентом є аргон, тому атмосфера і служить головним промисловим джерелом добування Ne, Ar, Kr і Xe. Менші кількості цих елементів знаходяться у вигляді включень у вулканічних (магматичних) породах. Радон – радіоактивний елемент, період напіврозпаду 3,82 дня, він зустрічається як супутник у мінералах Торію.

Унікальними фізичними властивостями володіє Гелій. По-перше, це – єдина з відомих у природі речовин, яке залишається рідкою за дуже низьких температур, майже до 0 К, і кристалізується тільки під тиском 25 атм. По-друге, Гелій має найнижчу серед усіх речовин температуру кипіння. По-третє, найцікавішою властивістю Гелію є надплинність – за температури, близької до 2,2 К, рідкий 4He існує у вигляді суміші двох рідин, одна з яких Гелій-I має звичайні властивості, а інша Гелій-II – аномальна і має практично нульову в'язкість (в 10 млрд. разів меншу, ніж у води), високу теплоємність і теплопровідність, майже немає тертя. Гелій-II здатний проникати навіть через дрібні отвори та утворює надтонкі плівки (товщина декілька сотень атомів) [5].

Слід також відмітити здатність благородних газів, особливо гелію, дифундувати крізь більшість матеріалів, що використовують у лабораторії (наприклад, резина і полівінілхлорид).

1.2.2. Отримання простих речовин

Значна кількість ядер Гелію утворюється при ядерному горінні водню і при α -розкладі радіонуклідів. У промисловості Гелій, Неон, Аргон, Криптон і Ксенон зазвичай отримують як побічні продукти при ректифікації повітря, яка проводиться у двоколонному апараті (Рис. 1.1) [6].

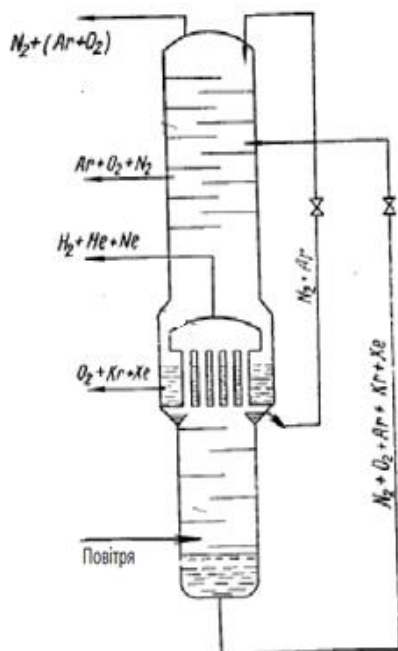


Рис. 1.1 – Схема ректифікації повітря

При поступовому зрідженні повітря у газоподібному стані залишаються лише Гелій і Неон, температура конденсації яких набагато нижча, і ці гази накопичуються в верхній точці колони. Неон потім виділяють абсорбцією на вугіллі за $-203\text{ }^\circ\text{C}$. У нижній точці колони, як найменш леткі, конденсуються в суміші криптон і ксенон, які потім розділяють шляхом повторної перегонки за $-153\text{ }^\circ\text{C}$. Аргон збирають у вигляді окремої фракції. Крім того, Аргон добувають як побічний продукт при синтезі аміаку. Радон – радіоактивний елемент, утворюється при α -розпаді ^{226}Ra .

В основному Гелій використовують як криогенну рідину для підтримки температури порядку $4,2\text{ K}$ в спектроскопії, томографії ЯМР тощо. Крім того, його використовують при електродуговому зварюванні, герметизації, очистці, в штучних газових сумішах для дихання на великій глибині, як робоче середовище детекторів витоку газу, як охолоджувач в ядерних реакторах, як газ-носії в хроматографії, як компонент інертної атмосфери. В аналогічних сферах застосовують і Аргон. З благородних газів найбільше застосування має радон, який використовують при лікуванні онкологічних захворювань [7].

1.3. Клатрати

Аргон разом з Криптоном і Ксеноном належить до благородних газів тому, що утворює клатрати. Клатрати – нестехіометричні сполуки, в яких молекули газу («гості») фізично утримуються в порожнинах і між молекулами твердої речовини («хазяїн») за рахунок слабких ван-дер-ваальсових взаємодій. Найбільш відомими клатратами є сполуки Ar , Kr і Xe з гідрохіноном $1,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

і водою. Їх отримують кристалізацією гідроксінону з водних або інших розчинів в присутності благородних газів за підвищеного тиску (10–40 атм). Гідроксінон кристалізується в малопоширену β -форму, гратка якої побудована за допомогою водневих зв'язків таким чином, що на кожні три молекули гідроксінону припадає одна порожнина, в якій і утримуються молекули благородного газу ($[\text{Ar}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\}_3]$) [5]. Типовими клатратами є $\text{E}\cdot 5,66\text{H}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}, \text{Rn}$), $\text{E}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{E} = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) $\text{E}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{E} = \text{Ar}, \text{Xe}$) [1]. Клатрати досить стійкі, але виділяють газ при розчиненні або топленні. Не і Ne клатрати не утворюють тому, що їхні молекули занадто малі і недостатньо поляризовані. Клатрати можуть служити для зберігання запасів благородних газів і для роботи з різними радіоактивними ізотопами Kr і Xe, які отримують в ядерних реакторах.

Здатність інертних і благородних газів вступати в хімічну взаємодію з атомами інших елементів дуже обмежена, на сьогодні відомі істинні сполуки тільки Xe, Kr і Rn, причому схильність до утворення хімічних зв'язків збільшується зі зменшенням потенціалів іонізації (Табл. 1.1). Хімічна активність Xe значно вища, ніж у Kr, а для Rn вона повинна була б бути ще вищою, але це виявилось важко встановити, тому що Радон радіоактивний. Відомі сполуки Xe з F, O, N, Cl, і навіть з C, а Kr з F, O, N.

Атоми благородних газів в сполуках зазвичай зв'язані з атомами флюору або кисню, тому саме про такі сполуки і піде мова далі.

1.4. Фториди ксенону

Хімія Ксенону найбільш вивчена порівняно з іншими інертними газами, для нього відомі сполуки, в яких він змінює ступень окислення від +2 до +8. Існує три фториди ксенону це – XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , тоді як фториди з непарним ступенем окислення Xe не синтезовано. Деякі їхні властивості наведені у Табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Властивості фторидів ксенону

	Ступінь окислення	T топл., °C
XeF_2	+2	136
XeF_4	+4	114
XeF_6	+6	48

1.4.1. Будова фторидів ксенону

Фториди ксенону мають молекулярну будову з ковалентним зв'язком Хе–F. У лінійній молекулі ХеF₂ Ксенон в sp³d-гібридному стані утворює два σ-зв'язки та три неподілені електронні пари, ХеF₄ (sp³d²-гібридизація) має форму квадрата з двома неподіленими парами (Рис. 1.2), ХеF₆ (sp³d³-гібридизація) – викривлений октаедр з однією неподіленою парою електронів [8].

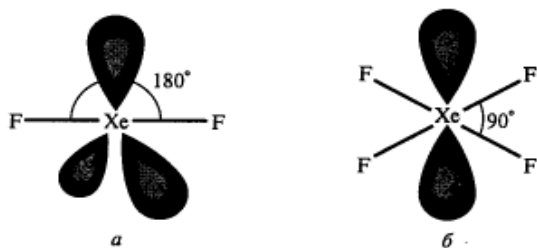


Рис. 1.2 – Будова молекул ХеF₂ (а) і ХеF₄ (б)

У кристалічному стані існують, принаймні, чотири різні форми ХеF₆ що складаються з квадратно-пірамідальних катіонів ХеF₅⁺, з'єднаних містками з фторид-іонів. Три з цих форм – тетрамери складу [(ХеF₅⁺)F⁻]₄, в той час як у четвертій, найбільш вивченій кубічній формі [9], елементарна комірка включає 24 тетрамери [(ХеF₅⁺)F⁻]₄ і

8 гексамерів [(ХеF₅⁺)₆] (Рис. 1.3).

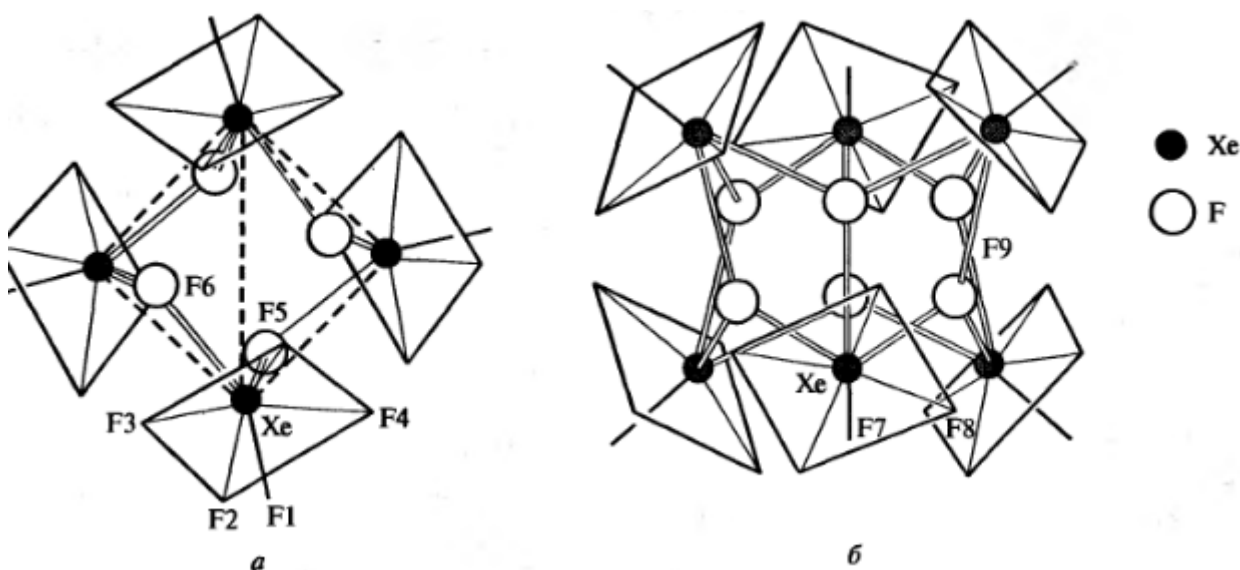


Рис. 1.3 – Тетрамер складу [(ХеF₅⁺)F⁻]₄ (а) і гексамер складу [(ХеF₅⁺)₆] (б)

У газовій фазі молекула ХеF₆ (sp³d³-гібридизація) має одну неподілену електронну пару, яка проходить через центр однієї з граней октаедра (Рис. 1.4).

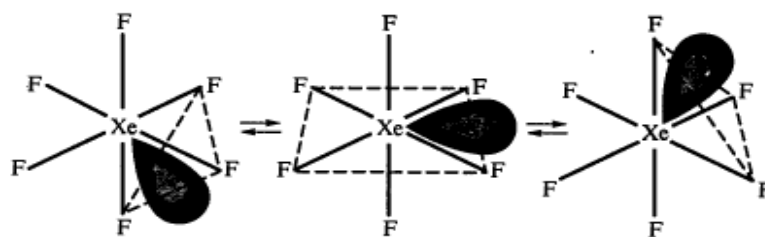


Рис. 1.4 – Будова XeF_6 в газовій фазі

Метод молекулярних орбіталей описує утворення фторидів ксенону з позиції трицентрових чотириелектронних σ -зв'язків, що включають тільки валентні p -орбіталі і не використовують d -орбіталі з більш високою енергією. В утворенні зв'язків у XeF_2 беруть участь $5p_x$ -орбіталі атому Xe, що містять два електрони, та $2p_x$ -орбіталі кожного з атомів F, що містять по одному електрону (Рис. 1.5). Їхня взаємодія призводить до утворення трьох молекулярних σ -орбіталей: зв'язуючої та незв'язуючої, що заповнені електронами, та вільної антизв'язуючої. Порядок зв'язку Xe–F дорівнює одиниці, що підтверджується спектральними даними. Сполуки, що містять трицентрові чотириелектронні зв'язки називають *гіпервалентними* [10].

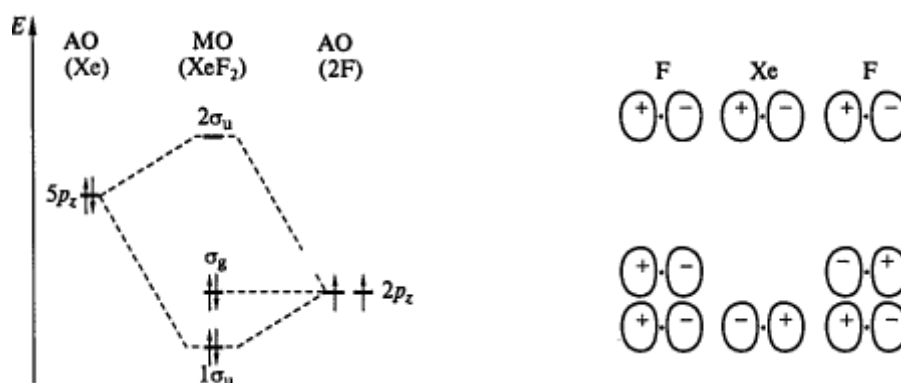


Рис. 1.5 – Схема МО молекули XeF_2 . Комбінації електронів

У випадку квадратного XeF_4 молекула утворюється двома, а у випадку викривленого октаедру XeF_6 – трьома трицентровими зв'язками F–Xe–F, що розташовані під кутом 90° один до одного.

1.4.2. Отримання фторидів ксенону

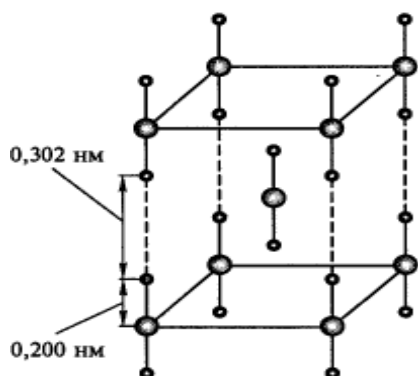


Рис. 1.6 – Будова $\text{XeF}_{2(\text{кр.})}$

Усі фториди ксенону можуть бути отримані за прямими реакціями з простих речовин у нікелевому посуді за різних температур, тисків та співвідношень компонентів. XeF_2 отримують нагрівом до $400\text{ }^\circ\text{C}$ фтору з надлишком Хе за стандартного тиску з наступним закалюванням за $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (закалювання – це процес різкого охолодження) або опроміненням стереометричної суміші Хе і F_2 сонячним світлом: $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2$. Зручним методом синтезу XeF_2 , що дозволяє уникнути прямого

синтезу, є взаємодія фториду срібла і кислоти Льюїса: $2\text{AgF}_2 + 2\text{BF}_3 + \text{Xe} \rightarrow \text{XeF}_2 + 2\text{AgBF}_4$. Дифторид ксенону – біла тверда кристалічна речовина, в вузлах об'ємноцентрованої кубічної молекулярної решітки якої розташовані лінійні молекули XeF_2 (Рис. 1.6) [10]. Температура топлення $136\text{ }^\circ\text{C}$, а при подальшому нагріванні відбувається возгонка. Ця речовина добре розчиняється в неполярних розчинниках, таких як рідкі HF , SO_2 .

XeF_4 отримують нагріванням до $400\text{ }^\circ\text{C}$ суміші Хе і F_2 у співвідношенні 1:5 за об'ємом під тиском 6 атм: $\text{Xe} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_4$. Тетрафторид ксенону – біла тверда кристалічна речовина, в вузлах молекулярної решітки якої розташовані квадратні молекули XeF_4 (Хе–F 0,195 нм). Він топиться за $114\text{ }^\circ\text{C}$, а при подальшому нагріванні возгоняється і зберігає квадратну будову в газовій фазі.

Гексафторид ксенону XeF_6 отримують тривалим нагріванням при $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ суміші ксенону і фтору (в співвідношенні 1:20 за об'ємом) під тиском 50–60 атм: $\text{Xe} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_6$. Гексафторид ксенону – біла тверда кристалічна речовина, яка топиться за $48\text{ }^\circ\text{C}$, тетра- і гексамерна будова якої наведена на Рис. 3. В рідкому і газуватому стані XeF_6 має жовтувате забарвлення.

Із термодинамічної точки зору найбільш стабільним є XeF_2 , про що свідчить зміна констант утворення XeF_n , з простих речовин, які зменшуються в ряді: XeF_2 ($K = 1,23 \cdot 10^{13}$) – XeF_4 ($K = 1,35 \cdot 10^{11}$) – XeF_6 ($K = 8,20 \cdot 10^5$).

1.4.3. Хімічні властивості фторидів ксенону

Із фторидів ксенону отримують всі сполуки ксенону, які на сьогодні відомі, за реакціями, що можна розділити на чотири класи:

- гідроліз з утворення оксидів та ксенатів;
- реакції з акцепторами фторид-іонів, що дають фторокатіони ксенону;
- реакції з донорами фторид-іонів з утворенням фтороаніонів ксенону;
- обмін флюору і водню між XeF_2 і безводною кислотою [5].

Дифторид ксенону – стійкий в кислих розчинах, гідролізує у воді та лугах: $2\text{XeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Xe} + 4\text{HF} + \text{O}_2$, $2\text{XeF}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Xe} + \text{O}_2 + 4\text{F}^- + 2\text{H}_2\text{O}$. В обох випадках фторид окислює воду.

Тетрафторид ксенону швидко розкладається водою або лугом з утворенням в результаті реакції диспропорціонування та окислювання води суміші різних продуктів: $6\text{XeF}_4 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{XeO}_3 + 4\text{Xe} + 3\text{O}_2 + 24\text{HF}$, $6\text{XeF}_4 + 14\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{BaXeO}_4\downarrow + 4\text{Xe} + 3\text{O}_2 + 12\text{BaF}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ (в обох випадках наведено одну з можливих реакцій). Слід зазначити, що треба обмежити контакт XeF_4 з вологою, тому що XeO_3 – вибухонебезпечна речовина.

Гексафторид ксенону гідролізується водою з утворенням оксофториду ксенону XeOF_4 : $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_4 + 2\text{HF}$, проте при повному гідролізі утворюється XeO_3 : $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$. Лужний гідроліз цього фториду відбувається паралельно з реакцією диспропорціонування $4\text{XeF}_6 + 18\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 3\text{Ba}_2\text{XeO}_6 + \text{Xe} + 12\text{BaF}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$.

З ростом вмісту F у фториді зменшується схильність до окислення води та диспропорціонування, і збільшується схильність до гідролізу.

Серед акцепторів фторид-іонів, що реагують з фторидами ксенону, слід зазначити кислоти Л'юїса: PF_5 , AsF_5 , IF_5 , SbF_5 , PtF_5 , WOF_4 та ін. У результаті таких реакцій утворюються катіони фтороксенону в складі солей: $\text{XeF}_2 + \text{SbF}_5 \rightarrow [\text{XeF}][\text{SbF}_6]$, $\text{XeF}_4 + \text{SbF}_5 \rightarrow [\text{XeF}_3][\text{SbF}_6]$ [11].

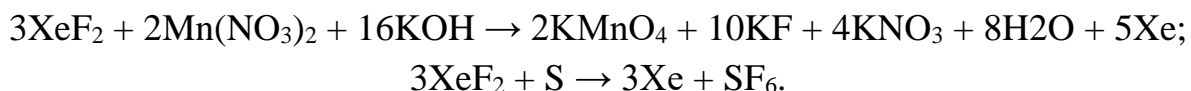
XeF_2 як донор F^- демонструє більш різноманітні властивості, ніж XeF_4 , і утворює різноманітні катіони, серед яких найпоширенішими є $[\text{XeF}]^+$ і $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+$. Перший слабо зв'язаний з аніоном і утворює лінійні фрагменти $\text{F}-\text{Xe}\cdot\text{F}-\text{M}$ з одним коротким і одним довгим зв'язком $\text{Xe}-\text{F}$, в той час як другий має V-подібну форму. До типових солей з такими катіонами належать $[\text{XeF}]^+[\text{MF}_6]^-$, $[\text{XeF}]^+[\text{M}_2\text{F}_{11}]^-$ і $[\text{Xe}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ та ін. XeF_4 утворює аналогічні комплекси тільки з найбільш сильними акцепторами фторид-іонів, такими як SbF_5 і BiF_5 , а XeF_6 , взаємодіє з багатьма пентафторидами, утворюючи аддукти складу 1:1, що містять катіони XeF_5^+ , наприклад $[\text{XeF}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$ і $[\text{XeF}_5]^+[\text{PtF}_6]^-$.

Реакції з донорами фторид-іонів характерні тільки для XeF_6 . Це реакції з фторидами лужних металів, в яких XeF_6 відіграє роль акцепторів фторид-іонів, з утворенням фтороксенатів MXeF_7 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) і M_2XeF_8 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): $\text{XeF}_6 + \text{RbF} \rightarrow \text{Rb}[\text{XeF}_7]$, $\text{XeF}_6 + 2\text{RbF} \rightarrow \text{Rb}_2[\text{XeF}_8]$.

Ці солі втрачають XeF_6 при нагріванні: $2\text{MXeF}_7 \rightarrow \text{M}_2\text{XeF}_8 + \text{XeF}_6$, $\text{M}_2\text{XeF}_8 \rightarrow 2\text{MF} + \text{XeF}_6$. Продукт з аналогічним аніоном, який являє собою викривлену квадратну антипризму складу $[\text{NO}]_2^+[\text{XeF}_8]^{2-}$, утворюється в реакції $2\text{NOF} + \text{XeF}_6 \rightarrow [\text{NO}]_2[\text{XeF}_8]$.

У реакціях з безводними сильними кислотами відбувається обмін Флюору на Гідроген з утворенням катіону ксенону. Такі реакції характерні для XeF_2 : $\text{XeF}_2 + n\text{HL} \rightarrow \text{F}_{2-n}\text{XeL}_n + n\text{HF}$ ($n = 1, 2$), де $L^- = \text{OTeF}_5, \text{OSeF}_5, \text{OSO}_2\text{F}, \text{OClO}_3, \text{ONO}_2, \text{OSO}_2\text{Me}$ і OSO_2CF_3 , наприклад: $\text{HNO}_3 + \text{XeF}_2 \rightarrow [\text{XeF}]\text{NO}_3 + \text{HF}$, $2\text{HClO}_4 + \text{XeF}_2 \rightarrow \text{Xe}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{HF}$. Ці солі безбарвні або світло-жовті і в більшості термодинамічно нестабільні. Оксокатіони ксенону утворюються в реакціях з кислотними оксидами, в яких фторид ксенону, що має високий вміст Флюору, виступає як фтороагент: $\text{SiO}_2 + \text{XeF}_6 \rightarrow \text{XeOF}_4 + \text{SiF}_4$.

Усі фториди ксенону – сильні окисники, вони перетворюють бромати в пербромати, йодити в перйодати, серу в гексафторид та ін.:



1.5. Оксиди ксенону

Ксенон утворює два оксиду – XeO_3 і XeO_4 та оксофториди – XeOF_4 , XeO_2F_2 , XeO_3F_2 . Оксиди не стійкі і легко вибухають в результаті реакції $\text{XeO}_n \rightarrow \text{Xe} + 0,5n\text{O}_2$. В обох оксидах Xe знаходиться sp^3 , в оксофториді XeOF_4 – в sp^3d^2 , а в оксофторидах XeO_2F_2 , XeO_3F_2 – в sp^3d гібридизації з майже подвійними зв'язками $\text{Xe}-\text{O}$ (Рис. 1.7).

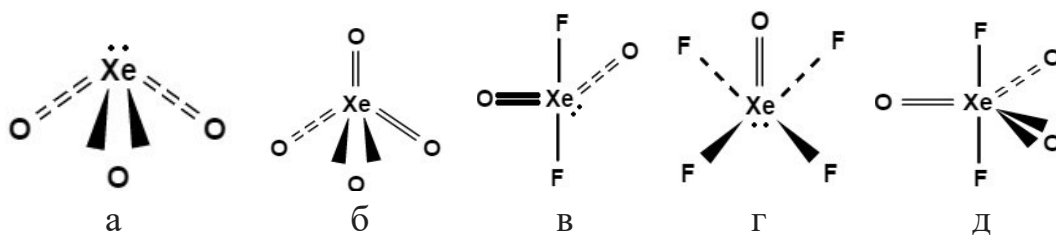
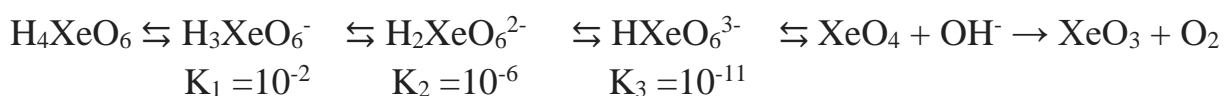


Рис. 1.7 – Будова оксидів XeO_3 (а) і XeO_4 (б) та оксофторидів XeF_2O_2 (в), XeF_4O (з), XeF_2O_3 (д) ксенону

Оксид XeO_3 – це безбарвні кристали, що утворюються при гідролізі гексафториду $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$ [12] або при його дії на оксид кремнію $\text{XeF}_6 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{XeO}_3 + 3\text{SiF}_4$. Він добре розчинний у воді, проте H_2XeO_4 ($K = 7 \cdot 10^{-4}$) у вільному вигляді не виділено. При обробці водних розчинів XeO_3 лугом утворюються солі цієї кислоти – ксенати: $\text{XeO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HXeO}_4^-$. Отримано деякі солі HXeO_4^- , однак їхні лужні розчини нестійкі і диспропорціонують $2\text{HXeO}_4^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{XeO}_6^{4-} + \text{Xe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ з утворенням перксенатів. Проте найбільш ефективним способом отримання перксенату є обробка XeO_3 у водному розчині NaOH озоном: $\text{XeO}_3 + 4\text{NaOH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ці безбарвні тверді солі лужних металів термічно стійкі до 200°C , в будові містять октаедричний аніон XeO_6^{4-} ($\text{Xe}-\text{O}$ $0,184 \div 0,186$ нм) і належать до сильних окислювачів $7\text{XeO}_6^{4-} + 2\text{Mn}^{2+} + 15\text{H}^+ \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 7\text{HXeO}_4^- + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Додавання твердого Ba_2XeO_6 до концентрованої сірчаної кислоти $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{-50^\circ\text{C}} \text{XeO}_4 + 2\text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ призводить до утворення оксиду ксенону XeO_4 . XeO_4 – це безбарвний нестійкий газ, що може самовільно вибухати. Ортоксенонова кислота існує тільки у водному розчині стан її іонів можна описати схемою:



Оксофторид XeOF_4 утворюється при частковому гідролізі фториду $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeOF}_4 + 2\text{HF}$, а якщо гідроліз не контролювати, то утворюється суміш оксофторидів в результаті перебігу паралельної реакції $\text{XeF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{XeO}_2\text{F}_2 + 4\text{HF}$. Діоксидифторид ксенону краще добувати за реакцією $\text{XeOF}_4 + \text{XeO}_3 \rightarrow 2\text{XeO}_2\text{F}_2$. Третій оксофторид, в якому ксенон знаходиться в найвищому ступені окислення, добувають за аналогічною реакцією

$\text{XeF}_6 + \text{XeO}_4 \rightarrow \text{XeO}_3\text{F}_2 + \text{XeOF}_4$. Оксофториди, є сильні фтор-агенти
 $2\text{XeOF}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{XeO}_2\text{F}_2 + \text{SiF}_4$, $2\text{XeO}_2\text{F}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{XeO}_3 + \text{SiF}_4$.

Таким чином, всі розглянуті сполуки ксенону виявляють окислювальні і кислотні властивості. Враховуючи останні, ці сполуки можна розташувати в ряд: $\text{XeF}_6 > \text{XeO}_3\text{F}_2 > \text{XeO}_4 > \text{XeOF}_4 > \text{XeF}_4 > \text{XeO}_2\text{F}_2 > \text{XeO}_3 \sim \text{XeF}_2$ [13].

1.6. Інші сполуки благородних газів

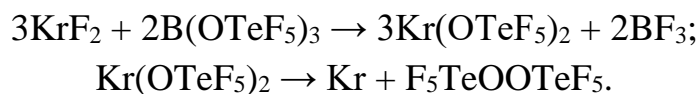
Для He, Ne і Ar істинні сполуки невідомі. Радон імовірно утворює дифторид і деякі комплекси типу $[\text{RnF}]^+\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{SbF}^-, \text{TaF}_6^-, \text{BiF}_6^-$), проте цей висновок базується тільки на радіохімічних дослідженнях, тому що Rn не має стабільних ізотопів. Криптон має хімічні сполуки, але їх значно менше, ніж у ксенону.

Фторид криптому KrF_2 отримують дією електричного розряду, потоку електронів з високою енергією або рентгенівського опроміненням на охолоджену суміш Kr і F_2 приблизно до -196°C . Сполука нестійка і повільно розкладається навіть за кімнатної температури. Воно має лінійну будову ($\text{Kr}-\text{F}$ 0,1889 нм), під дією води розкладається. При γ -опромінуванні KrF_2 утворюється вільний радикал KrF^\bullet , який має фіолетове забарвлення.

KrF_2 – сильний окисник, він окислює трифторид золота до пентафториду, пентафторид хлору до іона $[\text{ClF}_6]^+$, перетворює металічне золото в золото (V):
 $7\text{KrF}_2 + 2\text{Au} \rightarrow 2\text{KrF}^+[\text{AuF}_6]^- + 5\text{Kr}\uparrow$. При нагріванні до 57°C отримана комплексна сіль розкладається на Флюор, Ксенон і пентафторид золота:
 $2\text{KrF}^+[\text{AuF}_6]^- \rightarrow \text{AuF}_5 + \text{Kr}\uparrow + \text{F}_2\uparrow$.

Комплекси KrF_2 аналогічні комплексам XeF_2 і обмежені катіонними частинками, які можна отримати реакцією з акцепторами фторид-іонів. Відомі, наприклад, такі сполуки, як $[\text{KrF}]^+[\text{MF}_6]^-$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3]^+[\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), а також $[\text{KrF}]^+[\text{MoOF}_5]^-$ і $[\text{KrF}]^+[\text{WOF}_5]^-$, які були отримані і охарактеризовані методами ЯМР та спектроскопії КР [14].

Перші сполуки, що містили зв'язки Kr–O, було отримано за такими реакцій [15]:



2. р-Елементи VII групи та їхні сполуки

2.1. Загальна характеристика підгрупи галогенів

До р-елементів сьомої групи відносять Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I, Астат At (астат мало вивчений у зв'язку з його радіоактивністю). Назва цих елементів – галогени (від грец. «народжуючі солі») – обумовлена тим, що більшість їхніх сполук з металами являють собою типові солі (KF, NaCl і т. д). Електронні структури і деякі інші властивості елементів групи наведені в Табл. 2.1 [15].

Таблиця 2.1

Властивості галогенів

	F	Cl	Br	I	At
Будова атома	$2s^2 2p^5$	$ns^2 np^5 nd^0$			
Атомний радіус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	–
Радіус іона Hal^- , нм	0,133	0,181	0,196	0,220	0,230
Потенціал іонізації, еВ	17,42	12,97	11,84	10,45	9,20
Спорідненість до електрона, еВ	–3,49	–3,61	–3,37	–3,08	–2,79
Електронегативність	4,10	2,83	2,74	2,21	1,90
Атомна поляризованість, nm^3	0,4	2,3	3,3	5,1	–
Характерні ступені окислення	–1	–1, +1, +3, +5, +7 Рідко 4, 6	–1, +1, +3, +5, +7		
Гібридизація	$sp^2 sp^3$	$sp^3, sp^3 d, sp^3 d^2$			
Вміст в земній корі, мол. %	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Сліди
Енергія зв'язку, кДж/моль					
E–H	563	432	366	298	
E–N	272	200	205		
E–O	192	205			

В основному стані атоми галогенів мають валентну електронну конфігурацію $ns^2 np^5 nd^0$, де n – головне квантове число (або номер періоду). Порівняно з атомами інших галогенів у атомів фтору $2s^2$ і $2p^5$ електрони слабо екрановані від ядра, що призводить до високої питомої (на одиницю об'єму) електронної густини і, відповідно, меншого радіуса, великих значень енергії іонізації та електронегативності. З ростом n при переході від фтору до йоду розмір атомів і можливі координаційні числа збільшуються, а енергії іонізації зменшуються.

Властивості Флюору, як і інших елементів другого періоду (Li–F), відрізняються від властивостей більш важких елементів відповідних груп. Наприклад,

спорідненість до електрона у фтору менше, ніж у хлору. Ця аномалія пов'язана з відсутністю d-орбіталей, високою електронною густиною і сильним міжелектронним відштовхуванням. При переході від Хлору до Йоду спорідненість до електрона зменшується завдяки збільшенню радіуса атома галогену.

Галогени – типові неметали, вони легко приєднують по одному електрону, проявляють ступінь окислення -1 , під дією відновників переходять в галогенід-іони. Такий ступінь окислення у галогенів буває в їхніх сполуках з воднем і металами. Іонний характер галогенідів слабшає з ростом порядкового номера, що є наслідком зменшення електронегативності галогену. У сполуках з більш електронегативними елементами всі галогени, крім фтору, який є найбільш електронегативним з усіх елементів, проявляють позитивні ступені окислення ($0, +1, +3, +5, +7$), а фтор у всіх своїх сполуках має ступінь окислення -1 [16].

Для Флюору як елемента другого періоду характерні нижчі гібридизації sp^3 (при утворенні σ -зв'язку) та sp^2 (при утворенні σ - і π -зв'язку). Для інших галогенів характерні вищі гібридизації sp^3, sp^3d, sp^3d^2 , тому що вони можуть утворювати π -зв'язки за рахунок d-орбіталей, тоді як у фтору на π -зв'язки використовуються p-орбіталі.

Енергії зв'язку E–H зменшуються, що пов'язано з ростом головного квантового числа у E і відповідно його розміру та неможливістю утворювати π -зв'язки атомами водню H. Аномальне збільшення енергії зв'язку Cl–O пов'язане з тим, що крім σ -зв'язку між атомами утворюється π -зв'язок за дативним механізмом (p-орбіталь кисню – донор, d-орбіталь хлору – акцептор). Слід зазначити, що вільні d-орбіталі не схильні бути акцепторами, тому внесок π -зв'язку в енергію незначний (у Фтору – 192, Хлору – 205 кДж/моль).

Галогени зустрічаються в природі у вигляді сполук у гідро- і літосфері, проте в різних кількостях. Найбільш поширені сполуки фтору, хлору та бром, в меншому ступені – йоду, а радіоактивний астат зустрічається у вигляді слідів.

Фтор зустрічається як мінерал, насамперед флюориту CaF_2 та криоліту Na_3AlF_6 . Хлор міститься в мінералах та у морській воді, у вигляді хлориду натрію $NaCl$ та інших лужних і лужноземельних хлоридів [17]. Бром зустрічається зазвичай разом з хлором, але в значно менших кількостях. Йод знаходиться в морській воді головним чином у формі органічних сполук і менше в формі йодидів.

2.2. Прості речовини

2.2.1. Фізичні властивості простих речовин

Таблиця 2.2

Властивості простих речовин [2]

	F	Cl	Br	I	At
Т топлення, °С	-220,6	-100,9	-7,2	113,5	244
Т кипіння, °С	-187,7	-34,2	58,8	184,5	309
Густина г/см ³	1,51 _(р)	1,57 _(р)	3,1 _(р)	4,93 _(р)	–
Довжина зв'язку E–E, нм	0,142	0,200	0,229	0,267	–
Енергія зв'язку E–E, кДж/моль	159,1	242,8	192,6	150,7	117
pK Hal ₂ ⇌ 2Hal	2,4	6,8	4,5	2,6	–
Розчинність в H ₂ O, мас. %	Реагує	0,73	3,6	0,03	–
φ, В Hal ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Hal ⁻	2,87	1,36	1,07	0,54	0,2
2NHalO + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hal ₂ + 2H ₂ O	–	1,63	1,60	1,45	0,2
2HalO ⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Hal ₂ + 4OH ⁻	–	0,42	0,45	0,45	0
2HO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + 10e ⁻ ⇌ Hal ₂ + 6H ₂ O	–	1,46	1,48	1,20	–
Енергія гетеролітичного розриву зв'язку X–X, кДж/моль	1510	1150	1011	866	
Агрегатний стан за стандартних умов (с. у.)	Газ	Газ	Рідина	Кристалічний	Кристалічний
Колір	Блідо-жовтий	Жовто-зелений	Буро-коричневий	Темно-сірий з метал. блиском	Синьо-чорний з метал. блиском
Запах	Різкий	Різкий, задушливий	Різкий	Різкий	Різкий

У газоподібному, рідкому і твердому станах галогени побудовані з двохо-атомних молекул X₂, атоми в яких пов'язані між собою простим ковалентним σ-зв'язком.

Істотна відмінність енергій 2s- і 2p-орбіталей фтору, як і кисню, призводить до незначного внеску 2s-орбіталей в утворення молекулярних орбіталей 3σ і 4σ*. У результаті на енергетичній діаграмі молекули F₂ орбіталь 3σ розташовується нижче 1π орбіталей (Рис. 2.1). При переході до молекул Cl₂, Br₂, I₂ через зменшення різниці енергій (E(ns) – E(np)) в утворенні 3σ-орбіталей беруть участь як ns-, так і np-орбіталі, тому енергія 3σ-орбіталі буде вище енергій

1π-орбіталей (Рис. 2.1б). Таким чином, електронна конфігурація молекул галогенів змінюється від $(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (3\sigma)^2 (1\pi)^4 (2\pi^*)^4$ – для Флюору до $(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2 (2\pi^*)^4$ – для інших галогенів. При переході від Флюору до Йоду енергія атомних ns- і пр-орбіталей збільшується, а їхня різниця зменшується. Слід зазначити, що при цьому зменшується і різниця енергій між найвищою використаною та найнижчою вільною МО : $E_1 > E_2$ (Рис. 2.1) [10].

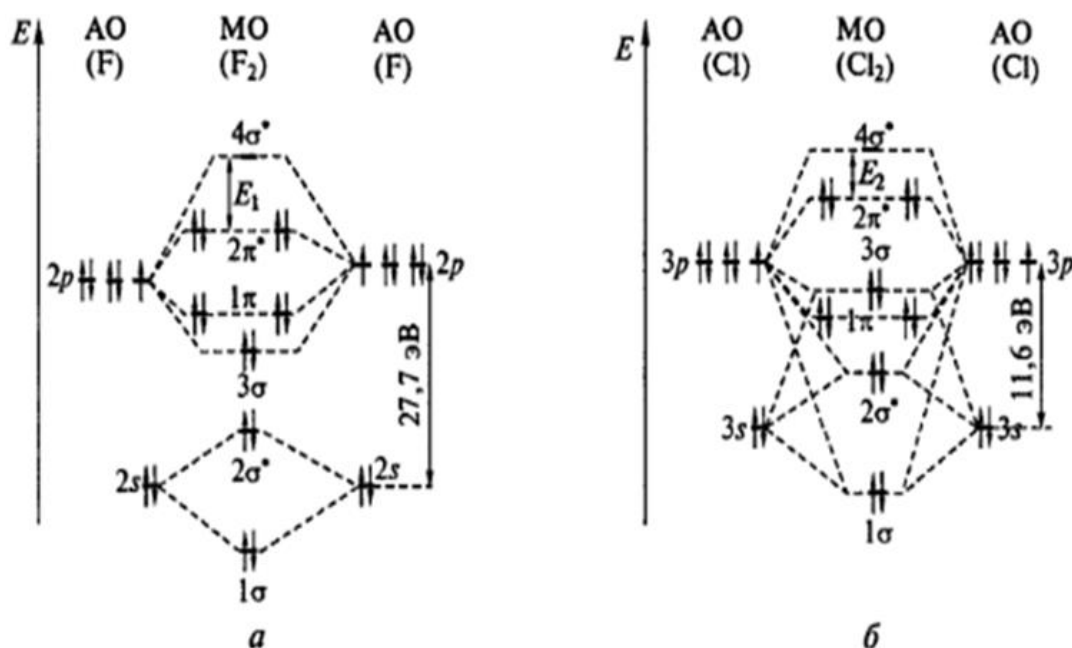


Рис. 2.1 – Схема молекулярних орбіталей молекул F_2 (а) і Cl_2 (б)

Співвідношення між енергіями E_1 і E_2 має важливе значення для пояснення забарвлення галогенів. Зменшення різниці енергій ns- і пр-підрівнів призводить і до збільшення енергії молекулярних орбіталей. Наявність електронів на антизв'язуючих молекулярних орбіталях призводить до дестабілізації молекули, особливо при малому її розмірі. Таким чином, міцність зв'язку X–X в молекулах галогенів змінюється по підгрупі немонотонно: $F_2 \ll Cl_2 > Br_2 > I_2$. Наприклад, енергія зв'язку F–F помітно менше, ніж Cl–Cl і Br–Br, і лише ненабагато більше, ніж I–I. Це обумовлено малим розміром атома фтору, сильним відштовхуванням чотирьох електронів на антизв'язуючих орбіталях та незначним вкладом дативного π-зв'язку. Найбільш міцною виявляється молекула хлору, яка за відсутності світла починає дисоціювати на атоми лише за 1 000 °C (Рис. 2.2) [10]. Ступінь термічної дисоціації $NaI_2 \rightleftharpoons 2NaI$ можна розрахувати $\alpha = \sqrt{\frac{K}{4p-K}}$ з використанням величини рК з Табл. 2.2. Останні також змінюються в ряді $F_2 \ll Cl_2 > Br_2 > I_2$.

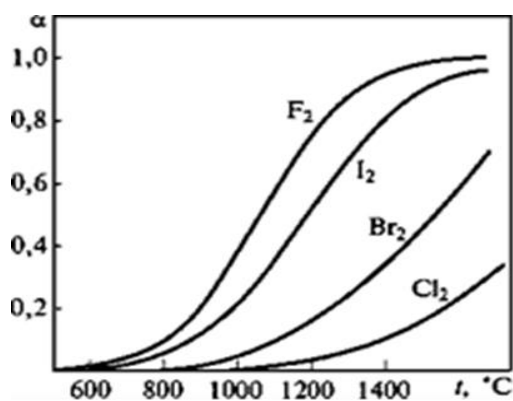


Рис. 2.2 – Ступінь термічної дисоціації α галогенів залежно від температури

У вільному вигляді усі галогени забарвлені. Забарвлення виникає через поглинання видимого світла, тобто при промотуванні електронів з $2p^*$ - на $4s^*$ -орбіталі. При переході від фтору до йоду різниця енергій ΔE цих орбіталей зменшується, а довжина хвилі λ поглиненого світла збільшується ($\Delta E = hc / \lambda$). Це призводить до зміщення смуг поглинання від фіолетової (400 нм) – для Флюору до жовто-зеленої (540–560 нм) – для Йоду.

Фтор F_2 – за стандартних умов газ світло-жовтого кольору, має різкий запах, дуже отруйний. Хлор Cl_2 – за стандартних умов газ жовто-зеленого кольору з різким запахом, дуже отруйний. За стандартної температури і підвищеного тиску переходить в рідкий стан. Рідкий хлор зберігають у сталевих балонах. Бром Br_2 – за стандартних умов важка ($\rho = 3,1 \text{ г/см}^3$) рідина червоно-бурого кольору, що має неприємний різкий запах, рідкий бром і його пари дуже отруйні, викликають важкі опіки органів дихання та шкіри. Він погано розчиняється у воді, проте добре розчинний в неполярних розчинниках: C_6H_6 , чотирьоххлористому вуглецю CCl_4 та ін. [18]. Йод I_2 – за стандартних умов кристалічна речовина темно-сірого кольору з характерним металевим блиском, яка легко та зворотно переходить з твердого стану в газоподібний, оминаючи рідкий. Погано розчиняється у воді, добре – в спирті (цей розчин використовують в медицині як антисептик) та в інших неполярних розчинниках.

Галогени по-різному розчиняються у воді. Фтор реагує з водою тому його розчинність безмежна. Від хлору до бромів розчинність збільшується, тому що зростають сили міжмолекулярної взаємодії між Hal_2 та H_2O . Очікуваного росту розчинності від бромів до йоду не відбувається, тому що великий за розміром I_2 руйнує структуру рідкої води.

У конденсованій фазі між молекулами галогенів реалізуються слабкі дисперсійні сили – ван-дер-ваальсові сили. Тому тут існує та ж закономірність

зміни температур топлення і кипіння, що і у інертних газів, оскільки в обох випадках вона зростає зі збільшенням розміру та поляризованості молекули, що призводить до росту енергії сил Ван-дер-Ваальса.

Наведені в Табл. 2.2 окислювально-відновні потенціали вказують на те, що галогени від фтору до броду є сильними окислювачами, тоді як йод – окислювач середньої сили, а астат більшою мірою вже відновник. Від Фтору до Астату окислювальні властивості зменшуються. Великі додатні значення ОВ-потенціалів для кисневмісних сполук галогенів свідчить про їхню суттєву окислювальну активність не залежно від середовища.

2.2.2. Отримання галогенів

Світове виробництво фтору вимірюється тисячами тон на рік, половина цієї кількості витрачається на переведення урану в гексафторид, який потім розділяють на ізоіпи. Фтор заіосовують для отримання гексафториду сірки, фтороплаітів, високотемпературних іонних провідників та в опіоелектроніки. Щорічно в світі виробляється близько 50 млн тон хлору, який використовується як сильний окислювач при відбілюванні целюлози, в органічному синтезі, при знезараженні питної води, а також для отримання барвників, фотоматеріалів і ліків. Бром є сировиною для синтезу броморганічних речовин, а також бромводню, бромідів і броматів. Основне заіосовування йоду і його сполук пов'язане з фармацевтичною промисловістю. Внаслідок широкого заіосовування галогенів виникає потреба в їхньому масштабному виробництві.

Хімічні методи отримання хлору малоефективні і витратні, тому на сьогоднішній день мають в основному історичне значення.

Найбільш простим, в плані організації процесу і конструкційних матеріалів для електролізера, є електрохімічний мембранний метод отримання хлору з розчину NaCl.

У багатьох конструкціях електролізерів (Рис. 2.3) [19] катод повністю занурений під шар аналіту (електроліту з анодного простору), а водень, що виділяється на катодній сітці, відводиться за допомогою труб та не може потрапити через діафрагму в анодний простір завдяки протитечії.

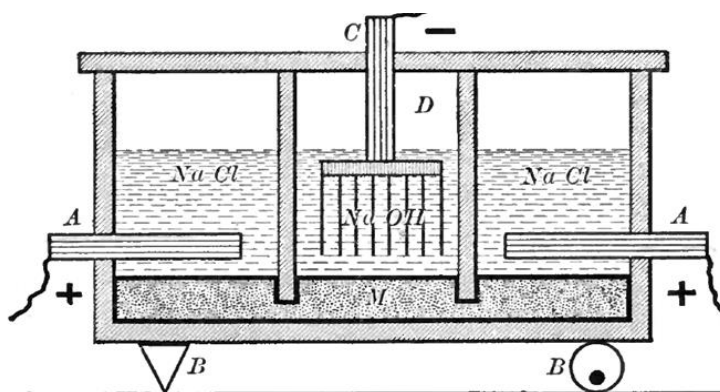
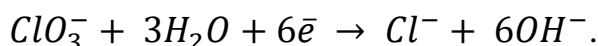
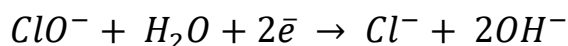
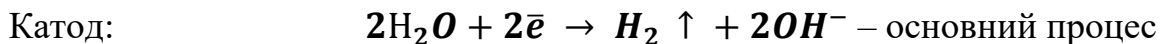
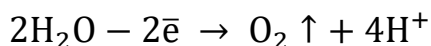
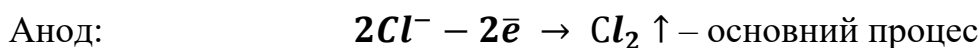


Рис. 2.3 – Схема діафрагмового електролізера для отримання хлору (A – анод, B – ізолятори, C – катод, D – простір, заповнений газами (над анодом – хлор, над катодом – водень), M – діафрагма)

Протиток – дуже важлива особливість пристрою діафрагмового електролізера. Саме завдяки йому стає можливим роздільне отримання лугів і хлору, тому що потік протидіє дифузії і міграції OH^- іонів в анодний простір. Якщо величина протитоку недостатня, то в анодному просторі у великій кількості починає утворюватися гіпохлорит-іон (ClO^-), який потім може окислюватися на аноді до хлорат-іона ClO_3^- [20]. Утворення хлорат-іона знижує вихід за током хлору і є основним побічним процесом в цьому методі. Так само шкодить і виділення кисню, яке, до того ж, призводить до руйнування анодів, а, якщо вони з вуглецевих матеріалів, то і до попадання в хлор домішок фосгену.

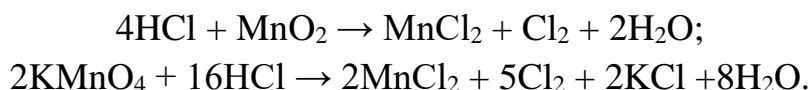
Процеси, що відбуваються в електролізері, можна описати наступним чином:



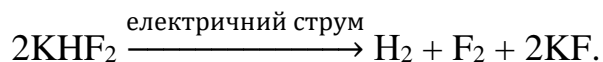
Як анод у діафрагмових електролізерах раніше використовувалися графітовий або вугільний електроди, а в сучасному виробництві їх в основному замінили титанові аноди з оксидно-рутенієво-титановим покриттям.

Завдяки відносній простоті і дешевизні діафрагмовий метод отримання хлору досі широко використовується в промисловості.

Необхідність отримання хлору в лабораторії виникає рідко. Для цього в основному використовуються реакції:



Вперше Фтор вдалося отримати Муассану електролізом фториду калію, розчиненому в безводному, рідкому фтористому водні, проте сучасний метод включає загальне рівняння електролітичної реакції отримання фтору:



У такому випадку промисловий метод базується на електролізі розплаву, що складається з KF і HF. При складі електроліту KF + 12HF електроліз ведеться за температури від -30 до -50 °C; при складі електроліту KF • HF температура електролізу вище 250 °C, але мабуть, найбільш зручним є склад електроліту KF • 2HF, який розплавляється нижче 100 °C, а електроліз ведеться за 90–120 °C за безперервної подачі фтористоводневого газу в електролізер (Рис. 2.4) [10].

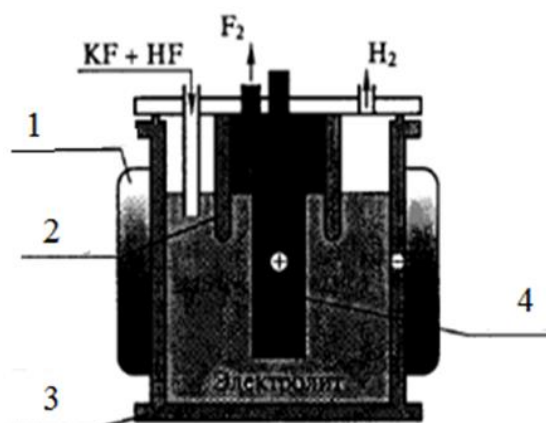
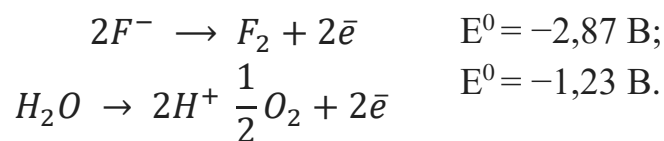


Рис. 2.4 – Схема електролізера для отримання фтору
(1 – система охолодження, 2 – стальний циліндр, 3 – стальний корпус
(катод), графітовий стержень (анод))

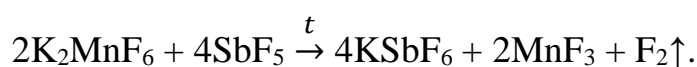
На аноді виділяється фтор, на катоді – водень. Для електролізера використовують сталь і червону мідь, нікель; аноди – вугільні або графітові. Для відводу тепла, що виділяється, ванну охолоджують зовні. В анодному газі міститься до 4–8 % HF. Після відділення HF виходить газ складу: 99 % F₂, 0,12–0,14 % CO₂, 0,3–0,5 % O₂ і 0,1–0,4 % N₂.

При проведенні електролізу у водному розчині фторид-іона на аноді можуть протікати реакції:



Значення потенціалу окислення цих реакцій показує, що електроліз розчину фторид-іона привів би до виділення на аноді кисню, а не фтору, тому добування фтору проводять електролізом з розплаву, як це наведено вище.

За лабораторних умов фтор можна отримати розкладанням вищих фторидів деяких металів: $2MF_4 \xrightarrow{t} 2MF_3 + F_2\uparrow$ ($M = \text{Ce, Mn}$),



Бром добувають шляхом обробки реакційної суміші солей хлором за рН 3,5, щоб уникнути утворення солей оксокислот бромиду: $MgBr_2 + Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + Br_2$. Розчин, який містить бром, обробляють содою, потім підкислюють і бром, що утворився, переганяють з водяною парою [18].

Аналогічним способом виділяють *йод* з морської і бурової вод, де він міститься у вигляді йодидів (бурові води, містять в середньому 0,003 % I) окисленням в слабкокислому середовищі хлором: $2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$.

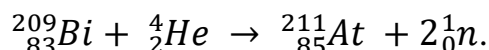
Вільний йод, що виділився з метою очищення, знову переводять в HI, пропускаючи через сірчаний газ, а потім знову окислюють хлором до йоду в присутності сірчаної кислоти $I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$.

У лабораторії бром і йод одержують взаємодією галогенідів з окислювачем (MnO_2) в кислому середовищі:



Йод також може бути отриманий при окисненні йодидів солями деяких перехідних металів (Cu (II), Fe (III)): $2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4$ [8].

Астат ${}_{85}At$ отримують бомбардуванням ядер вісмуту α -частинками:



З огляду на сильну радіоактивність астату, поки вдалося отримати розчини його сполук тільки з низькою концентрацією 10^{-8} моль/л.

2.2.3. Хімічні властивості галогенів

За хімічними властивостями галогени – найактивніші неметали. Всі галогени проявляють високу окислювальну активність, яка зменшується при переході від фтору до астату. Через низькі енергії дисоціації (Табл. 2.3) і високі енергії гідратації іона найбільш реакційно здатним з галогенів виявляється фтор. Він взаємодіє безпосередньо з усіма елементами, крім He, Ne, Ar.

Таблиця 2.3

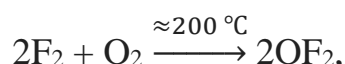
Реакції галогенів з простими речовинами

Неметали	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
He, Ne, Ar	Не взаємодіють			
Kr, Xe	ΞF _n , n = 2, 4, 6	Не взаємодіють		
Галогени	XF (X = Cl, Br, I); XF ₃ (X = Cl, Br, I); XF ₅ (X = Cl, Br, I) XF ₇ (X = I)	BrCl, ICl, IBr I ₂ Cl ₆		
O ₂	OF ₂ F ₂ O ₂ (В електророзряді)	Не взаємодіють		
S	SF ₆ , S ₂ F ₁₀	S ₂ Cl ₂ , SCl ₂ , SCl ₄	S ₂ Br ₂	Не взаємодіє
N ₂	Не взаємодіють			
P	PHal ₃ та PHal ₅			PI ₃ , P ₂ I ₄ , PI ₅
H ₂	З вибухом в темряві	З вибухом на світлі	Реагує вище 200 °С; Pt – ката- лізатор	Рівновага H ₂ + I ₂ = 2HI зміщена ліворуч
Метали	Спалахують	Реагують при нагріванні		

Як вже вказувалось, фтор реагує з усіма простими речовинами, навіть з благородними газами. Найяскравішим прикладом реакційної здатності фтору є легкість, з якою він вступає в реакцію з ксеноном за м'яких умов, утворюючи кристалічні фториди ксенону $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2$ (XeF_4 , XeF_6).

Інші галогени не взаємодіють з ксеноном: $\text{Xe} + \text{Hal}_2 \nrightarrow$.

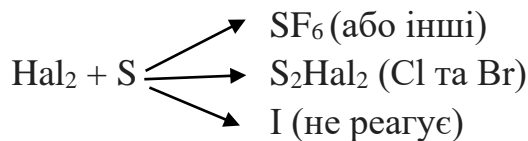
При взаємодії з киснем фтор утворює дифторид кисню:



а інші галогени – оксиди галогенів, у першу чергу діоксид:

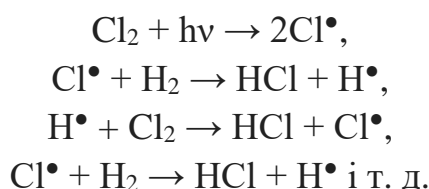


Взаємодія фтору з сіркою супроводжується виділенням тепла і приводить до утворення численних фторидів сірки. Наприклад:



Без нагрівання фтор реагує і з багатьма неметалами (H_2 , S , C , Si , P); реакція при цьому протікає з вибухом, наприклад $\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HF}$, інші галогени реагують за реакцією $\text{Hal}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HHal}$.

За стандартних умов, без освітлення вони практично не реагують з воднем, тоді як при нагріванні або при освітленні (наприклад, на прямому сонячному світлі) ця реакція протікає з вибухом за наведеним нижче для хлору радикальним нерозгалуженим ланцюговим механізмом:



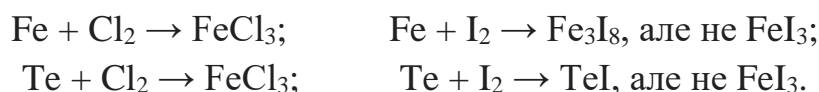
Реакція з хлором та бромом відбувається під дією ультрафіолетового випромінювання, а з йодом – при нагріванні.

Галогени екзотермічно реагують один з одним, утворюючи сполуки зі стехіометричним співвідношенням: XY , XY_3 , XY_5 і XY_7 , де X – галоген з більш високим зарядом ядра.

Усі галогени, крім йоду, взаємодіють з металами, проявляють окислювальні властивості і окислюють метал до високих ступенів окислювання $\text{Me} + \text{Hal}_2 \rightarrow \text{MeHal}_n$ (F , Cl , Br – при нагріванні).

У зв'язку з тим, що галогенід-йод I^- – достатньо сильний відновник, йодиди металів з високими ступенями окислення досить часто отримати неможливо, особливо якщо вони проявляють окислювальну активність. Деякі реакції взаємодії йоду з такими металами наведені нижче.

Йод та деякі йодиди не отримані, оскільки I^- – відновник:



Кислотно-основні та окислювально відновні властивості можна проілюструвати реакціями галогенів зі складними речовинами.

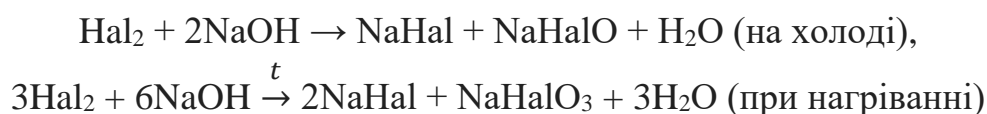
1. *Взаємодія з водою.* Фтор, на відміну від інших галогенів, окисляє воду:



Розчинення інших галогенів у воді – складний процес, що включає як процес розчинення X_2 (тв., р., г) \rightleftharpoons X_2 (розчин), так і реакцію диспропорціонування $X_{2(\text{розчин})} + H_2O \rightleftharpoons HOX + HX$. Концентраційні константи, що описують сумарний процес, зменшуються в ряді Cl–Br–I:

	Cl	Br	I
K _c	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-13}$
	→ кислотні властивості зменшуються		

2. *Взаємодія з лугами.* Галогени реагують з лугами за реакціями диспропорціонування двома способами:

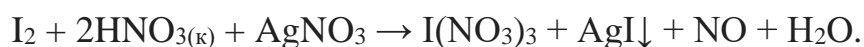


	Cl	Br	I
K _c	$7,5 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^8$	30

Додавання лугу зміщує реакцію взаємодії галогенів з водою практично повністю праворуч, про що свідчать великі значення K_c.

3. *Взаємодія з кислотами.* Всі галогени, крім йоду, не взаємодіють з концентрованою азотною кислотою HNO_{3(к)}, тому що для них характерні в основному окислювальні властивості. Тоді як йод, у якого вже бувають відновні властивості, під дією нітратної кислоти окислюється у водному середовищі до йодноватої кислоти $3I_2 + 10HNO_{3(к)} \rightarrow 6HIO_3 + 10NO_2 \uparrow + 2H_2O$.

Енергія гетеролітичного розриву зв'язку I–I найменша у галогенів (866 кДж/моль, Табл. 2), тому в реакціях з деякими кислотами (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄) він може утворювати солі, виступаючи катіоном:



У реакціях з оксидами галогени, особливо фтор, виконують функцію окислювача і галаген-агента. Так, в атмосфері фтору згорає порошок кварцу $SiO_2 + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + O_2$, монооксид карбону з хлором рівноважно утворює фосген $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$.

У реакціях з солями галогени можуть бути як окислювачами, так і відновниками. Реакція $2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$ ілюструє як від I до F підвищуються окислювальні властивості, а реакція $KClO_3 + I_2 \rightarrow KIO_3 + Cl_2$ ілюструє підвищення відновних властивостей від F до I. Слід зазначити, що в атмосфері фтору розкладається багато солей $2F_2 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaF + SO_2F_2 + O_2$.

Таким чином, наведені вище реакції свідчать про зменшення окислювальних і кислотних властивостей в ряді галогенів від F до I. Так, йод в деяких реакціях з кислотами може виявляти відновні властивості, а утворення солей з катіоном йоду вказує на його основні властивості.

2.3. Галогеноводні

Сполуки галогенів з воднем HX , де X – будь-який галоген, називаються галогеноводнями. Внаслідок високої електронегативності галогенів узагальнена електронна пара зміщена в їхній бік, тому молекули цих сполук з ковалентним зв'язком достатньо полярні. Ступінь іонності зв'язку зменшується при переході від HF до HI з 43 до 5 % (Табл. 2.4).

2.3.1. Будова і фізичні властивості галогеноводнів

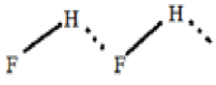
За стандартних умов галогеноводні – безбарвні гази з різким запахом. Із зростанням розмірів молекул посилюється міжмолекулярна взаємодія, і, як наслідок, підвищуються температури топлення і кипіння. Однак для HF значення температур плавлення і кипіння, отримані екстраполяцією у ряді однотипних сполук $HF-HCl-HBr-HI$, виявляються істотно нижче знайдених експериментально (Табл. 2.4).

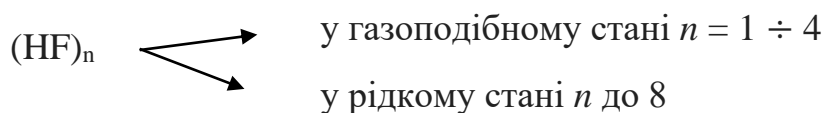
Таблиця 2.4

Деякі властивості галогеноводнів

	HF	HCl	HBr	HI
Довжина зв'язку, нм	0,092	0,128	0,141	0,161
Енергія зв'язку, кДж/моль	563	432	366	298
Іоність зв'язку, %	43	14	12	5
Ступінь дисоціації $HHal(g) \rightleftharpoons 0,5H_2 + 0,5Hal_2$ (1000 °C)	–	0,014 %	0,5 %	33 %
Ступінь дисоціації в 0,1 н. розчині	9,6	92,5	93,5	95,2
T топлення, °C	–83,2	–114,2	–87,2	–50,8
T кипіння, °C	19,5	–85,60	–66,7	–35,6

Аномально високі температури плавлення і кипіння фтороводню пояснюються посиленням міжмолекулярної взаємодії за рахунок утворення водневих

зв'язків між молекулами HF. Твердий фтороводень складається з зигзагоподібних полімерних ланцюгів , а в рідкому і газоподібному HF навіть близько $t_{\text{кип}}$, крім димеру, присутні олігомери $(\text{HF})_n$, причому з пониженням температури ступінь полімеризації зростає:



Утворення олігомерів $6\text{HF} \rightarrow (\text{HF})_6$ за рахунок водневих зв'язків ($\Delta H \leq 30$ кДж/моль на один водневий зв'язок). Для інших галогенів утворення водневих зв'язків не характерне, тому що їхнє утворення $6\text{HNaI} \rightarrow (\text{HNaI})_6$ відбувається як ендотермічний процес з $\Delta H > 0$ через меншу електронегативність галогену.

У концентрованій HF, крім аніону F^- , присутні аніони HF_2^- (помітна кількість), H_2F_3^- і H_3F_4^- (сліди). Будова цих аніонів зигзагоподібна, крім HF_2^- , у якого лінійна будова з делякалізованим ковалентним σ -зв'язком (F---H---F).

Наявність таких аніонів зменшує ступінь дисоціації фтороводневої (фторидної) кислоти, яка в концентрованих розчинах, на відміну від інших галогеноводневих кислот, належить до слабкої. Її дисоціація може бути описана двома потоками: $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ і $2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HF}_2^-$, тоді як у інших галогенів $\text{HNaI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{NaI}^-$. У дуже розведених кислотах здатність до утворення водневих зв'язків між молекулами HF зменшується, а між молекулами HF і H_2O збільшується, і фторидна кислота стає сильною.

2.3.2. Хімічні властивості галогеноводнів

Безводні HNaI – енергійні реагенти з різноманітними властивостями, здатні до галогенування металів, неметалів, гідридів, оксидів і сполук багатьох інших класів. Дуже часто кінетичні труднощі призводять до того, що термодинамічно можливі реакції не завжди протікають за відсутності каталізаторів, без термічного або фотолітичного збудження.

У сухому вигляді галогеноводні достатньо інертні і вступають у взаємодію з обмеженим числом реагентів. Водні розчини галогеноводнів мають властивостями сильних безкисневих кислот, і в хімічному плані HNaI стає активним, в першу чергу, завдяки наявності катіона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$. Хімічні властивості всіх HNaI можна проілюструвати на прикладі HCl.

1. Соляна кислота енергійно взаємодіє з багатьма металами, що стоять в електрохімічному ряді напруг металів до водню $\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2$. У концентрованому розчині при нагріванні вона може взаємодіяти навіть з металами, що стоять в ряді напруги за воднем, проте біля нього, тому що в таких реакціях метали входять не до складу катіона, а до складу аніона:

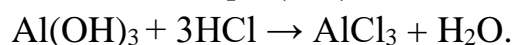
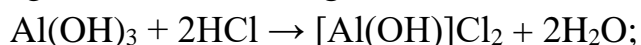
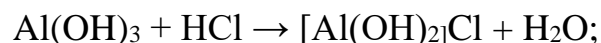
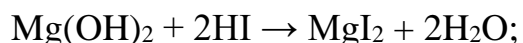
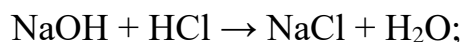


2. Соляна кислота реагує з оксидами основних і амфотерних металів:



У цих реакціях ілюструються основні властивості металів, що утворюють катіони. Тільки фторводнева кислота здатна вступати в реакцію з кислотними оксидами з утворенням фторовмісних аніонів. Так наприклад, вона руйнує скло і силікати: $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ [20].

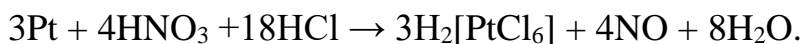
3. Соляна кислота взаємодіє з лугами, основами і амфотерними гідроксидами з утвореннями солей:



У випадку фтороводнової кислоти реакція з лугом відбувається за двома потоками: $\text{NaOH} + 2\text{HF} = \text{NaHF}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaOH} + \text{HF} = \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$.

У цьому випадку реалізується унікальна ситуація, коли одноосновна кислота HF утворює кислі солі NaHF_2 .

4. Соляна кислота не вступає в кислотно-основну взаємодію з кислотами, проте в реакції з концентрованою HNO_3 може бути відновником (суміш $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ отримала назву «царська водка», тому що вона здатна окислювати благородні метали, в першу чергу золото і платину, завдяки виділенню атомарного хлору при розкладі NOCl) $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{NOCl} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;



Плавинова кислота може реагувати з H_2SiO_3 як фтороагент з утворенням гексофторосилікатної кислоти $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 3\text{H}_2\text{O}$.

5. Соляна кислота реагує з основними і амфотерними оксидами з утворенням солей $\text{FeO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2$.

Як вже вказувалось вище, з кислотними оксидами реагує лише HF, виконуючи функцію фтороагента $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$.

6. Соляна кислота взаємодія з солями за трьох умов:

- $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (виділяється газ);
- $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl} \rightarrow 3\text{NaCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ (утворюється слабкий електроліт H_3PO_4);
- $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$ (утворюється осад).

7. Слід враховувати що соляна кислота може бути як окислювачем за воднем $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$, так і відновником за галогеном $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Якщо в окисно-відновних реакціях галогеноводні (крім HF) виступають як відновники, то їхня відновна активність в ряді $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ підвищується.

8. Реакції неметалів з галогеноводневими кислотами не характерні, як що не брати до уваги реакції, в яких кислота вступає в окислювально-відновні реакції:

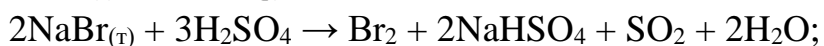
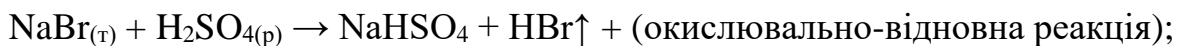


2.3.3. Отримання галогеноводнів

- Прямий синтез з елементів. За стандартних умов, без освітлення галогени практично не реагують з воднем, тоді як при нагріванні або при освітленні (наприклад, на прямому сонячному світлі) ця реакція протікає з вибухом для фтору та хлору (реакція з вибухом є наслідком ланцюгового механізму реакції, проте якщо водень підпалити на повітрі, а потім помістити в посудину з хлором, він згоряє без вибуху). Бажано реакцію водню з хлором та бромом проводити під дією ультрафіолетового випромінювання з йодом при нагріванні, а з фтором – без додаткового ініціювання $\text{H}_2 + \text{Hal}_2 \rightleftharpoons 2\text{HHal}$ [17].

Спалювання хлору з воднем є важливим промисловим способом отримання HCl. Потім в основному хлороводень, який утворився, розчиняють у воді з утворенням соляної кислоти, а деяка його кількість йде на отримання хлористого метилу і етилу, хлорсульфонової кислоти.

- Витіснення HHal з їхніх солей. Газоподібні HHal виділяються при дії концентрованих розчинів нелетких кислот на тверді іонні галогеніди металів:



$2\text{NaI}_{(т)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (не отримано HI тому, що відбувається тільки окислювально-відновна реакція).

- Гідроліз галогенідів неметалів $\text{PCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$.
- Під дією H_2SO_4 (конц.) з твердих фторидів і хлоридів витісняються HF
 $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} + \text{CaSO}_4\downarrow$ (промисловий спосіб добування HF).

2.4. Галогеніди

Галогенідами називають бінарні сполуки галогенів, у яких галоген виявляє ступінь окислення -1 .

2.4.1. Класифікація і хімічні властивості галогенідів

Галогеніди металів в більшості випадків мають явно виражений сольовий характер, а до типових солей належать перш за все галогеніди лужних та лужно-земельних металів. У цих сполуках переважно іонний тип зв'язку і відповідно основні властивості. Галогеніди металів тугоплавкі у воді, здебільшого легко розчинні і практично повністю дисоціюють і мало піддаються або взагалі не піддаються гідролізу.

У галогенідів неметалів, наприклад SiCl_4 , CCl_4 , S_2Cl_2 , переважно ковалентний тип зв'язку, і, на відміну від галогенідів металів, вони в більшості випадків леткі, нерозчинні у воді (часто повністю розкладаються водою), виявляють кислотні властивості.

У галогенідів, амфотерних металів, як і взагалі у солей слабких основ і сильних кислот, дисоціація супроводжується частковим гідролізом, який, проте, в слабо розведених розчинах в більшості випадків не йде далеко. Зв'язок в цих галогенідах іонно-ковалентний і властивості амфотерні.

Таким чином, за характером зв'язку елемент-галоген прості галогеніди поділяють на іонні, ковалентні та іонно-ковалентні, що мають змішаний тип зв'язку з переважанням внеску тієї чи іншої складової.

За хімічними властивостями галогеніди поділяють на несолетворні (S_2F_2 , OF_2 , O_2F_2 , OsF_8) та солетворюючі, які, в свою чергу, поділяються на основні, кислотні та амфотерні в залежності від типу зв'язку елемент-галоген.

Хімічні властивості галогенідів, наведені в Табл. 2.5, показують, що основні галогеніди в результаті кислотно-основних реакції потрапляють до

складу катіонів, що і свідчить про їхній основний характер; кислотні галогеніди в результаті кислотно-основних реакції утворюють аніони, що і підтверджує їхній основний характер; амфотерні галогеніди в реакціях можуть утворювати як катіони і виявляти основний характер, так і аніони з виявленням кислотного характеру. Подібний характер галогеніди проявляють не тільки у водних розчинах, але й в розчині рідкого HF та деяких рідких фторидів неметалів.

2.4.2. Отримання галогенідів

1. Галогеніди металів добувають прямою взаємодією металів з галогенами. Для цього пропускають відповідний газоподібний галоген над поверхнею нагрітого металу $Zn + Cl_2 = ZnCl_2$. Галогеніди неметалів в деяких випадках теж можуть бути отримані прямою взаємодією відповідних простих речовин $2P + 3Cl_2 \rightarrow 2PCl_3$ (для отримання пентахлориду фосфору проводять реакцію між хлором і трихлоридом фосфору $PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$) [15].

2. Галогеніди можна отримати прямою взаємодією галогеноводнів з металами, що в ряді напруги стоять до водню. Слід звернути увагу на те, що водень створює відновну атмосферу, і метали окислюються не до високих ступенів окислення: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$. В такого типу реакції вступають і основні, і амфотерні метали $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$, $2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$. Галогеніди у промисловості добувають галогенуванням оксидів за допомогою Cl_2 (Br_2) у присутності коксу (вугілля) як відновника. Як галогенуючі речовини, крім хлору, можна використати також CCl_4 , SO_2Cl_2 , $POCl_3$:



3. Галогеніди можна отримати взаємодією соляної кислоти з основними та амфотерними оксидами: $Me_2O_n + 2nHCl \rightarrow 2MeCl_n + nH_2O$.

4. Замість оксидів в реакції з $HNaI$ можна використати луги, основи або амфотерні гідроксиди: $Me(OH)_n + HF \rightarrow MeF_n + H_2O$.

5. Відновленням галогенідів металів можна отримати галогеніди металів в інших ступенях окислення: $2FeCl_3 + 2Hg \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2FeCl_2$, $Cu + CuCl_2 \rightarrow Cu_2Cl_2$.

6. У водних розчинах найбільш зручними реакціями добування галогенідів є реакції лугу: $AgNO_3 + KCl \rightarrow KNO_3 + AgCl\downarrow$ (утворення оксиду).

Хімічні властивості галогенідів

Основні	Кислотні	Амфотерні
іонний тип зв'язку	ковалентний	іонно-ковалентний
А) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$ $\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{NaOH}$	$\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOHCl} + \text{HCl}$ $\text{AlF}_3 + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$
Б) $\text{NaCl} + \text{OH}^- \nrightarrow$ $\text{MgCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{Cl}^-$	$\text{PCl}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SiF}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnCl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow (\text{ZnOH})\text{Cl} + \text{Cl}^-$ $\text{ZnCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Cl}_2$ $\text{ZnCl}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$
В) $\text{NaCl} + \text{H}^+ \nrightarrow$ $\text{NaF} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HF} + \text{Na}^+$ $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$	$\text{PCl}_5 + \text{H}^+ \nrightarrow$ $\text{SiF}_4 + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{AlCl}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{AlPO}_4 \downarrow + 3\text{HCl}$ $\text{ZnF}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{HF}$
Г) $\text{NaCl} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{Na}^+$	$\text{SiF}_4 + 2\text{NaF} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6$	$\text{AlCl}_3 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{AlPO}_4 \downarrow + 3\text{NaCl}$
Д) $3\text{NaF} + \text{AlF}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{NaF} + \text{SbF}_5 \rightarrow \text{NaSbF}_6$	$\text{ZnF}_2 + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{ZnSiF}_6$
Е) Поведінка в рідкому HF $3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^- (\text{H}^+ + \text{HF}_2^-) - \text{розчинник}$ $\text{SbF}_5 + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{SbF}_6^- + \text{H}_2\text{F}^+ (\text{кислота})$ $\text{KF} + \text{HF} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{HF}_2^- (\text{основа})$ $\text{HNO}_3 + 2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{HF}_2^-$ (HNO_3 в HF _(ж) основа)	$\text{SbF}_5 + \text{KF} \rightarrow \text{KSbF}_6$ (нейтралізація)	
Ж) реакції $\text{NaHal} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} \rightarrow \text{от F к I} - \text{зростає відновна активність}$		

2.4.3. Будова деяких галогенідів

Основні галогеніди майже завжди утворюють іонно-координаційні $\text{NaCl}_{6/6}$ (гранецентровано кубічно), $\text{Cs}_{8/8}$ (об'ємноцентровано кубічно), кислотні – кристалізуються в молекулярних, а іноді в іонних (PCl_4^+ , PCl_6^-) ґратках, а амфотерні мають як іонну (ZnCl_2), та і молекулярну будову (Табл. 2.6).

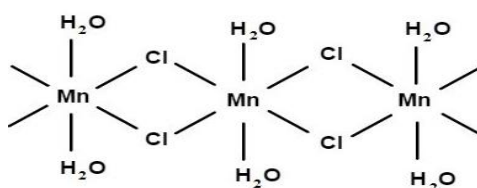
Таблиця 2.6

Молекулярна будова амфотерних галогенідів

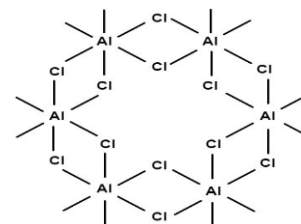
Острівні Al_2Br_6



Ланцюгові $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Слоїсті AlCl_3



2.5. Інтергалогеніди (інтергаліди)

На відміну від елементів інших груп, галогени взаємодіють один з одним з утворенням великої кількості так званих міжгалогенних сполук (або інтергалогенідів) загальної формули HalHal'_n ($n = 1, 3, 5, 7$ (ClF_3)). Відомі також гомоядерні полікатиони $(\text{HalHal}'_n)^+$ (ClF_2^+) і поліаніони $(\text{HalHal}'_n)^-$ (ClF_4^-) галогенів, в яких n має парні значення $n = 2, 4, 6, 8$ (Hal – центральний, Hal' – периферійний галогени).

Галогени екзотермічно реагують один з одним, утворюючи сполуки з чотирма стехіометричними співвідношеннями: XY , XY_3 , XY_5 і XY_7 , де X – галоген з більшим зарядом ядра. На сьогоднішній день синтезовані інтергаліди: ClF , ClF_3 , ClF_5 , IF_7 , BrCl – безбарвні газы; BrF , BrF_3 , BrF_5 , IF_5 – жовті рідини; IF , IF_3 , ICl , ICl_3 – тверді червоні.

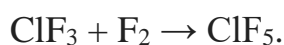
Стійкість інтергалідів можна оцінити за двома характеристиками:

- у одного і того ж периферійного галогену стійкість зростає з ростом « n »;
- чим більшою є різниця електронегативності між центральним і периферійним галогеном, тим стійкішим є інтергалогенід. Останні можна розмістити в ряд: $\text{IF}_7 > \text{IF}_5 > \text{BrF}_5 > \text{IF}_3 > \text{BrF}_3 \approx \text{IF} > \text{ClF}_3 > \text{ClF} > \text{ICl}_3 \approx \text{ICl} > \text{IBr} > \text{BrCl}$ (з ряду

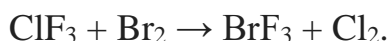
випадає $3\text{BrF} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{BrF}_3$). Це термодинамічний ряд, причому $\Delta G < 0$ для всіх галогенідів, але по ряду зменшується. Лабільність в ряді не враховується.

2.5.1. Способи отримання і хімічні властивості інтергалогенідів

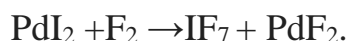
1. Прямий синтез між галогенами $\text{Hal}_2 + \text{Hal}_2' \rightleftharpoons 2\text{HalHal}_n'$ за умов:
 - а) хлориди за $t = -10 \div -30$ °С;
 - б) фториди за $40 \div 200$ °С і підвищеного Р;
 - в) чим більше «n», тим більше Р і надлишок Hal.
2. Фториди галогенів отримують дією фтору на фторид галогену:



3. Для добування можна використати реакцією заміщення:

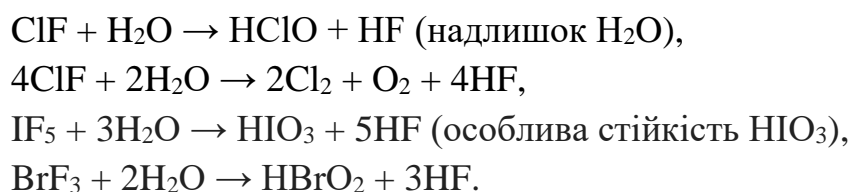


4. Фторування PdI_2 – ще кращий спосіб отримання IF_7 :



Добуті інтергаліди зберігають за низької температури, за відсутності вологи, яка в малих кількостях діє як каталізатор розкладу $\text{ClF}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Cl}_2 + \text{F}_2$.

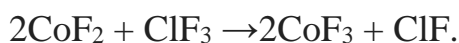
Усі інтергалогеніди мають кислотний характер, негайно і повністю гідролізуються водою, з утворенням галогеноводневих кислот. Чим більшою є полярність міжгалогенної сполуки, тим повніше протікає гідроліз:



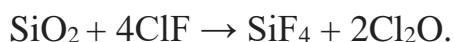
При взаємодії лугу з інтергалогенідами утворюються солі тих кислот, що утворюються в реакціях гідролізу цих інтергалідів [5]:



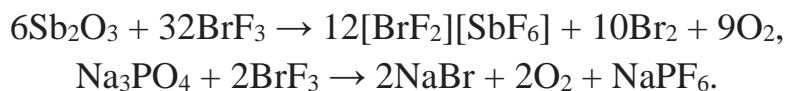
Міжгалогенні сполуки, подібно до індивідуальних галогенів, є сильними окислювачами $\text{ICl} + \text{KI} \rightarrow \text{KCl} + \text{I}_2$. Їх часто використовують в лабораторній практиці для отримання вищих галогенідів перехідних металів:



У реакціях інтергаліди можна використовувати як галогенагенти:



Дуже часто інтергалогеніди в одній реакції виконують дві функції: і як окислювача, і як галогенагента:



Інтергалогеніди можуть виступати як в ролі кислот, так і в ролі основ Льюїса. При цьому з XY_n утворюються аніон XY_{n+1}^- і катіон XY_{n-1}^+ . Наприклад, при розчиненні трифториду бром у SbF_5 утворюються кристали $[\text{BrF}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$, що містять подібні іони: $\text{SbF}_5 + \text{BrF}_3 \rightarrow [\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ (основні властивості BrF_3).

Між основним і кислотним галогенідами в апротонних розчинниках можлива реакція нейтралізації, в якій KF – основа, BrF_3 – кислота Льюїса:



У рідкому стані відбувається самоіонізація інтергалідів:

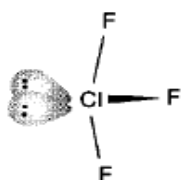


Рідкі інтергаліди використовують як розчинники для отримання солей $\text{BrF}_3 + \text{KF} \rightarrow \text{K}[\text{BrF}_4]$. Солі стійкіші за інтергалогеніди.

2.5.2. Будова інтергалогенідів

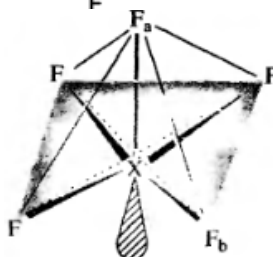
Метод ВС

ClF_3 sp^3d
Т-подібна

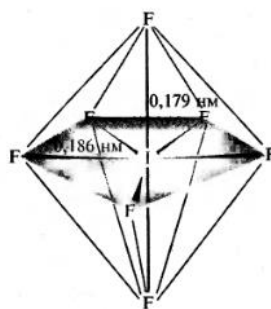


Має п'ять пар валентних електронів навколо атома хлору, утворюють тригонально-біпірамідне оточення

IF_5 sp^3d^2
Квадратна піраміда

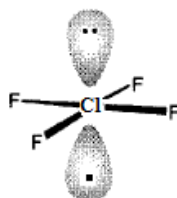


IF₇ sp³d³
пентагональна
біпіраміда



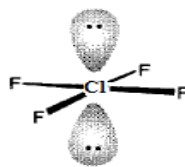
ClF₄• sp³d²
квадрат

радикал з надлишком енергії
ΔG > 0



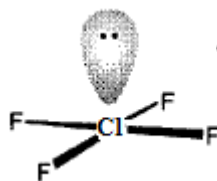
ClF₄⁻ sp³d²
квадрат

⌊⁻ введення e⁻ стабілізує ClF₄•



ClF₄⁺ sp³d
квадрат

⌊⁺ видалення e⁻ стабілізує ClF₄•



Ці іони існують при самоіонізації рідких інтергалогенідів:



В інтергалідах і їхніх іонах реалізується ковалентний полярний зв'язок.

2.6. Фториди кисню

Бінарні кисневі сполуки фтору називають фторидами кисню внаслідок того, що за електронегативністю фтор перевершує кисень. Інші галогени у кисневих сполуках формально виявляють позитивні ступені окиснення, і тому належать до оксидів галогенів. Зв'язок галоген–кисень неміцний, що викликано сильним взаємним відштовхуванням атомів з високою електронегативністю і слабким рπ-дπ-зв'язуванням. Тому оксиди галогенів нестійкі і вибухають не

тільки при нагріванні, але й при незначних механічних, теплових та електромагнітних впливах. Більш детально про оксиди галогенів можна прочитати у роботі [5].

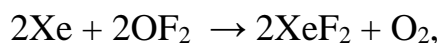
Не зважаючи на те що фториди не належать до оксидів можна навести коротку інформацію про їхню будову, способи добування та деякі фізичні та хімічні властивості, які можна буде використовувати далі для порівняння цих сполук з оксидами галогенів (Табл. 2.7).

Таблиця 2.7

Будова та деякі фізичні властивості фторидів кисню

	$T_{\text{топл.}}$		
OF_2	-224°C		Фторид кисню, безбарвний газ, практично не розчинний у воді, розкладається за температури $200\text{--}250^\circ\text{C}$.
O_2F_2	-154°C		Жовто-помаранчева тверда речовина, дуже нестійка за 222 K , $\tau_{1/2} = 220\text{ хв}$.
O_3F_2	-180°C		Темно-червона рідина, вибухає за температури 90 K .
O_4F_2	-191°C		Червоно-коричнева тверда речовина, що розкладається за температури 77 K .

На сьогоднішній день відомо, що речовину, яку раніше вважали O_3F_2 , ймовірно, є сумішшю O_4F_2 і O_2F_2 . Дифторид дикисню – дуже сильний окисник і фторуєчий реагент навіть за дуже низьких температур. Він перетворює ClF у ClF_3 , BrF_3 у BrF_5 , SF_4 у SF_6 :

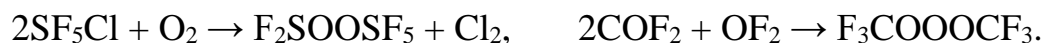


Дифторид кисню можна отримати пропусканням газоподібного фтору крізь 2 % – водний розчин гідроксиду натрію: $2\text{F}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{OF}_2 \uparrow + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$.

Дифторид дикисню отримують за реакцією взаємодії кисню і фтору, суміш кисню і фтору пропускають за низького тиску через трубку, яку охолоджують рідким азотом до -180°C : $\text{O}_2 + \text{F}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{F}_2$.

Тетраоксидифторид є димером радикала діоксигенілфториду FO_2 , у температурному діапазоні від -175 до -185°C радикал і його димер співіснують у вигляді рівноважної суміші $2\text{FO}_2 \rightleftharpoons \text{F}_2\text{O}_4$.

Останнім часом інтерес до отримання енергійних окисників для ракетного палива стимулював вивчення пероксосполук фтору з високою електронегативністю $2\text{SO}_3 + \text{F}_2 \rightarrow \text{FO}_2\text{SOOSO}_2\text{F}$:



2.7. Оксиди галогенів

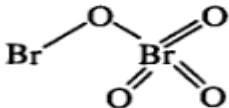
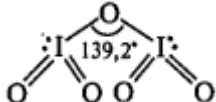
2.7.1. Будова оксидів галогенів

Усі оксиди хлору мають різкий запах, термічно і фотохімічно нестабільні, схильні до вибухового розпаду, мають позитивний $\Delta H_{\text{утв}}$ [15].

Cl_2O	$\begin{array}{c} \text{sp}^3 \\ \text{Cl} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Cl} \\ \text{110,9}^\circ \end{array}$	Колір від жовтого до червоного, газ, при нагріванні вибухає
ClO_2	$\begin{array}{c} \text{sp}^3 \\ \text{O} \text{---} \text{Cl} \text{---} \text{O} \\ \text{117,6}^\circ \end{array} \leftrightarrow \text{O}=\text{Cl}-\text{O} \cdot \leftrightarrow \cdot \text{O}=\text{Cl}-\text{O}$	Колір від жовтого до помаранчевого, газ, вибухає
Cl_2O_6 (ClO_3)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad \text{119}^\circ$	Червона масляниста рідина
Cl_2O_7	$\begin{array}{c} \text{sp}^3 \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \quad \text{119}^\circ$	Найбільш стійкий, безбарвна масляниста рідина.

При переході від Cl_2O до Cl_2O_7 довжина зв'язку зменшується, кратність зростає.

Оксиди бромю були охарактеризовані тільки зовсім недавно і вивчені ще недостатньо. Всі вони мають низьку термічну стійкість.

Br_2O	Червоно-коричнева рідина, розкладається за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$ Пербромат бромю	
BrO_2 (Br_2O_4)	$\text{Br}(\text{BrO}_4)$ 	Жовта тверда речовина, стійкіше нижче 233 K
Br_2O_3	Броміт бромілу $\text{BrO}(\text{BrO}_2)$	Оранжеві кристали, стійкі до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ вибухають за $0\text{ }^\circ\text{C}$
Br_3O_8	Тверда, безбарвна, структура невідома, не стійка вище $-80\text{ }^\circ\text{C}$	
I_2O_4	Йодат йодиду (+3) $\text{IO}(\text{IO}_3)$	Тверде жовте, стійке до $100\text{ }^\circ\text{C}$
I_4O_9	Йодат йоду (+3) $\text{I}(\text{IO}_3)_3$	Тверде жовте, стійке до $100\text{ }^\circ\text{C}$
I_2O_5		Білий кристалічний до $300\text{ }^\circ\text{C}$

ClO , Cl_2O_3 , I_2O_7 , I_2O , Br_2O_3 та BrO_3 – немає достовірних даних. Всі оксиди, крім I_2O_5 , ендотермічні, у I_2O_5 $\Delta H < 0$.

2.7.2. Отримання оксидів галогенів

При добуванні оксидів галогенів слід враховувати деякі їхні особливості:

- з простих речовин оксиди галогенів не отримують, тому що їхня стандартна ентальпія утворення має досить велике додатне значення;
- за високих температур не отримують, тому що вони розкладаються (крім I_2O_5 , який стійкий до $300\text{ }^\circ\text{C}$) на прості речовини;
- активаційні бар'єри реакції розкладу оксидів малі, тому навіть за невисоких температур вони схильні до розкладу з вибухом [16].

Проте розроблено ряд методик синтезу оксидів, про які піде мова далі.

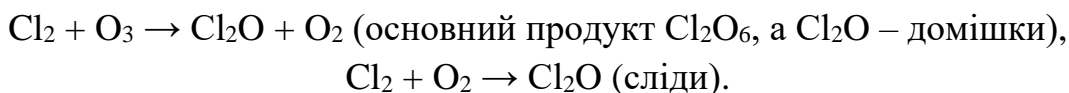
Існує декілька традиційних лабораторних методів добування оксиду хлору (I).

За методом Пелуза, проводять реакцію між газоподібним хлором і оксидом ртуті, в результаті якої утворюється Cl_2O і один з основних хлоридів ртуті. Залежно від умов склад основного оксиду може змінюватись, проте цільовий

продукт залишається. Далі газоподібний оксид хлору зріджують за температури $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10]:



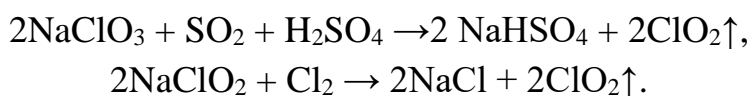
Іншим способом добування є взаємодія хлору та озону та взаємодія хлору з киснем в тліючому електричному розряді:



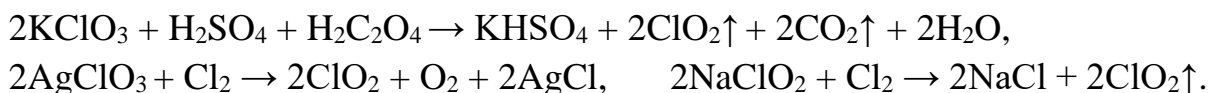
У промисловості використовують спосіб добування цього оксиду реакцією взаємодії газуватого хлору з вологим карбонатом натрію в трубчатих реакторах $2\text{Cl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{Cl}_2\text{O}$.

Діоксид хлору ClO_2 було синтезовано найпершим серед оксидів галогенів, на сьогоднішній день його отримують у великій кількості для використання в процесах відбілювання та в процесах знезараження води.

Промисловий метод отримання ClO_2 заснований на реакції відновлення хлорату натрію діоксидом сірки або реакції взаємодії водних розчинів хлориту натрію та хлору:

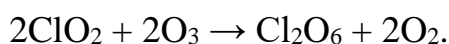


У лабораторії діоксид хлору отримують за реакцією хлорату калію з щавлевою кислотою, відновленням хлорату срібла хлором за температури $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, та пропусканням газуватого хлору через колонку з твердим хлоритом натрію:



Діоксид хлору вибухонебезпечний, тому його неможливо зберігати у вигляді рідини, однак адсорбція на поверхні силікагелю дозволяє зберігати ClO_2 за зниженої температури досить довго.

Гексаоксид дихлору Cl_2O_6 найкраще отримувати озонолізом ClO_2 :

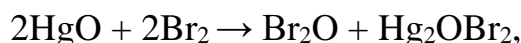


По суті це єдиний спосіб добування цього оксиду, що знайшов широке застосування.

Оксид хлору (VII) може бути отриманий дією P_2O_5 на хлорну кислоту з подальшою перегонкою в вакуумі $2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7\uparrow + 2\text{HPO}_3$.

Замість оксиду фосфору (V) можна використати концентровану ортофосфору кислоту за температури $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

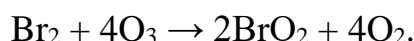
Оксиди бромю отримують за реакціями, аналогічними реакціям добування оксидів хлору. Оксид дибромю добувається реакцією:



проте краще його добувати розкладом BrO_2 у вакуумі за низької температури

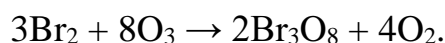


Діоксид BrO_2 кількісно добувають озонолізом CF_3Cl за -78°C :



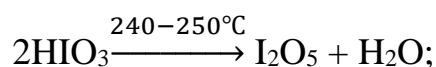
Броміт бромілу Br_2O_3 добувають дією озону на бром в CCl_3F за -90°C з подальшою екстракцією CH_2Cl_2 : $2\text{Br}_2 + 4\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Br}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$.

У процесі добування BrO_2 озонолісом утворюється Br_3O_8 в невеликій кількості

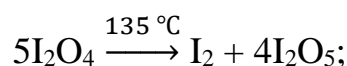


З оксидів йоду найбільш важливе значення має білий кристалічний I_2O_5 (йодноватий ангідрид), який було отримано ще в 1813 р. Ж. Гей-Люссаком і Г. Деві. Його можна отримати за наступними реакціями:

- розкладанням йодноватої кислоти при нагріванні в тоці сухого повітря

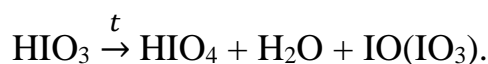


- розкладанням I_2O_4 за 135°C , який швидко переходить в I_2O_5 :



- розкладанням I_4O_9 за 75°C : $4\text{I}_4\text{O}_9 \rightarrow 6\text{I}_2\text{O}_5 + 2\text{I}_2 + 3\text{O}_2$;
- прямою взаємодією йоду з киснем в тліючому розряді: $2\text{I}_2 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}_2\text{O}_5$;
- дегідратацією йодноватої кислоти: $2\text{HIO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$.

I_2O_4 отримують за реакцією розкладу йодноватої кислоти [15]:



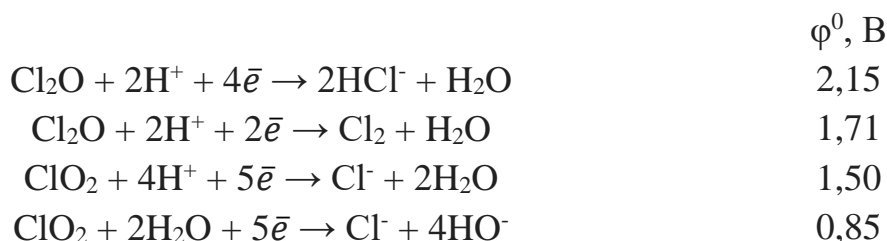
2.7.3. Фізичні і хімічні властивості оксидів галогенів

Деякі фізичні властивості оксидів хлору, як найбільш поширених серед оксидів галогенів, наведено в Табл. 2.8, яку цитовано з [5].

Фізичні властивості оксидів хлору

Властивості	Cl ₂ O	ClO ₂	ClOClO ₃	Cl ₂ O _{6(p)} (\rightleftharpoons 2ClO _{3(r)})	Cl ₂ O ₇
Ступінь окислення хлору	+1	+4	+1, +7	+6	+7
T топлення, °C	-120,6	-59	-117	3,5	-91,5
T кипіння, °C	2,0	11	44,5	203	81
d (p, 0 °C), г•см ⁻³	–	1,64	1,806	–	2,02
$\Delta H^0_{\text{утв}}$ (Газ, 298 К) кДж•моль ⁻¹	80,3	102,6	-180	(155)	272
$\Delta G^0_{\text{утв}}$ (Газ, 298 К) кДж•моль ⁻¹	97,9	120,6	–	–	–
$S^0_{\text{утв}}$ (Газ, 298 К), Дж•К ⁻¹ •моль ⁻¹	265,9	256,7	327,2	–	–
Дипольний момент, μ , Д (1Д = 3,3356•10 ⁻³⁰ Кл•м)	0,78	1,78	–	–	0,72

Оксиди галогенів належать до хімічно активних сполук. У кислотно-основному плані вони є кислотними оксидами, і в результаті реакції утворюють індивідуальні аніони або суміші аніонів. В окислювально-відновному плані вони є сильними окислювачами, що мають, практично завжди, окислювально-відновні потенціали, більші за одиницю (приклади наведено для оксидів хлору, в лужному середовищі ці оксиди не існують тому φ^0 наведено для кислого і нейтрального середовища):



Отже, практично всі реакції оксидів галогенів, що будуть наведені далі, ілюструють саме ці кислотні та окислювальні властивості.

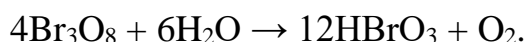
1. Усі сполуки галогенів з киснем (крім OF₂) при взаємодії з водою утворюють кислоти, якщо галоген в характерному непарному ступені окислення:



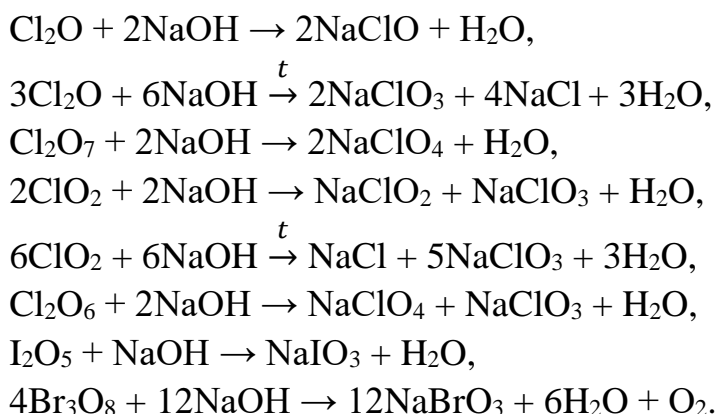
Якщо галоген в оксиді в непарному ступені окислення, то в реакції з водою в результаті диспропорціонування утворюється суміш двох кислот, в яких галоген знаходиться в характерних, спряжених з нехарактерним, ступенях окислення.



Окремо слід сказати про реакцію структурно неохарактеризованого оксиду Br_3O_8 , який реагує з водою за міжмолекулярною ОВР:



2. У реакціях з лугами кислотні оксиди галогенів дають солі тих кислот, що утворювалися в реакції цих оксидів з водою:



3. Як сильні окислювачі оксиди галогенів реагують навіть зі слабкими відновниками, такими як аміак $3\text{Cl}_2\text{O} + 10\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$, а пентаоксид йоду використовують як окислювач при визначенні вмісту СО у повітрі: $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 = \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$ (I_2 , що виділився, відтитрують тиосульфатом $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

4. Деякі реакції оксидів галогенів ілюструють наведені нижче схеми, які запропоновано в [5] для Cl_2O (Br_2O), ClO_2 , Cl_2O_6 , I_2O_5 . Слід зазначити, що в цих схемах є реакції, що ілюструють не тільки кислотні, але й основні властивості оксидів, які в результаті малочисельних реакцій можуть утворювати катіони:

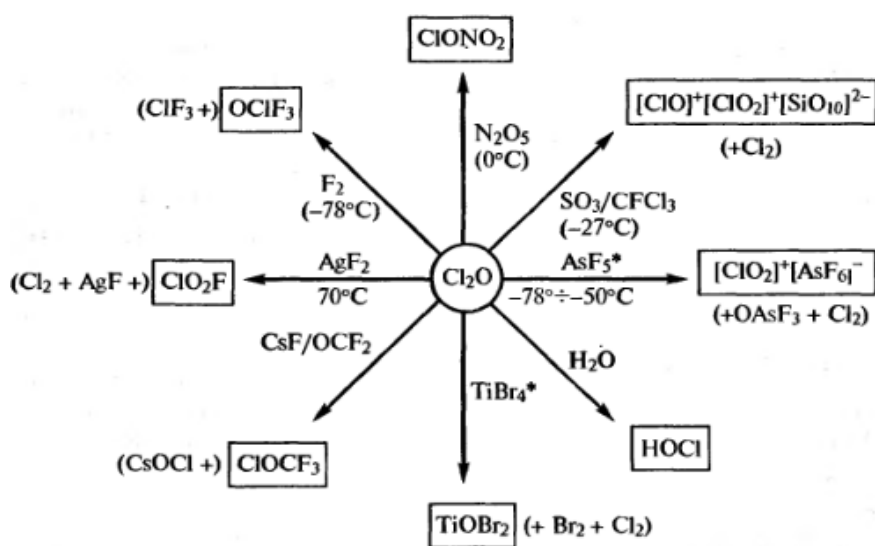


Рис. 2.5 – Схеми деяких реакцій оксиду хлору (I)
(аналогічні реакції дає оксид бромю (I))

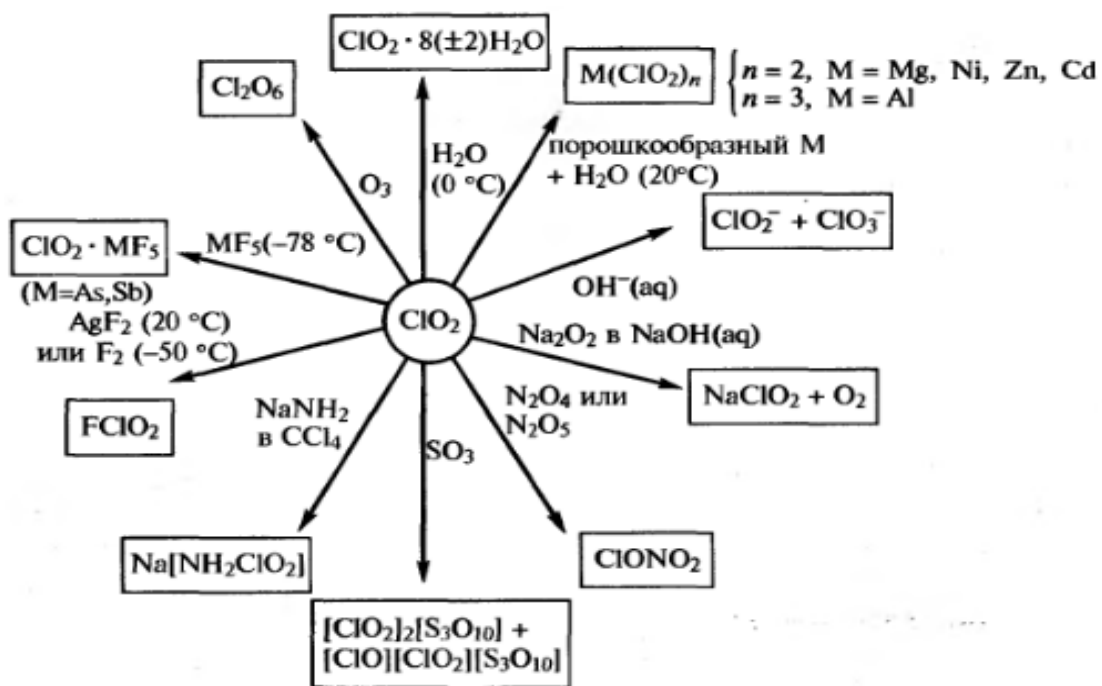


Рис. 2.6 – Схемы деяких реакцій оксиду хлору (IV)

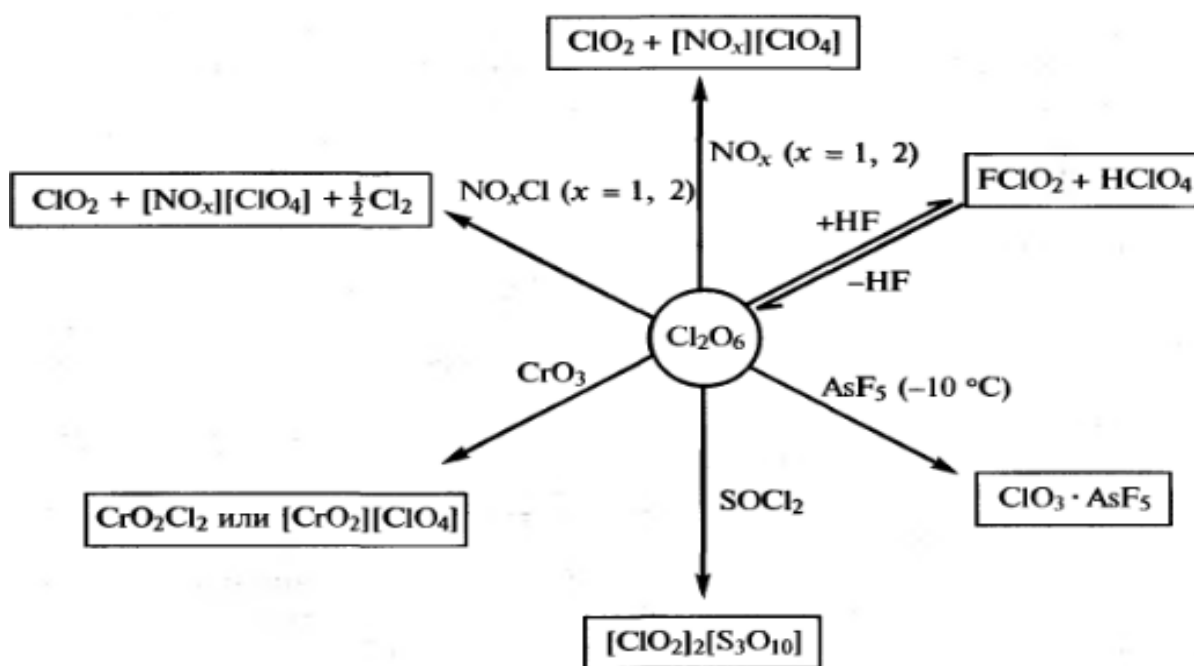


Рис. 2.7 – Схемы деяких реакцій оксиду хлору (VI)

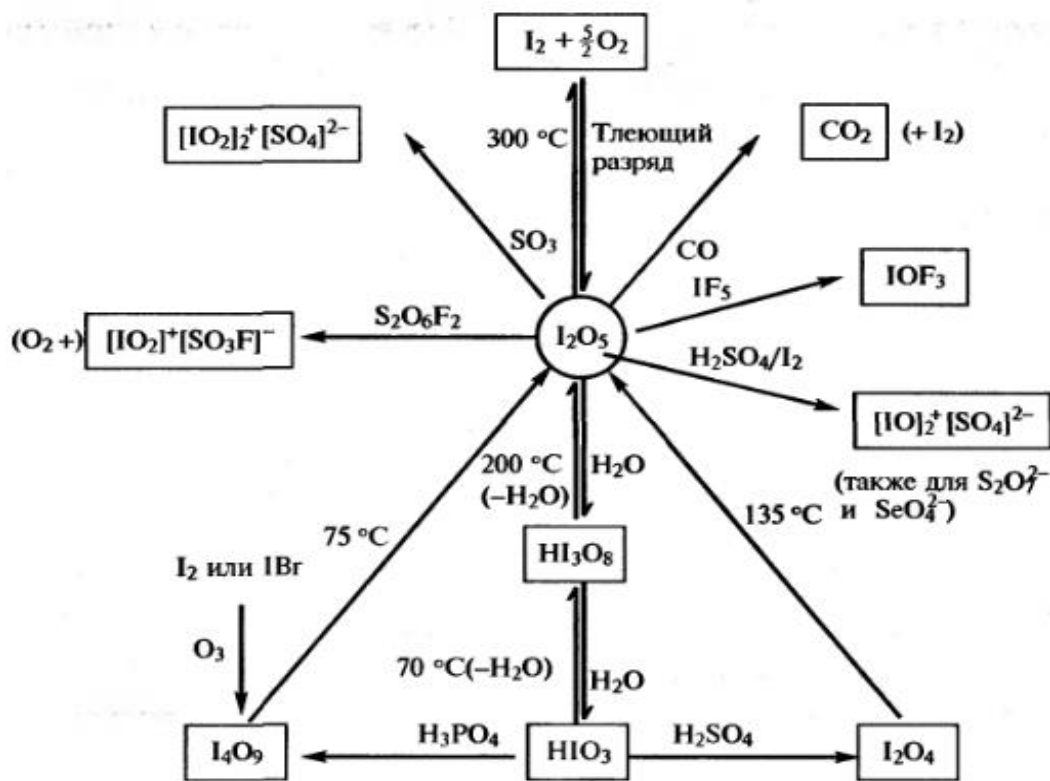
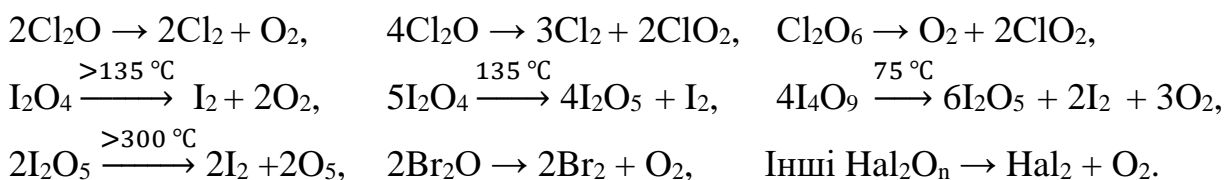


Рис. 2.8 – Схеми деяких реакцій оксиду йоду (V)

5. Оксиди галогенів при нагріванні можуть або диспропорціонувати на інші стабільні оксиди, або розкладатися на прості речовини за більш високої температури:



2.8. Кислоти і солі галогенів

Формули і назви оксокислот та аніонів їхніх солей наведено в Табл. 2.9. Оксокислоти галогенів являють собою кислоти з атомами водню, кисню і галогену. Їхня кислотність може бути визначена за допомогою аналізу структури [17]. Галогенні оксокислоти наведені нижче.

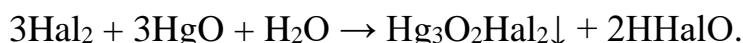
Формули та назви кислот галогенів та аніонів їхньої солі

Формула, назва кислоти/аніону солі	
HClO/ ClO ⁻ , Хлорноватиста/гіпохлорит	HIO/ IO ⁻ , Йодноватиста/гіпойодит
HBrO/ BrO ⁻ , Бромноватиста/гіпобромит	HClO ₂ / ClO ₂ ⁻ Хлориста/ хлорит
HClO ₃ / ClO ₃ ⁻ , Хлорновата/хлорат	HBrO ₃ / BrO ₃ ⁻ , Бромновата/бромат
HIO ₃ / IO ₃ ⁻ , Йодновата/йодат	HClO ₄ / ClO ₄ ⁻ , Хлорна/перхлорат
HBrO ₄ / BrO ₄ ⁻ , Бромна/пербромат	HIO ₄ / IO ₄ ⁻ , Метайодна/ метаперйодат, H ₅ IO ₆ / H _{5-n} IO ₆ ⁽⁵⁻ⁿ⁾⁻ (n = 1 ÷ 5), Ортойодна/ортоперйодати

2.8.1. Оксокислоти HHalO та їхні солі

Гіпогалогенітні кислоти (HHalO) відомі лише в розведених водних розчинах, які одержують наступними способами:

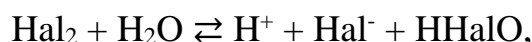
1. Взаємодією галогену з суспензією оксиду ртуті у воді [10]:



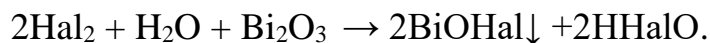
2. Розчини хлорноватистої кислоти з концентрацією до 5 М, що не містить хлорид-іонів, добувають обробкою Cl₂O водою за 0 °С або (в промисловості) пропусканням газуватого Cl₂O крізь воду: Cl₂O + H₂O → 2HClO.

3. Із водних розчинів хлору можна добути HOC1 екстракцією полярними органічними розчинниками (кетони, нітрили, естери): Cl₂ + H₂O ⇌ HCl + HClO.

4. Бромноватисту і йодноватисту кислоти добувають зміщенням рівноваги:



додаванням оксидів HgO, Ag₂O або Bi₂O₃:



5. Галогеноватисті кислоти (розчин) можна отримати дією сильних кислот на гіпогалогеніти: CaOCl₂ + H₂SO₄ → CaSO₄ + HCl + HClO, OCl⁻ + H⁺ → HClO.

Солі цих кислот виділяють з водних розчинів, що відомі для всіх галогенів. В той же час у твердій фазі виділено не так багато солей:

- гіпохлорити літію, натрію, кальцію, стронцію, барію, срібла, цинку (сіль калію відома тільки в розчині, а магній виділяється у вигляді основної солі);
- гіпоброміти утворюють кристалогідрати, такі як NaBrO • 5H₂O, NaBrO • 7H₂O, KBrO • 3H₂O та ін.;

- не виокремлено жодного твердого гіпйодиту.

Основними способами добування солей є наступні:

1. Нейтралізація водних розчинів відповідних кислот: $\text{HHalO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HalO}^- + \text{H}_2\text{O}$.
2. Взаємодія оксидів Hal (I) з розчинами лугів: $\text{Hal}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{HalO}^- + \text{H}_2\text{O}$.
3. Диспропорціонування галогенів у холодному розчині лугів:



4. Електрохімічне або хімічне окислення галогенідів у холодному розведеному розчині (гіпогалогеніт галогену (Hal) з меншим зарядом ядра окислює галогенід галогену (**Hal**) з більшим зарядом ядра): $\text{Hal}^- + \text{HalO}^- \rightarrow \text{HalO}^- + \text{Hal}^-$.

2.8.2. Властивості кислот HHalO та їхніх солей

У будові гіпогалогенітних кислот та аніонів їхніх солей атоми галогену знаходяться в sp^3 гібридному стані, а валентний кут Н–О–Hal знаходиться між 93 та 103° і зменшується в ряді Cl–Br–I. Жодної з цих кислот HHalO у твердому стані не виявлено, проте всі вони відомі у розведених водних розчинах (максимальна концентрація у розчинах HClO – 20 %, HBrO – 30 %, HIO – менше за 0,3 %) (Табл. 2.10).

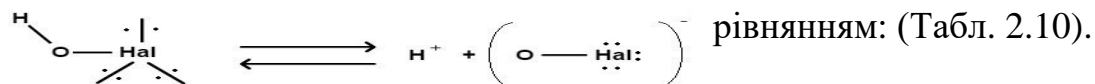
Таблиця 2.10

Властивості кислот HHalO

HHalO	HClO	HBrO	HIO
Колір	жовтий		зелений
w, %	20	30	<0,3
$pK \text{HHalO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HalO}^-$	7,25	8,7	11,0
$\text{HHalO} \rightleftharpoons \text{Hal}^+ + \text{OH}^-$	–	–	10,0
$2\text{HHalO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Hal}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63	1,60	1,45
$2\text{HalO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hal}_2 + 4\text{HO}^-$	0,42	0,45	0,45
$\text{HalO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Hal}^- + 2\text{HO}^-$	0,89	0,77	0,47

При переході від хлору до йоду збільшується радіус і зменшується електронегативність атома галогену, що викликає збільшення ступеня іонності зв'язку О–Н. В результаті кислотні властивості у ряді слабшають, а основні збільшуються, так що йодноватиста кислота поводить себе як амфоліт і має, хоч і малу, константу дисоціації по основному типу. Про сказане вище свідчить

збільшення величин констант кислотної дисоціації, що відбувається за



Усі кислоти HHalO та їхні розчинні солі HalO^- належать до сильних окислювачів, про що свідчать їхні окислювально-відновні потенціали, які мають високі значення у різних середовищах (Табл. 2.10). Окислювальні властивості зменшуються у ряді $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$.

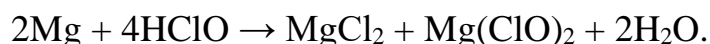
Нижче наведено деякі реакції, що ілюструють кислотно-основні та окислювально-відновні властивості:

1. З лугом утворюють солі, склад яких залежить від температури. При охолодженні реакція відбувається без зміни ступенів окислення $\text{HHalO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHalO} + \text{H}_2\text{O}$, а при нагріванні відбувається диспропорціонування галогену $\text{HHalO} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{NaHal} + \text{NaHalO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Витісняють більш слабкі кислоти з їхніх солей (в першу чергу HClO , HBrO): $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HClO} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ [10].

3. Розчиняють основні оксиди $\text{CaO} + 2\text{HClO} \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

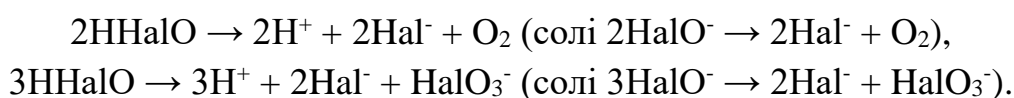
4. У реакціях з металами галоген кислоти диспропорціонує:



5. З кислотами-відновниками відбувається ОВР:



6. Розклад кислот у розчині залежить від концентрацій, рН та температури і може відбуватися за двома схемами:



Кислоти розкладаються краще за солі, які сильно стабілізуються в лужному середовищі.

7. Гіпохлорити реагують з аміаком та амінами з утворенням хлорамінів, які використовують для стерелізації води $\text{ClO}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{OH}^-$ (у випадку кислоти $3\text{HClO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Гіпоброміти навпаки кількісно окисляють аміни до N_2 , наступна реакція використовується при аналізі сечовини $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{OBr}^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$.

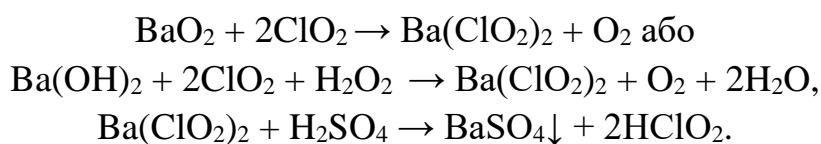
8. Солі галогеноватистих кислот є сильними окислювачами навіть у нейтральному середовищі $5\text{ClO}^- + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+$.

Таким чином, в ряді $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$ кислотні і окислювальні властивості зменшуються.

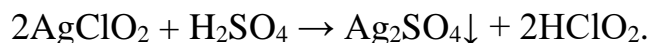
2.8.3. Оксокислота HClO₂ та її солі

З оксокислот HNaO₂ відома лише хлориста кислота HClO₂, яка існує тільки у водному розчині. Вона достатньо сильна $K_a = 1,1 \cdot 10^{-2}$ серед слабких кислот, за силою її можна порівняти з HNO₂, H₂SeO₄, H₄P₂O₇ ($K_a \sim 10^{-2}$).

Хлориста кислота утворюється як проміжний продукт при розкладі водних розчинів оксиду хлору (IV): $2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$. Проте кращим способом добування її в лабораторії вважають обробку водної суспензії хлориду барію, який отримують при відновленні оксиду хлору (IV) пероксидними сполуками, розведеною сірчаною кислотою:



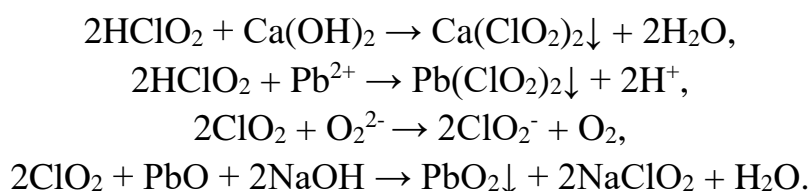
Замість хлориту барію можна використати іншу сіль, наприклад сіль срібла:



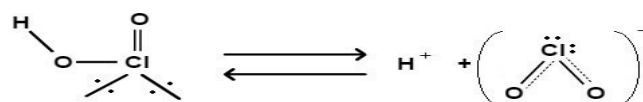
Слід зазначити, що для роботи слід використовувати свіжодобуту хлористу кислоту, тому що при зберіганні вона розкладається за схемою [18]:



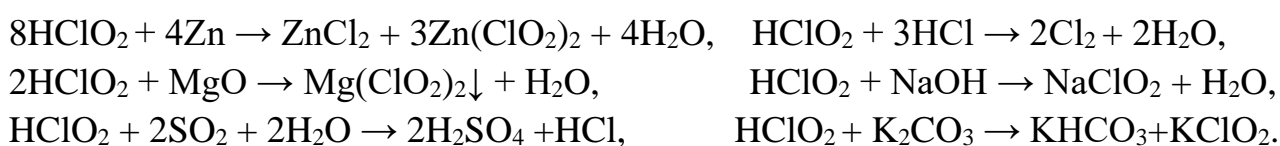
Більш стійкими в розчині є її солі – хлорити, – які використовують у першу чергу для відбілювання тканин. Їх отримують в лужному середовищі, як за реакціями обміну, так і за ОВР відновленням ClO₂:



У водному розчині хлориста кислота дисоціює, як одноосновна:



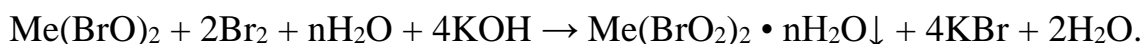
В її будові хлор знаходиться в sp^3 -гібридному стані з кутом O–Cl–O, трохи меншим, за тетраедричним. У хімічному плані ця кислота виявляє середню кислотну та сильну окислювальну активність:



Солі порівняно з кислотою виявляють меншу окислювальну активність, про що свідчать величини окислювально-відновних потенціалів:

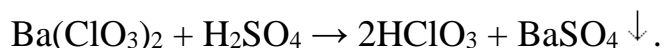


Незважаючи на те, що бромисту кислоту не добуто навіть у розчині, існують її солі. Так, кристалічні броміти барію та стронцію можна добути обробкою відповідного гіпоброміту бромом за $\text{pH} = 11$ і 0°C [19]:

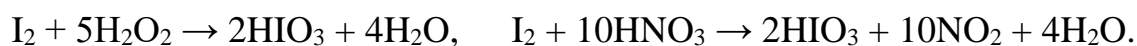


2.8.4. Оксокислоти HNaO_3 та їхні солі

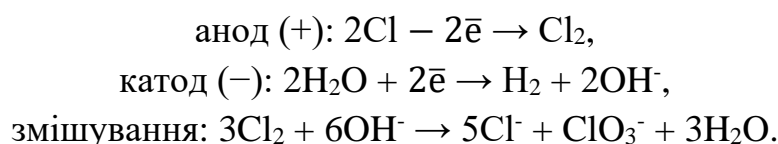
Оксокислоти HNaO_3 стійкіші, ніж HNaO та HClO_2 . Розчини HClO_3 і HBrO_3 отримують дією розведеної H_2SO_4 на розчини відповідних солей, наприклад:



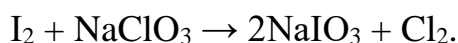
Тверду йодновату кислоту можна отримати окисленням йоду пероксидом водню або концентрованою азотною кислотою при нагріванні:



Солі цих кислот в лабораторії отримують в результаті диспропорціонування NaI_2 у гарячому лужному розчині $6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 5\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ [10], обмінною реакцією $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KCl} \rightarrow 2\text{KClO}_3\downarrow + \text{CaCl}_2$. В промисловості хлорати добувають електролізом хлоридів. Якщо такий електроліз проводити з діафрагмою, то утворюється Cl_2 і луг, які за відсутності діафрагми реагують між собою з утворенням хлоратів. Такий електроліз відповідає схемі:



Бромати і йодати зазвичай добувають окисленням бромідів гіпохлоритом $\text{Br}^- + 3\text{ClO}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 3\text{Cl}^-$, або хлором $\text{Br}^- + 3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 6\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$. Крім того, йодити можна добути окисленням йоду хлоратом натрію



2.8.5. Властивості кислот HHalO₃ та їхніх солей

У будові гіпогалогенатних кислот та аніонів їхніх солей атоми галогену знаходяться в sp³-гібридному стані, а валентний кут Н–О–Hal знаходиться між 100 та 106 ° і зменшується в ряді Cl–Br–I. Кислоти HClO₃ і HBrO₃ у твердому стані не виявлено, проте всі вони відомі у водних розчинах (максимальна концентрація у розчинах після випаровування у вакуумі досягає: HClO₃ – 40 %, HBrO₃ – 50 %), а тверда HIO₃ виділена як індивідуальна речовина (Табл. 2.11).

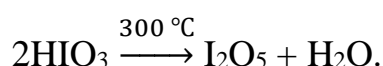
Таблиця 2.11

Властивості кислот HHalO₃

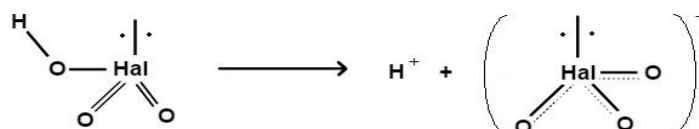
	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
w, %	40	50	тв. безбарвна 100 %
pK	0	0,7	0,8
2HalO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻ → Hal ₂ + 6H ₂ O	1,46	1,48	1,2
HalO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻ → Hal ⁻ + 6OH ⁻	0,62	0,59	0,26

У ряді HClO₃–HBrO₃–HIO₃ спостерігається зменшення сили кислот. Це можна пояснити тим, що з ростом розміру атома галогену міцність кратного зв'язку Hal≡O зменшується, що призводить до зменшення полярності зв'язку Н–О. В результаті зменшення іонності зв'язку молекули води легше відривають від нього протон.

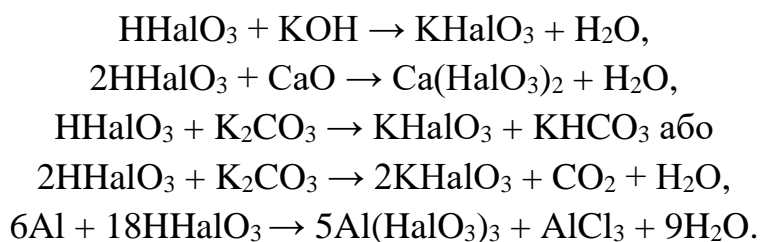
При концентруванні розчинів вище за 50 % кислоти HBrO₃ і HClO₃ розкладаються з вибухом $4\text{HHalO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{Hal}_2\uparrow + 5\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$, тоді як тверда HIO₃ при нагріванні понад 300 °С піддається дегідратації з утворенням оксиду:



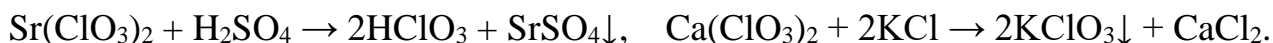
Крім того, у концентрованих розчинах йодновата кислота димеризується $\text{IO}_3^- + \text{HIO}_3 \rightleftharpoons [\text{H}(\text{IO}_3)_2]^-$ (K = 4), тому з кислих розчинів можна отримати не середні, а кислі солі K[H(IO₃)₂]. Разом з тим всі ці кислоти одноосновні та дисоціюють практично повністю за наведеною схемою:



У кислотно-основному плані вони поведуть себе як сильні кислоти, про що свідчать їхні реакції з лугами, оксидами, солями та металами:



Розчинні солі галогенатних кислот практично не підлягають гідролізу за аніоном і можуть реагувати за обмінним механізмом у випадку утворення осадів солей:



В окислювальному відношенні вони належать до сильних окислювачів, їхня окислювальна активність зменшується у ряді бромат–хлорат–йодат, але швидкість реакції змінюється в іншій послідовності йодат–бромат–хлорат.

Деякі реакції броматів (хлоратів) і йодатів наведені на схемах на Рис. 2.9, 2.10 відповідно, які представлені у роботі [5].

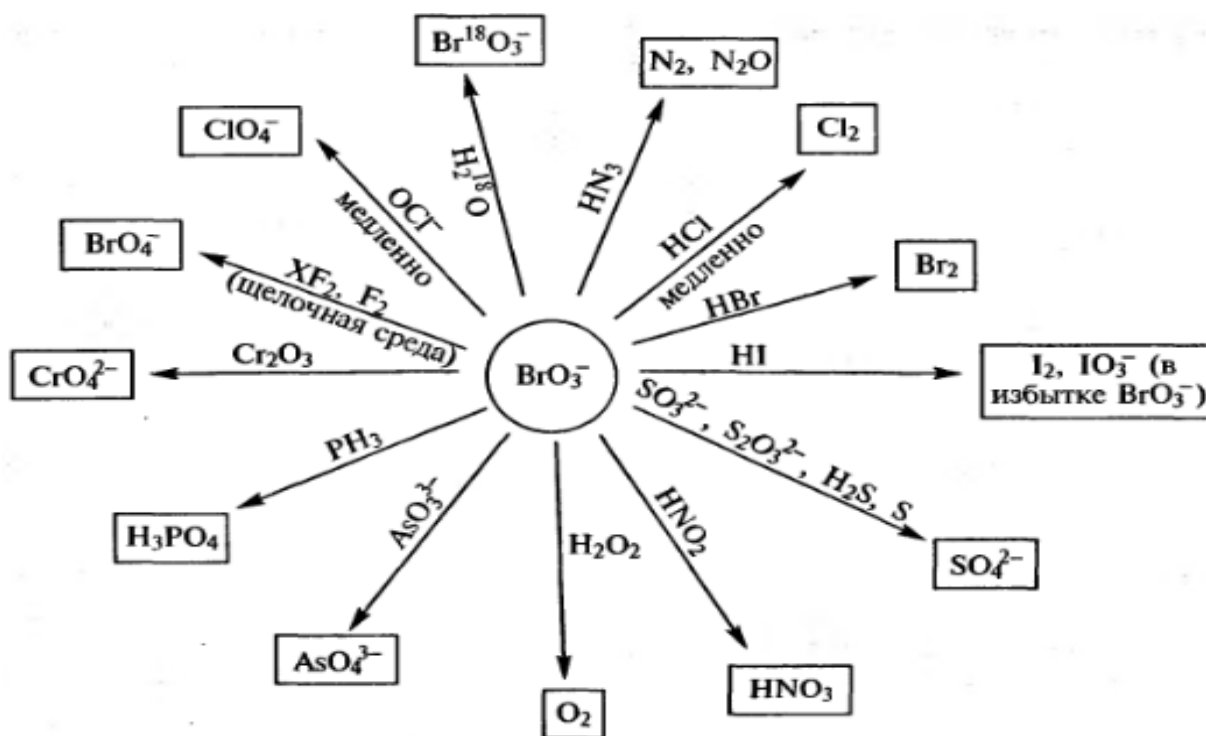


Рис. 2.9 – Деякі реакції броматів (хлоратів) у водному розчині

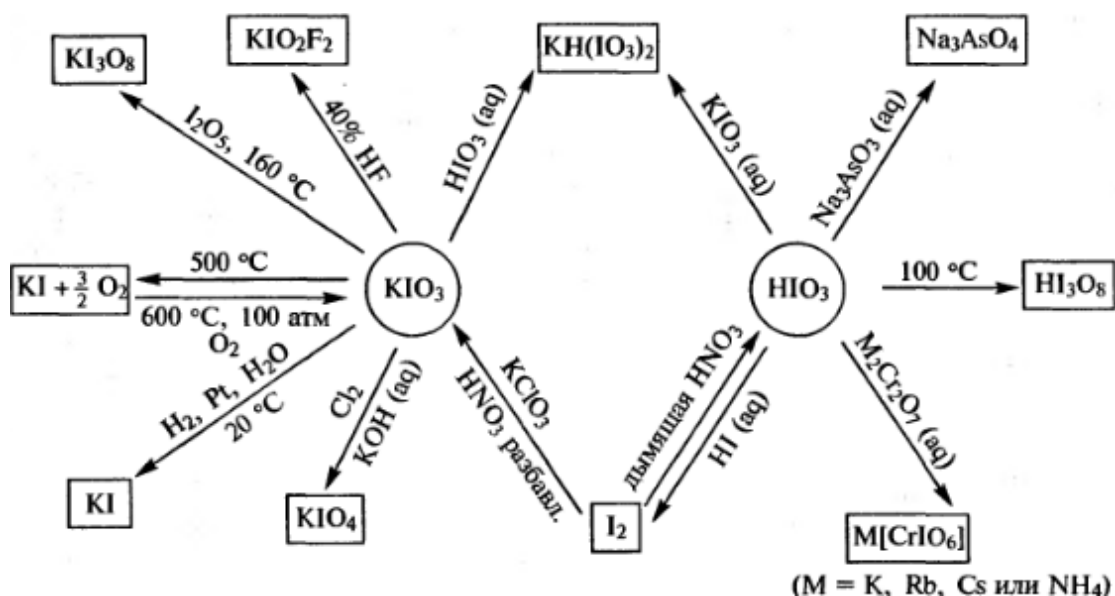


Рис. 2.10 – Деякі реакції йодатів

Висока швидкість відновлення йодат-іона IO_3^- йодид-іоном призвела до відкриття коливальних реакцій (Г. Ландольтом, 1885 р.), так званих хімічних годинників. При змішуванні безбарвних підкислених розчинів Na_2SO_3 з надлишком NaIO_3 у присутності крохмалю відбуваються наступні процеси: йодид-іон, що утворюється за реакцією $\text{IO}_3^- + 3\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{I}^- + 3\text{SO}_4^{2-}$, конпропорціонує з йодат-іоном $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{I}^- \rightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ з виділенням йоду, що утворює з крохмалем яскраво-синій комплекс, далі йод відновлюється сульфит-іоном до йодиду: $3\text{I}_2 + 3\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$ і забарвлення зникає. Таким чином, виникає періодична зміна кольору від безбарвного до синього і навпаки, в міру зміни співвідношення I_2/I^- . У 1921 р. У. Бресем у було відкрито відновлення йодноватої кислоти до I_2 за допомогою H_2O_2 з наступним окисленням I_2 до HIO_3 тощо, а крохмальний індикатор то стає темно-синім, то знебарвлюється: $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 5\text{O}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$.

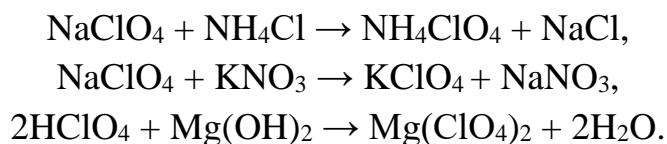
2.8.6. Оксокислоти HNaIO_4 та їхні солі

У лабораторії хлорну кислоту отримують нагріванням твердої солі KClO_4 з концентрованою H_2SO_4 з наступною відгонкою за зниженого тиску

$\text{KClO}_{4(\text{ТВ})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \xrightarrow{90-100^\circ\text{C}} \text{HClO}_4 + \text{KHSO}_4$, або розчиненням гептадіоксиду дихлору $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO}_4$. Проте цю кислоту краще отримувати обробкою

безводного NaClO_4 або $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ концентрованої HCl , відокремлюючи осад хлориду фільтруванням і концентруючи фільтрат дистиляцією: $\text{NaClO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_4 + \text{NaCl}$ [12]. Перхлорати, що можна використати в цій реакції, у промисловості отримують тільки електролітичним окисленням NaClO_3 з анодами зі Pt або PbO і стальним катодом $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{електроліз, pH}=6,5} \text{NaClO}_4 + \text{H}_2$.

Інші солі, в першу чергу мова іде про перхлорати амонію, калію та магнію, добувають за обмінними реакціями з NaClO_4 , або з HClO_4 :



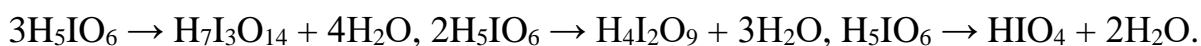
Ці солі знайшли використання для виготовлення вибухових речовин, електролітів для акумуляторів, піротехнічних сумішей для феєрверків, освітлювальних ракет та ін. Так, яскраві білі спалахи під час феєрверків роблять – із суміші KClO_4 , S і Al, спалахи на рок-концертах – із суміші KClO_4 і Mg, а яскраво-блакитні – з суміші KClO_4 , NH_4ClO_4 і CuCO_3 та ін.

Бромна кислота HBrO_4 відома лише в розчинах (не вище 83 %), які отримують дією кислот на пербромат натрію: $\text{NaBrO}_4 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_4 + \text{Na}^+$. Останній, в свою чергу, вдається синтезувати окисленням броматів фторидом ксенону в лужних розчинах: $\text{NaBrO}_3 + \text{XeF}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaBrO}_4 + 2\text{NaF} + \text{Xe} + \text{H}_2\text{O}$ [13]. Проте в сучасному способі як окислювач використовують фтор, який пропускають крізь розчин до тих пір, поки він не стане нейтральним $\text{NaBrO}_3 + \text{F}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaBrO}_4 + 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ (вихід 20 %) [14]. Намагання отримати пербромати електролізом водних розчинів виявилися марними, тому що вихід пербромат-іонів при електролізі LiBrO_3 не перевищує 1 %.

Йодна кислота існує в декількох формах, головними з яких є ортойодна H_5IO_6 , метайодна HIO_4 , мезойодна H_3IO_5 і трійодна $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ кислоти.

Ортойодна кислота утворюється у вигляді безбарвних кристалів при дії кислот на її солі: $\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{H}_5\text{IO}_6\downarrow$ [10]. Водні розчини йодної кислоти краще за все добувати обробкою барієвої солі концентрованою азотною кислотою, потім обережним нагріванням виділяють тверду кислоту: $\text{Ba}_3(\text{H}_2\text{IO}_6)_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_5\text{IO}_6$ [15].

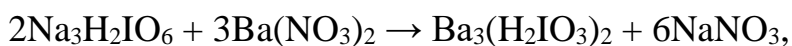
Дегідратацією H_5IO_6 за 120 °C добувають $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$, у той час як нагрівання до 80 °C призводить до утворення $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$, а до 100 °C за зниженого тиску – до утворення HIO_4 :



Ортоперіодати можна отримати окисленням I^- , I_2 або IO_3^- у водному розчині. В промисловості їх добувають окисленням лужного розчину $NaIO_3$ або електрохімічним шляхом (з анодом з PbO_2), або за допомогою Cl_2 :



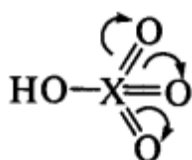
Важкорозчинні ортоперіодати можна добувати за обмінними реакціями:



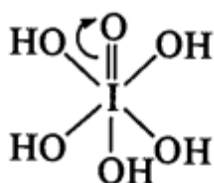
або термічним розкладом йодатів $5Ba(IO_3)_2 \xrightarrow{t} Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2$.

2.8.7. Властивості кислот $HNaIO_4$ та їхніх солей

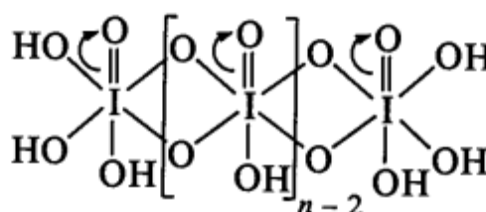
У будові метакислот $HNaIO_4$ ($Hal-Cl, Br$) Hal знаходиться sp^3 -гібридному стані, тоді як H_5IO_6 побудована з октаедрів $(HO)_5IO$, пов'язаних між собою водневими зв'язками $H-O\cdots O$ в тривимірний каркас. Інші йодні кислоти – *мета*- HIO_4 , *мезо*- H_3IO_5 і *трийодна* $H_7I_3O_{14}$ – також побудовані з октаедрів $(HO)_5IO$, зв'язаних між собою в безмежний ланцюг (структура мезойодної кислоти $H_4I_2O_9$ не відома, тому наведено будову аніону солі $K_4[I_2O_9]$ [5], [10]:



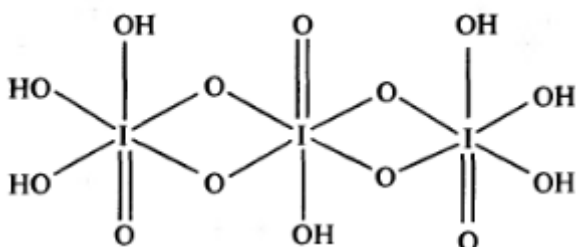
$HNaIO_4$ ($Hal-Cl, Br$)



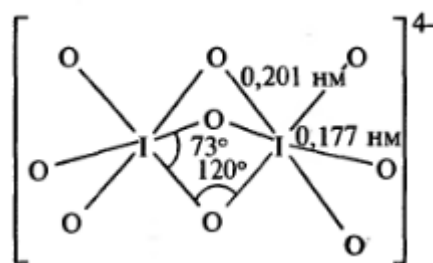
H_5IO_6



HIO_4



$H_7I_3O_{14}$



$[I_4O_9]^{4-}$

Чиста хлорна кислота $HClO_4$ – безбарвна рідина (густина $1,76 \text{ г/см}^3$ (25°C)), змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. З концентрованих водних

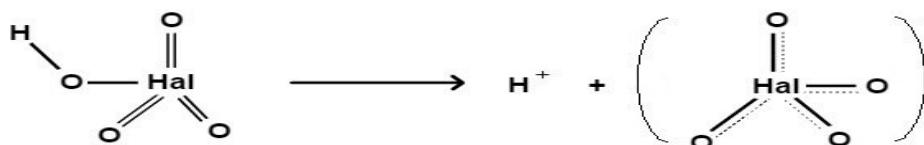
розчинів при охолодженні хлорна кислота виділяється у вигляді гідратів $\text{HClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 - 3$), бромна кислота HBrO_4 відома лише в розчинах (не вище 83 %). Ортойодная кислота H_5IO_6 – безбарвна кристалічна речовина, що топиться без розкладу за температури 128 °С. Деякі властивості цих кислот наведені в Табл. 2.12.

Таблиця 2.12

Властивості пергалогенатних кислот

	HClO_4	HBrO_4	$(\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ H_5IO_6
W	100 % безбарвна речовина, вибухає	83 %	100 % безбарвна крист.
pK	~ -10	< 10	pK ₁ = 3,2 pK ₂ = 6,7
$\text{HalO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Hal}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,39	1,54	1,4
$\text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{I}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	1,24
$\text{HalO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HalO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,37	0,37	–
$\text{H}_2\text{IO}_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{IO}_3^- + 4\text{OH}^-$	–	–	0,60

Усі метакислоти належать до сильних кислот, а HClO_4 вважається найсильнішою з мінеральних кислот. Значення pK вказують на те, що ці кислоти дисоціюють як сильні електроліти і належать до одноосновних:

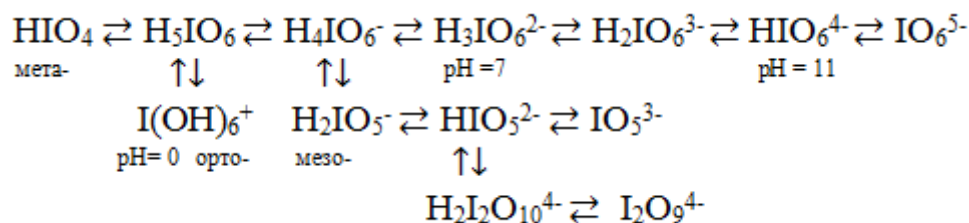


Ортойодна кислота належить до багатоосновних слабких кислот і дисоціює ступінчасто. Перші три константи більші за іонний добуток води, тому їх можна визначити за результатами рН-потенціометричного титрування. Дві останні константи у водному розчині не фіксуються, тому що концентрація протонів від дисоціації води більше, ніж від дисоціації кислоти за четвертої та п'ятої стадіями. Аніон H_4IO_6^- в розчині піддається дегідратації до мета-іона або димерізації до дигідромезодиперйодат-іону. Протонування ортойодної кислоти дією HClO_4 призводить до утворення катіону $[\text{I}(\text{OH})_6]^+$, який може існувати тільки у дуже кислих розчинах, тому що його константа дисоціації за основним типом: $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{I}(\text{OH})_6^+$ $K = 1,6 \cdot 10^{-15}$ дуже мала. Константи дисоціації H_5IO_6 за кислотним типом наведені нижче (Табл. 2.13) [5].

Константи дисоціації H_5IO_6

	K (25 °C)	pK
$\text{H}_6\text{IO}_6^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+$	6,3	-0,80
$\text{H}_5\text{IO}_6 \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}^+$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{H}^+$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	8,31
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{IO}_6^{3-} + \text{H}^+$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	11,60
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{IO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	29	-1,46
$2\text{H}_4\text{IO}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	~ 820	-2,91

Серед цих кислот найбільш цікавим є стан іонів періодатних кислот:

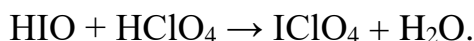


Нижче наведено деякі реакції, що ілюструють кислотно-основні та окислювально-відновні властивості.

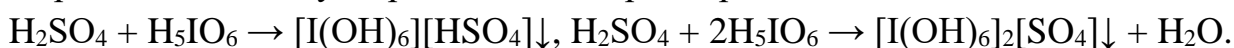
У водному розчині кислоти дисоціюють за кислотним типом, що детально описано вище: $\text{HNaIO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NaIO}_4^-$, $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_4\text{IO}_6^-$.

Із лугами утворюються солі тих аніонів, що утворилися при дисоціації у воді: $\text{HNaIO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNaIO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNH}_4\text{IO}_6 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{IO}_6 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_5\text{IO}_6 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Метакислоти реагують тільки з HIO , яка внаслідок амфотерного характеру взаємодіє з сильними неокислюючими кислотами і дає катіон:

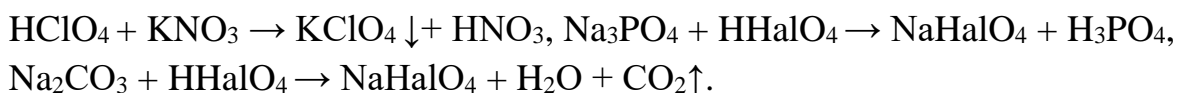


Кристалічна H_5IO_6 розчиняється в концентрованих H_2SO_4 або H_2SeO_4 за 120°C , а при охолодженні утворюються безбарвні кристали солей:



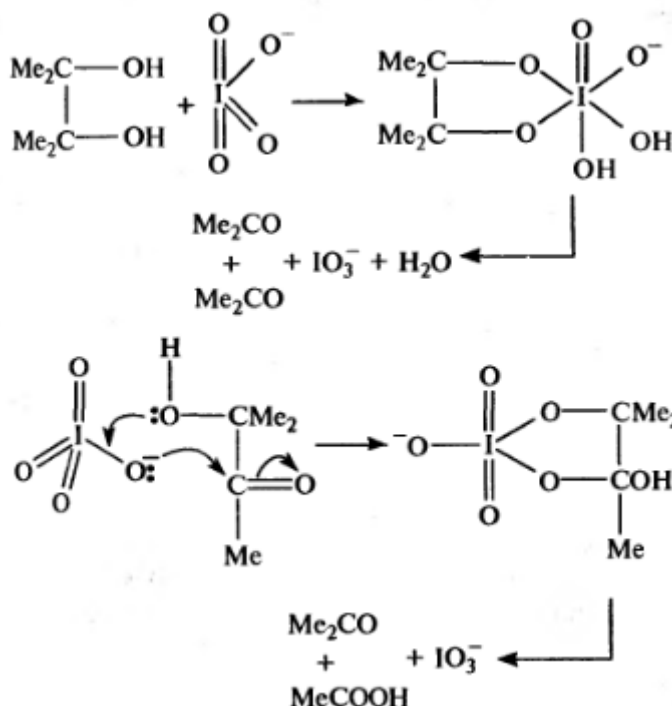
Метакислоти HNaIO_4 взаємодіють з основними оксидами та утворюють солі: $\text{ZnO} + 2\text{HNaIO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{NaIO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Із солями HNaIO_4 взаємодіють, якщо в результаті реакції випадає осад, виділяється газ або утворюється більш слабка кислота:



Усі метакислоти є сильними окислювачами, про що свідчать наведені в Табл. 2.13 окислювально-відновні потенціали. Аномально висока окислювальна активність HBrO_4 пояснюється більш низькою порівняно з Cl-O енергією зв'язку Br-O [10]. В цілому, з практичної точки зору кислоти не використовують як сильні окислювачі, тому що швидкість ОВР за їхньою участю невисока. Ось чому HClO_4 – слабкий окислювач і в розведених розчинах не відновлюється навіть такими сильними відновниками, як HI , H_2S , SO_2 і водень в момент видалення. Тому при взаємодії з металами в ролі окислювача виступає не хлор, а водень: $\text{HClO}_4 + \text{Mg} \rightarrow \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2 \uparrow$. В той же час у випадку H_5IO_6 кінетичних ускладнень не виникає, і ОВР відбуваються навіть з таким слабким відновником, як HCl : $2\text{HCl} + \text{H}_5\text{IO}_6 \rightarrow \text{HIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \uparrow$.

Солі – більш слабкі окислювачі, ніж кислоти, проте періодати знайшли широке використання для розщеплення зв'язків C-C в діолах, β -кетонах, спиртах [5]:



Перхлорат амонію NH_4ClO_4 використовують як окислювач в ракетних двигунах, а перхлорат магнію $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – як осушувач. Деякі властивості періодатів (Рис. 2.11) наведені у роботі [5].

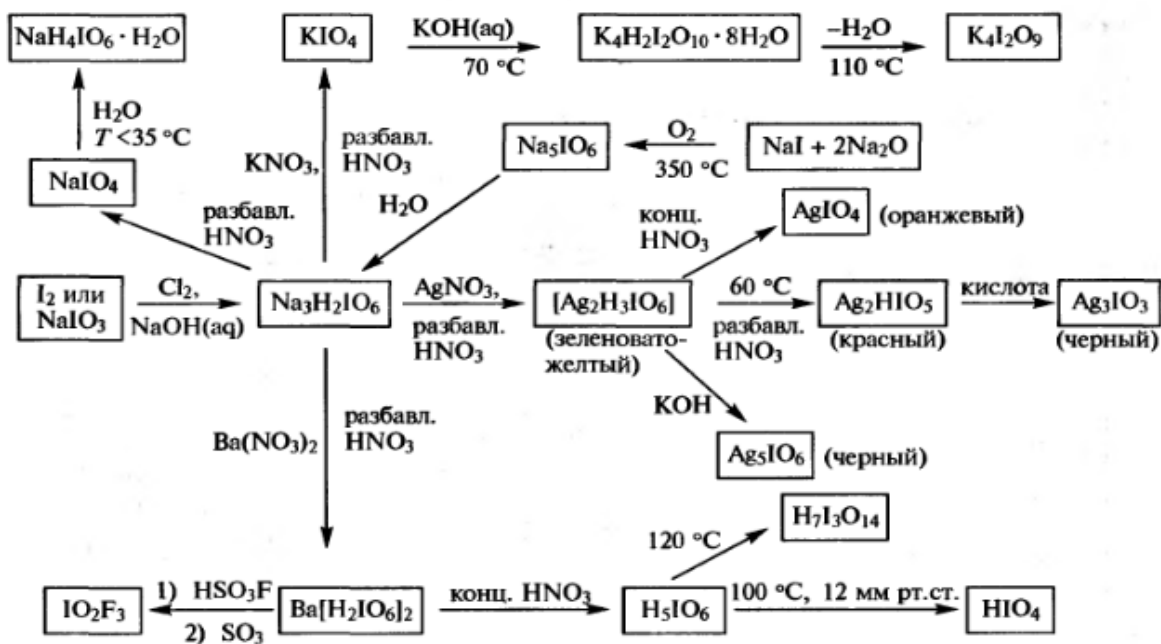
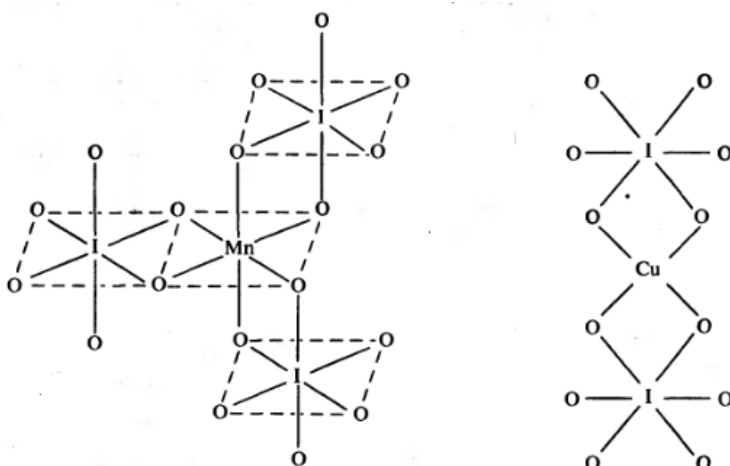


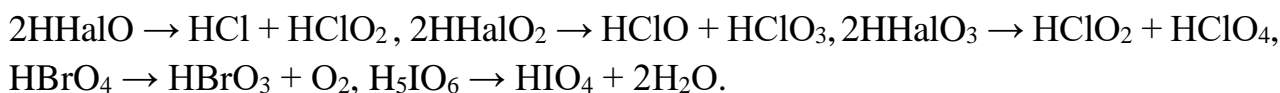
Рис. 2.11 – Властивості періодатів

Довгий час вважалося, що мета-аніони не можуть бути лігандами в координаційних сполуках, проте після 1965 р. було синтезовано багато координаційних сполук, у яких вони виступають бідентатними лігандами $[\text{Ti}(\eta^2\text{-ClO}_4)_4]$, $[\text{Ni}(\eta^2\text{-ClO}_4)_2]^+$.

Періодати утворюють багаточисельні комплекси с перехідними металами, в яких октаедр IO_6^{5-} виступає бідентатним лігандом: $[\text{Mn}(\text{IO}_6)]^-$, $[\text{Ni}(\text{IO}_6)]^-$, $[\text{Mn}(\text{IO}_6)_3]^{11-}$, $[\text{Fe}(\text{IO}_6)_3]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ [5].

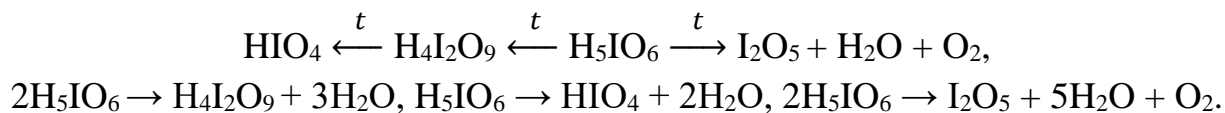


При нагріванні кислоти розкладаються або диспропорціонують за наступними схемами: $4\text{HNaIO}_n \rightarrow (4-n)\text{HNaI} + n\text{HNaIO}_4$ ($n = 1; 2; 3$) – за високої t



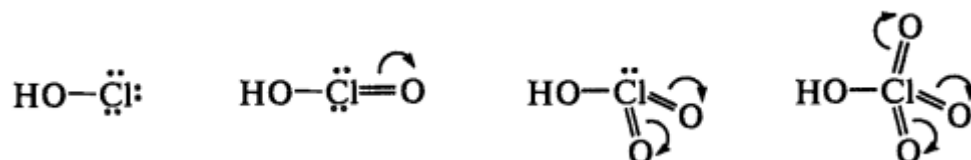
Кислота HClO_4 не може підлягати диспропорціонуванню, і розкладеться за схемою: $4\text{HClO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{O}_2$.

Якщо треба відщепити воду від H_5IO_6 , то нагрівання треба проводити у вакуумі:



У ряді кислот $\text{HXO}-\text{HXO}_2-\text{HXO}_3-\text{HXO}_4$ сила кислот зростає, а окислювальна властивість знижується. Зміна сили кислоти знаходиться у повній відповідності з емпіричним правилом Полінга і визначається числом кінцевих атомів кисню, які зміщують на себе електронну густину та роблять зв'язок $\text{O}-\text{H}$ більш іонним.

Усі кислоти галогенів нестійкі, проте чиста HClO_4 найбільш стабільна. Так, HClO (Cl^{I}) – швидкий і ефективний окислювач, а розбавлена HClO_4 (Cl^{VII}) – ні. У цілому, чим вище ступінь окислення галогену в оксокислоті, тим сильніше кислота, тому HClO_4 (Cl^{VII}) – найсильніша з відомих оксокислот у водному розчині. Іон ClO_4^- , що утворюється при дисоціації кислоти у воді, – найбільш слабкий донор електронної пари. Такий індукційний ефект призводить до того, що сила кислоти зростає [10]:



Практично всі реакції свідчать про кислотні властивості сполук галогенів, проте навіть у кислот, особливо йодних, нечасто бувають основні властивості.

Окислювальна здатність кислоти зростає зі ступенем окислення галогену, про що свідчать як термодинамічні, так і кінетичні характеристики ОВР. Окислювально-відновні потенціали в ряді $\text{ClO}_4^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_2^- < \text{ClO}^- \sim \text{Cl}_2$ збільшується одночасно зі збільшенням швидкості реакції.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

1. Отримання галогенів та галогеноводнів

Дослід № 1. Дослід необхідно проводити у витяжній шафі! У три сухі пробірки внести по одному мікрошпателю KCl, KBr і KI (або NaCl, NaBr, NaI) і по одному мікрошпателю окислювача (KMnO₄, MnO₂ або K₂Cr₂O₇). Речовини в пробірках струсити. У всі пробірки додати по 2–3 краплі концентрованої сірчаної кислоти і спостерігати виділення газоподібного хлору, бромоводню та йоду, що відрізняються забарвленням. Переконавшись в протіканні реакції, в пробірки внести по 5–6 крапель тіосульфату натрію.

Хлор можна також отримати з соляної кислоти. Для цього в пробірку внести мікрошпатель окислювача (KMnO₄ або MnO₂) і 2–3 краплі концентрованої соляної кислоти. Переконавшись в протіканні реакції, додати в пробірку 5–6 крапель Na₂S₂O₃. Написати рівняння реакцій і вказати забарвлення галогенів.

Дослід № 2. У суху пробірку внести один мікрошпатель кристалічного хлориду натрію і додати 4–5 крапель концентрованої сірчаної кислоти. Пояснити, чому в досліді використовується твердий хлорид натрію і концентрована кислота, а не розчин солі і не розбавлена кислота. Написати рівняння реакцій.

Дослід № 3. У дві сухі пробірки внести по одному мікрошпателю кристалічних солей: бромиду і йодиду натрію (або калію). Додати до них по 4–5 крапель концентрованої ортофосфорної кислоти. Пробірки злегка підігріти на полум'ї спиртівки. Пояснити, чому в досліді використовують ортофосфорну кислоту. Написати рівняння реакцій.

2. Окислювальні властивості галогенів

Дослід № 4. Окислювання йодид-іонів бромом. До 3–4 крапель розчину йодиду калію додати такий же обсяг бромної води. Слід уникати надлишку бромної води, щоб мати впевненість у тому, що весь бром прореагував з йодидом калію. Що спостерігається? Написати рівняння реакції.

Дослід № 5. Окислення сульфату заліза (II). У дві пробірки внести по 3–5 крапель бромної та йодної води. Додати в кожен пробірку по 1–2 кристала FeSO₄ або солі Мора. Що спостерігається? Написати рівняння реакції.

Дослід № 6. Окислення сульфіту натрію. До розчину Na₂SO₃ по краплях долийте йодну воду. Поясніть знебарвлення розчину. Напишіть рівняння реакції. Поясніть, як змінюється окислювальна здатність галогенів.

3. Відновні властивості галогенід-іонів

Дослід № 7. Відновлення сірчаної кислоти галогенводнем. У три пробірки внести по 2–3 мікрошпателя хлориду, броміду, йодиду калію або натрію і по 2–3 краплі концентрованого H_2SO_4 розчину ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Спостерігати на початку реакції виділення білого диму в кожній пробірці. Які речовини утворюються? Написати рівняння реакцій: обміну та відновлення надлишку H_2SO_4 йодоводнем. Зробити висновок: як змінюються відновні властивості в ряді: HF , HCl , HBr , HI . Чому?

Дослід № 8. Відновлення біхромату калію. У три пробірки внести по 2–4 краплі біхромату калію, додати 1–2 краплі H_2SO_4 . Додати по 2–3 краплі в першу пробірку розчину калій йодиду, в другу – стільки ж броміду і в третю – хлориду натрію. Розчини перемішати скляною паличкою. В якому випадку не відбувається відновлення біхромату? Написати рівняння реакцій, враховуючи, що $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, відновлюючись, переходить в сульфат хрому (III). Як змінюється ступінь окислення відповідних галогенів?

4. Окисно-відновне диспропорціонування

Дослід № 9. Окислювально-відновне диспропорціонування бромиду. Налити в пробірку 1 мл бромної води і додати розчин NaOH до знебарвлення розчину. Написати рівняння реакції.

5. Якісна реакція

Дослід № 10. Якісна реакція на галогенід-іони. Утворення осадів AgCl , AgBr , AgI є якісними реакціями на іони галогенів, а зазначені речовини отримують реакціями обміну. Необхідні розчини солей брати в кількості 4–5 крапель. До отриманих осадів додати по 2–3 краплі 2 н. розчину HNO_3 . Чи спостерігається їхнє розчинення? Написати рівняння реакцій в іонній і молекулярній формі. Відзначити колір осадів і результат дії на них азотної кислоти.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Мета: ознайомитись з типовими властивостями галогенів та їхніх сполук.

Дослід № 1. Властивості хлорної води. У дві пробірки з водою пропустіть хлор, використовуючи газовідвідну трубку з пробірки, де отримують хлорну воду. Щоб отримати бром у першу пробірку, додайте бромід натрію, щоб отримати йод в другу пробірку – йодид калію. Записати рівняння реакцій.

Дослід № 2. Екстрагування бромю і йоду. *Екстрагування* – процес вилучення одного або декількох компонентів з суміші за допомогою органічних розчинників (екстрагентів). У дві пробірки налити 1–2 мл бромної води, а в інші дві – йодну воду. В одну з пробірок додати бензол, в другу – хлороформ. Ні бензол, ні хлороформ не розчиняються у воді, тому вони утворюють олійчастий шар червоно-помаранчевого кольору над водою.

Дослід № 3. Властивості бромю і йоду. З трьох пробірок в першу налити 1–2 мл NaCl, в другу – стільки ж NaBr, в третю – NaI. В кожен додати 1–2 мл концентрованої сірчаної кислоти. В результаті реакції колір першої пробірки не змінився, колір другої, через виділення бромю, став помаранчевим, а в третій виділився йод у вигляді осаду темно-коричневого кольору. Написати рівняння реакцій, що відбуваються.

Дослід № 4. У пробірку налити кілька крапель розчину FeCl₃ і додати 1 краплю роданіту калію. Розчин має криваво-червоний колір, це свідчить про наявність тіоціанатного комплексу з іоном Fe³⁺. Потім в пробірку додати фторид натрію і перемішати. Чому розчин знебарвлюється? Написати рівняння реакції.

Дослід № 5. У пробірку додати 1 г йоду і прилити до нього воду. Йод погано розчиняється у воді, тому в пробірку додати розчин KI і перемішати. Написати рівняння реакції.

Дослід № 6. До 5 крапель насиченого розчину бромату калію додати 6 крапель 1 М сірчаної кислоти і кристалик йоду. Після повного розчинення йоду додати 6 крапель бензину, різко струсити пробірку. Що спостерігається і чому?

Дослід № 7. У три пробірки внесіть по 2–3 мікрошпателя хлориду, броміду і йодиду калію або натрію і додайте по 2–3 краплі концентрованої сірчаної кислоти. До отвору першої пробірки піднесіть змочену водою смужку універсального індикаторного паперу, а до третьої – смужку фільтрувального паперу, змоченого розчином нітрату свинцю. Напишіть рівняння реакцій. Зробіть висновки про зміну відновних властивостей в ряді F–Cl–Br–I.

Дослід № 8. Отримання хлору і хлорної води (Проводити в витяжній шафі!). У суху пробірку помістити 2 шпателя оксиду марганцю (IV) MnO_2 , прикріпити її вертикально на штатива і долити 2–3 мл концентрованої HCl . Закрити пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опустити в пробірку, заповнену наполовину водою. Якщо реакція протікає недостатньо енергійно, вміст пробірки підігріти. Відзначити колір газу, що утворився. Хлор пропускати в воду до повного припинення реакції. Пробірку з хлорною водою закрити пробкою і зберегти для наступного дослідження.

Дослід № 9. У три пробірки налити по кілька крапель хлорної води. В одну пробірку додати 1–2 краплі розчину лакмусу і спостерігати перехід синього забарвлення в червоне, а потім поступове зникнення забарвлення. В іншу пробірку додати кілька крапель AgNO_3 до випадання осаду, в третю – концентрованого розчину лугу до зникнення запаху хлорної води. Пояснити перехід забарвлення і зникнення забарвлення. Написати рівняння реакцій. Зробити висновок про склад хлорної води.

ПРИКЛАДИ ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ

На наступні питання є тільки одна правильна відповідь

1. У ряді F–Cl–Br–I потенціал іонізації:
 - 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) не змінюється;
 - 4) від F до Cl зменшується, а потім збільшується;
 - 5) від F до Cl збільшується, а потім зменшується.
2. Зі збільшенням заряду ядра атомний радіус NaI:
 - 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) не змінюється;
 - 4) від F до Cl зменшується, а потім збільшується;
 - 5) від F до Cl збільшується, а потім зменшується.
3. У підгрупі галогенів від F до At схильність до ступеня окислення –1:
 - 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) не змінюється;
 - 4) від F до Cl зменшується, а потім збільшується;
 - 5) від F до Cl збільшується, а потім зменшується.
4. У підгрупі р-елементів VIII групи радіус атома:
 - 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) не змінюється;
 - 4) від F до Cl зменшується, а потім збільшується;
 - 5) від F до Cl збільшується, а потім зменшується.
5. З ростом порядкового номера благородного газу потенціал іонізації:
 - 1) збільшується;
 - 2) зменшується;
 - 3) не змінюється;
 - 4) від Ar до Kr зменшується, а потім збільшується;
 - 5) від Ar до Kr збільшується, а потім зменшується.

6. Спорідненість до електрону від He до Rn:

- 1) збільшується;
- 2) зменшується;
- 3) не змінюється;
- 4) від He до Kr зменшується, а потім збільшується;
- 5) від He до Kr збільшується, а потім зменшується.

7. У Cl спорідненість до електрону більша, ніж у F, тому що:

- 1) у Cl більший заряд ядра;
- 2) у F висока густина від'ємного заряду;
- 3) у F характерні гібридизації sp та sp^2 ;
- 4) у Cl бувають додатні ступені окислення.

8. У F не буває додатних ступенів окислення, тому що він:

- 1) найбільш електронегативний;
- 2) має не найбільшу спорідненість до електрону;
- 3) має високу густина від'ємного заряду;
- 4) не має валентних d-орбіталей.

9. Найвища енергія зв'язку E–H у:

- 1) Cl;
- 2) Br;
- 3) I;
- 4) At;
- 5) F.

10. Найвища енергія зв'язку E–H у:

- 1) Cl;
- 2) Br;
- 3) I;
- 4) At;
- 5) F.

11. $E_{Cl-Cl} = 242,8$ кДж/моль, а $E_{F-F} = 159,1$ кДж/моль, тому що:

- 1) Cl менш електронегативний;
- 2) у F високий від'ємний заряд;
- 3) у Cl більша енергія σ -зв'язку;
- 4) утворюється дативний π -зв'язок.

12. Аномальну рідину утворює:

- 1) Xe;
- 2) He II;

- 3) He I;
- 4) Kr;
- 5) Ar.

13. Молярна маса еквіваленту Cl в Cl_2O_6 дорівнює ... г/моль.

14. Молярна маса еквіваленту KClO_3 в реакції $2\text{KClO}_3 + \text{I}_2 = \text{KIO}_3 + \text{Cl}_2$ дорівнює ... г/моль.

15. Сума коефіцієнтів в рівнянні реакції $\text{I}_2 + 8\text{HNO}_{3(\text{к})} + 3\text{AgNO}_3 = \dots$ дорівнює:

- 1) 26;
- 2) 31;
- 3) 27;
- 4) 35;
- 5) 18.

16. Вкажіть реакцію, в якій інтергалід виконує роль і окислювача, і галоген-агента:

- 1) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{BrF}_3 = \dots$;
- 2) $\text{SiO}_2 + \text{ClF} = \dots$;
- 3) $\text{ICl} + \text{KI} = \dots$;
- 4) $\text{IF}_5 + \text{NaOH} = \dots$;
- 5) $\text{SbF}_5 + \text{BrF}_3 = \dots$.

17. Кластери – це ... сполуки:

- 1) гість–донор;
- 2) іонні;
- 3) істинні;
- 4) ковалентні;
- 5) колоїдні.

18. У реакції $\text{Hal}_2 + \text{O}_2$ утворюється оксид:

- 1) I_2O_5 ;
- 2) Br_2O ;
- 3) Cl_2O_6 ;
- 4) Br_2O_4 ;
- 5) I_4O_9 .

19. Сума коефіцієнтів в рівнянні реакції $\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$.

20. $4\text{ClO}_2 + 2\text{O}_3 = 2\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{O}_2 - Q$ рівновага зміщується праворуч за:

- 1) зменшення тиску;

- 2) зниження температури;
- 3) введення каталізатору;
- 4) зниження температури;
- 5) збільшення P_{O_2} .

21. У ряді $HClO-HClO_2-HClO_3-HClO_4$ сила кислот:

- 1) зменшується;
- 2) не змінюється;
- 3) збільшується;
- 4) спочатку зменшується, а потім збільшується;
- 5) спочатку збільшується, а потім зменшується.

22. У ряді $HClO-HClO_2-HClO_3-HClO_4$ окислювальні властивості:

- 1) зменшуються;
- 2) не змінюються;
- 3) збільшуються;
- 4) спочатку зменшуються, а потім збільшуються;
- 5) спочатку збільшуються, а потім зменшуються.

23. У реакції $Hal_2 + HgO + H_2O = \dots$ утворюється:

- 1) $HHalO$;
- 2) $HHal$;
- 3) $HHalO_3$;
- 4) $HHalO_4$;
- 5) суміш кислот.

24. Мезоперіодати утворюються з аніону:

- 1) $H_5IO_6^-$;
- 2) HIO_6^{5-} ;
- 3) $H_2IO_6^{4-}$;
- 4) $H_3IO_6^{3-}$;
- 5) $H_4IO_6^{2-}$.

25. $XeF_n + H_2O = \dots$. Вкажіть молекулу, для якої характерний лише гідроліз:

- 1) XeF_2 ;
- 2) XeF_4 ;
- 3) XeF_6 ;
- 4) $XeOF_2$;
- 5) $XeOF_4$.

На наступні питання є декілька відповідей

1. Електронну конфігурацію $ns^2np^6nd^0$ мають:

- 1) Xe;
- 2) Kr;
- 3) Ar;
- 4) Ne;
- 5) He.

2. Додатні ступені окислення бувають у:

- 1) Cl;
- 2) F;
- 3) He;
- 4) Xe;
- 5) Ne.

3. Немонотонність у зміні розміру Hal^- в ряді F–Cl–Br–I пояснюється:

- 1) зміною заряду ядра;
- 2) різними валентними електронами;
- 3) d-стиском;
- 4) f-стиском;
- 5) різною електронегативністю.

4. У Ne II характерна:

- 1) висока в'язкість;
- 2) низька в'язкість;
- 3) висока теплопровідність;
- 4) низька теплопровідність;
- 5) можливість утворювати тонкі плівки.

5. Тетраедричну конфігурацію мають:

- 1) XeF_4 ;
- 2) XeO_4 ;
- 3) IF_4^- ;
- 4) IO_4^- ;
- 5) IF_4^+ .

6. sp^3 -Гібридизація у:

- 1) Cl_2O ;
- 2) ClO_2 ;

- 3) ClF_4^- ;
- 4) XeF_4 ;
- 5) IF_2^+ .

7. Кислі солі бувають у кислоти:

- 1) HCl ;
- 2) HClO_4 ;
- 3) HF ;
- 4) H_5IO_6 ;
- 5) H_2PO_3 .

8. Вкажіть галіди, що реагують з лугом:

- 1) CaCl_2 ;
- 2) MgCl_2 ;
- 3) ZnCl_2 ;
- 4) NaF ;
- 5) CsI .

9. Стійкість інтергалідів AV_n зростає з:

- 1) ростом заряду ядра;
- 2) ростом n ;
- 3) ростом різниці в електронегативності;
- 4) ростом числа гібридних орбіталей;
- 5) ростом атомного радіуса V .

10. У реакції з H_2O суміш кислот утворює оксид:

- 1) ClO_2 ;
- 2) Cl_2O_6 ;
- 3) ClO_2 ;
- 4) Cl_2O_7 ;
- 5) I_2O_5 .

11. У реакції $\text{Hal}_2\text{O}_n + \text{NaOH}$ одна сіль утворюється у випадку:

- 1) Br_3O_8 ;
- 2) Br_2O ;
- 3) Cl_2O_7 ;
- 4) Cl_2O_6 ;
- 5) I_2O_5 .

12. При додаванні кислоти до розчину Na_2XeO_4 утворюється:

- 1) H^+ ;

- 2) HXeO_4^- ;
- 3) XeO_4^{2-} ;
- 4) XeO_3 ;
- 5) OH^- ;
- 6) H_2XeO_4 .

У наступних питаннях встановіть відповідність між лівими та правими частинами завдання. Для цього до наведених великих букв додайте або цифри, або цифри з малими буквами.

1. Встановіть відповідність

Галоген	Потенціал іонізації
А. F	1) 12,97
Б. Cl	2) 17,42
В. Br	3) 11,84
Г. I	4) 10,45

Відповідь А___; Б___; В___; Г___.

2. Встановіть відповідність

Галоген	Спорідненість до електрону
А. F	1) 3,61
Б. Cl	2) 3,37
В. Br	3) 3,49
Г. I	4) 3,08

Відповідь А___; Б___; В___; Г___.

3. Встановіть відповідність

p-Елементи VIII групи	Радіус атома
А. He	1) 0,218
Б. Ne	2) 0,198
В. Ar	3) 0,192
Г. Kr	4) 0,160
Д. Xe	5) 0,123

Відповідь А___; Б___; В___; Г___; Д___.

4. Встановіть відповідність

p-Елементи VIII групи	Енергія промотування ($np^6 - np^5(n+1)s$)
А. He	1) 8,3
Б. Ne	2) 9,9
В. Ar	3) 11,5
Г. Kr	4) 16,6
Д. Xe	5) –

Відповідь А ___; Б ___; В ___; Г ___; Д ___.

5. Встановіть відповідність

Елемент	Енергія E–H
А. F	1) 432
Б. Cl	2) 366
В. Br	3) 295
Г. I	4) 563

Відповідь А ___; Б ___; В ___; Г ___.

6. Встановіть відповідність

Галоген	Розчинність у H_2O , мас.%
А. F_2	1) 0,03
Б. Cl_2	2) 3,6
В. Br_2	3) 0,73
Г. I_2	4) ∞

Відповідь А ___; Б ___; В ___; Г ___.

7. Встановіть відповідність

Галоген (Hal_2)	pK реакції $Hal_2 \rightleftharpoons 2Hal$
А. F_2	1) 6,8
Б. Cl_2	2) 4,5
В. Br_2	3) 2,4

Відповідь А ___; Б ___; В ___.

8. Встановіть відповідність

Інтергалід	Гібридизація I
А. IF_3	1) sp^3d^2
Б. IF_2^+	2) sp^3
В. IF_4^-	3) sp^3d
Г. IF_4^+	

Відповідь А ___; Б ___; В ___; Г ___.

9. Встановіть відповідність

Метал (Me)	Галід
А. Fe	1) MeCl_3
Б. Te	2) MeCl_2
В. Cu	3) Me_3I_8
Г. Na	4) MeI
	5) MeCl

Відповідь А ___; Б ___; В ___; Г ___.

10. Встановіть відповідність

Частинки в рідкому AB_n	Величина n
А. Інтергалід AB_n	1) парне число
Б. Катіон AB_n^+	2) непарне число
В. Аніон AB_n^-	

Відповідь А ___; Б ___; В ___.

11. Встановіть відповідність

Реакція	Умови проведення
А. $\text{Xe} + \text{F}_2 =$	1) $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 6\text{ атм.}$ $v_{\text{Xe}}:v_{\text{F}_2} = 1:5$
Б. $\text{Xe} + 2\text{F}_2 =$	2) $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 1\text{ атм.}$ закалка
В. $\text{Xe} + 3\text{F}_2 =$	3) $t = 250\text{ }^\circ\text{C}$ $P > 50\text{ атм.}$ $v_{\text{Xe}}:v_{\text{F}_2} = 1:20$

Відповідь А ___; Б ___; В ___.

12. Встановіть відповідність

Реакція	Продукт
А. $\text{ClO}_2 + \text{NaOH}$	1) NaClO_4
Б. $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{NaOH}$	2) NaClO_3
В. $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$	3) NaClO_2
Г. $\text{Cl}_2\text{O} + \text{NaOH}$	4) NaClO

Відповідь А ___; Б ___; В ___; Г ___.

13. Встановіть відповідність

Умови розкладання KClO_3	Продукт розкладання
А. Стандартні	1) KCl
Б. Температура $500\text{ }^\circ\text{C}$	2) O_2
В. Каталізатор	3) KClO_4

Відповідь А ___; Б ___; В ___.

14. Встановіть відповідність

Процес	Реакція	Продукти
А. Диспропорціонування Xe^{n+}	1) $\text{XeF}_2 + \text{H}_2\text{O}$	а) Xe
Б. Окислення H_2O	2) $\text{XeF}_4 + \text{H}_2\text{O}$	б) O_2
В. Гідроліз	3) $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O}$	в) XeO_3
		г) HF

Відповідь А ___; Б ___; В ___.

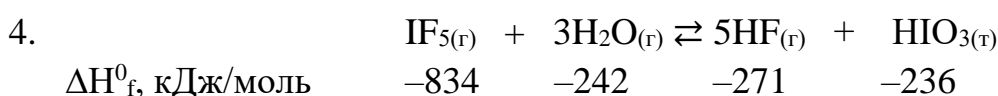
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ
за темами «p-Елементи VII і VIII груп»

Варіант 1

1. Проаналізуйте закономірності у зміні радіусів атомів, нм:

F	Cl	Br	I
0,064	0,099	0,114	0,133

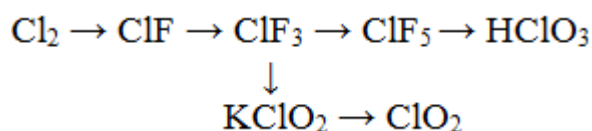
2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію BrO_2F і BrCl_2^- .
3. Поясніть, чому у галогенів більш характерні непарні ступені окислення.



Визначте ΔH^0 реакції та напрям зміни рівноваги за підвищення температури або зниження тиску.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:
 $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$, $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \dots$

6. Визначте об'єм 1 н. розчину KOH, який необхідно додати до 100 мл SnCl_2 (4 %, $\rho = 1,03$ г/мл), щоб утворився тетрагідроксостаннат (II) калію.
7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Опишіть хімічні властивості XeO_3 .
9. Охарактеризуйте способи добування Cl_2O і властивості інтергалогенідів.
10. Визначте концентрацію $[\text{Cl}^-]$ в насиченому розчині PbCl_2 ($\text{ДР} = 4 \cdot 10^{-9}$), якщо 2 л його містять 0,2 моль Pb^{2+} .
11. Порівняйте гідроліз AlCl_3 (для $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{pK}_1 = 8,13$; $\text{pK}_2 = 8,67$; $\text{pK}_3 = 8,98$) з гідролізом BrF_5 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 2

1. Проаналізуйте закономірності у зміні потенціалів іонізації, eВ:

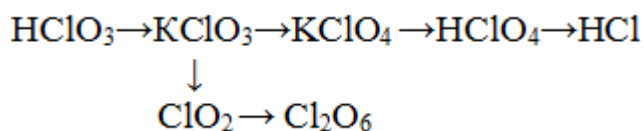
F	Cl	Br	I	At
17,42	12,97	1,84	10,45	9,20

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію Cl_3N і BrF_2^+ .
3. Наведіть електронну формулу атома хлору і визначте його спін.

	$2\text{ClF}_5 + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{IF}_5 + \text{Cl}_2$			
ΔH_f° , кДж/моль	-239	0	-834	0
S° , Дж/моль·К	311	116	329	223

Розрахуйте ΔG° реакції. Як зміняться рівноважні концентрації, якщо рівновагу зсунути зменшенням об'єму?

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:
 $\text{KCrO}_2 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$, $\text{NaClO} + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
6. Визначте об'єм розчину аміаку NH_3 (23 %, $\rho = 0,916$ кг/л), потрібний для реакції з 0,75 л 6 М HCl .
7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Охарактеризуйте кристалічні решітки підгрупи Гелію.
9. Охарактеризуйте способи добування ClO_2 і властивості основних галогенідів.
10. Розрахуйте рН в 0,5 М розчині KClO ($K_{\text{HClO}} = 2,8 \cdot 10^{-8}$).
11. Порівняйте гідроліз ZnCl_2 (для Zn(OH)_2 $pK_1 = 6,50$; $pK_2 = 8,30$) з гідролізом ZnCO_3 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 3

1. Проаналізувати закономірності у зміні спорідненості до електрону, eВ:

F	Cl	Br	I	At
-3,49	-3,61	-3,37	-3,08	-2,79

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію IF_5 і BrCl_2^- .

3. Електронними формулами опишіть перехід $\text{F} \rightarrow \text{F}^-$.

4.
$$\text{BrF}_{5(\text{p})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{ClF}_{5(\text{r})} + \text{BrCl}_{(\text{r})}$$
$$S^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 319 \quad 223 \quad 311 \quad 240$$

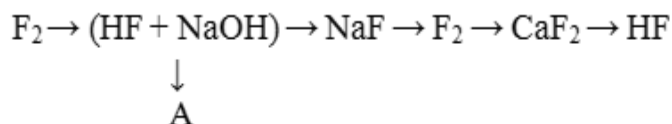
Визначте ΔS^0 реакції та напрям зміни рівноваги за підвищення температури або зниження тиску.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. Змішано 7,3 г HCl і 4,0 г NH_3 . Визначте масу NH_4Cl та газу, що залишився після реакції.

7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Напишіть реакції, що ілюструють властивості XeF_2 .

9. Охарактеризуйте способи добування Cl_2O_6 і властивості HClO .

10. До 25 мл 0,2 н. розчину HBr додали 25 мл 0,1 н. розчину NaOH . Визначте, на скільки змінився рН розчину.

11. Порівняйте гідроліз GaCl_3 (для $\text{Ga}(\text{OH})_3$ $pK_1 = 9,98$; $pK_2 = 10,49$; $pK_3 = 11,19$) з гідролізом XeF_4 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 4

1. Проаналізуйте закономірності у зміні електронегативності атомів:

F	Cl	Br	I	At
4,10	2,83	2,74	2,21	1,90

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію IF_5 і ClO_3^- .
3. Наведіть електронні формули і вкажіть валентні орбіталі Cl і F.



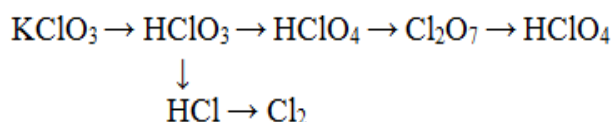
Визначте ΔH^0 реакції, якщо $E_{\text{C}=\text{O}} = 936$; $E_{\text{C}-\text{O}} = 702$; $E_{\text{C}-\text{Cl}} = 293$; $E_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 238$ кДж і напрям зміни рівноваги за підвищення тиску або зниження концентрації IF_5 .

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. При взаємодії з надлишком HCl 12,0 г суміші кальцію та оксиду кальцію виділилося 6,19 л H_2 за 27 °C і 100,7 кПа. Обчисліть масу кальцію в суміші.

7. Напишіть рівняння перетворень:



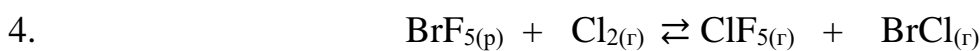
8. Опишіть дисоціацію кислот ксенону.
9. Охарактеризуйте способи добування Cl_2O_7 і властивості галогенів.
10. У 3 л насиченого розчину AgIO_3 міститься 0,176 г іонів Ag^+ . Розрахуйте ДР йодату срібла.
11. Порівняйте гідроліз $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ (для $\text{Tl}(\text{OH})_3$ $pK_1 = 12,18$; $pK_2 = 12,32$; $pK_3 = 12,76$) з гідролізом IF_3 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 5

1. Проаналізуйте закономірності у зміні енергій зв'язку E–E, кДж/моль:

F	Cl	Br	I	At
159,1	242,8	192,6	150,7	117

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію Br₂O і IF₄⁻.
3. Наведіть електронну формулу Cl при збудженні одного електрону і розрахуйте спін.



ΔH^0_f , кДж/моль	-429	0	-239	+15
S^0 , Дж/моль·К	319	223	311	240

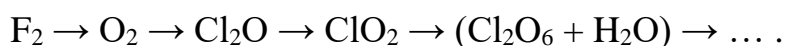
Вкажіть температуру початку прямої реакції. Як зміниться вихід ClF₅, якщо знизити температуру або збільшити концентрацію Cl₂.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. Обчисліть об'єм Cl₂ (15 °С і 760 мм), потрібний для окислення (до вільного йоду) йодистого натрію із золи, 10 т морських водоростей, якщо вміст у них NaI становить 0,64 %.

7. Напишіть рівняння перетворень:



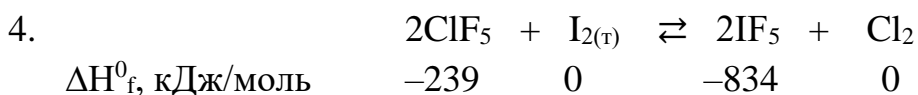
8. Поясніть, чому ксенон в сполуках буває в парних ступенях окислення.
9. Охарактеризуйте способи добування HNaO і властивості ClO₂.
10. Визначте рН 0,2 н. розчину HClO₂ (K = 1,1·10⁻²).
11. Порівняйте гідроліз CdCl₂ (для Cd(OH)₂ pK₁ = 3,09; pK₂ = 6,38) з гідролізом CdSO₃. Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 6

1. Проаналізуйте закономірності у зміні енергій зв'язку E–H, кДж/моль:

F	Cl	Br	I
563	432	366	298

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію ClF_5 і ClO_3^- .
3. Наведіть електронну формулу F і поясніть, чому у нього буває тільки один ступінь окислення.

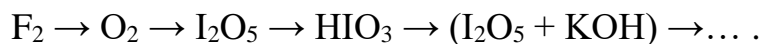


Визначте ΔH^0 реакції та напрям зміни рівноваги за підвищення температури або зниження тиску.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. Йодна настоянка – це 10 %-ний розчин йоду в спирті. Визначте об'єм 0,5 н. розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що знебарвлює 3 г настойки йоду.
7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Охарактеризуйте клатрати елементів підгрупи Гелію.
9. Охарактеризуйте способи добування HClO_2 і властивості кислотних галогенідів.
10. Обчисліть константу гідролізу NaClO , якщо в його 0,01 М розчині $\text{pH} = 9,50$, а $K_{\text{HClO}} = 2,8 \cdot 10^{-8}$.
11. Порівняйте гідроліз AlCl_3 (для $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{pK}_1 = 8,13$; $\text{pK}_2 = 8,67$; $\text{pK}_3 = 8,98$) з гідролізом Al_2S_3 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 7

1. Проаналізуйте закономірності у зміні радіусів аніонів E^- , нм:

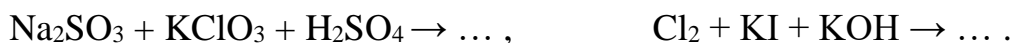
F	Cl	Br	I
0,133	0,181	0,196	0,133

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію ClO_2F_3 і BrF_6^- .
 3. Електронними формулами опишіть перехід $Br \rightarrow Br^{3+}$.

	$BrF_{5(g)}$	$+ Cl_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$ClF_{5(g)}$	$+ BrCl_{(g)}$
ΔH^0_f , кДж/моль	-429	0		-239	+15
S^0 , Дж/моль·К	319	223		311	240

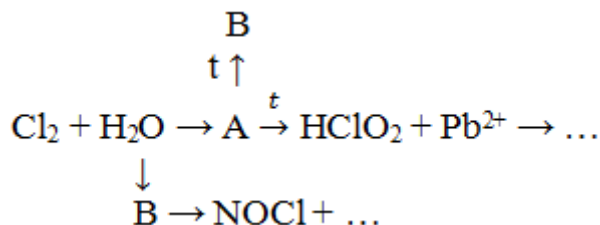
Розрахуйте ΔG^0 реакції. Як зміниться вихід ClF_5 за збільшення тиску?

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. Визначте об'єм 1 н. розчину $KMnO_4$, який можна відновити 100 мл 14 %-ного розчину HBr ($\rho = 1,105$ г/мл).

7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Напишіть реакції, що ілюструють властивості XeF_4 .
 9. Охарактеризуйте способи добування $HNaO_3$ і властивості Cl_2O_7 .
 10. Крізь 10 л води пропустили 0,448 л Cl_2 . Визначте $[ClO^-]$ і рН, якщо $K_{HClO} = 2,8 \cdot 10^{-8}$ (вважайте, що Cl_2 повністю реагує з водою).
 11. Порівняйте гідроліз $ZnCl_2$ (для $Zn(OH)_2$ $pK_1 = 6,50$; $pK_2 = 8,30$) з гідролізом $BrCl_3$. Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 8

1. Проаналізуйте закономірності у зміні потенціалів іонізації, eВ:

He	Ne	Ar	Kr	Xe
24,59	21,56	15,76	14,00	12,13

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію ClF_3 і IO_3^- .

3. Наведіть електронну формулу Br, вкажіть валентні орбіталі.

4.
$$\text{IF}_{5(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 5\text{HF}_{(\text{r})} + \text{HIO}_{3(\text{r})} + 31 \text{ кДж}$$

$$S^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 329 \quad 189 \quad 174 \quad 117$$

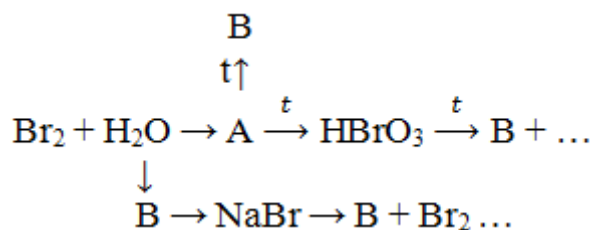
Визначте ΔS^0 реакції та напрям зміни рівноваги за підвищення тиску або зниження температури.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. До 250 мл розчину Na_2SO_3 додають по краплях 1,82 М HCl до припинення виділення газу. Розрахуйте молярну концентрацію (моль/л) сульфіту натрію і об'єм (мл) кислоти, якщо зібрано 2,56 л газу (н. у.).

7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Наведіть умови добування фторидів ксенону.

9. Охарактеризуйте способи добування HNaO_4 і властивості солей галогенів.

10. Розрахуйте концентрацію $[\text{F}^-]$ в насиченому розчині BaF_2 ($\text{ДР} = 1,7 \cdot 10^{-6}$).

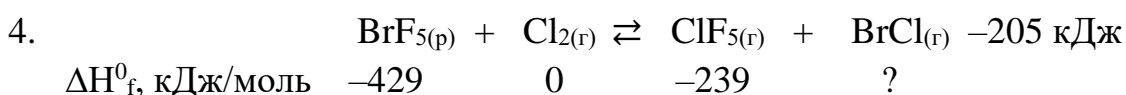
11. Порівняйте гідроліз FeCl_3 (для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $\text{pK}_1 = 10,32$; $\text{pK}_2 = 10,74$; $\text{pK}_3 = 11,83$) з гідролізом Fe_2S_3 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 9

1. Проаналізуйте закономірності у зміні спорідненості до електрону, eV:

He	Ne	Ar	Kr	Xe
0,22	0,22	0,37	0,42	0,45

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію PCl_3 і IO_6^{5-} .
3. Наведіть електрону формулу Cl при збудженні двох електронів і розрахуйте спін.



Визначте ΔH^0_f (BrCl) та напрям зміни рівноваги за підвищення температури або зниження тиску.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. Обчисліть об'єм 6,8 %-ного розчину KClO_3 ($\rho = 1,04$ г/мл), яким в сірчанокислотному розчині можна окислити 250 мл 21 %-ного розчину FeSO_4 ($\rho = 1,22$ г/мл).

7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Опишіть аномальну поведінку Гелію II.
9. Охарактеризуйте способи добування H_5IO_6 і властивості амфотерних галогенідів.
10. Визначте рОН в 0,015 н. розчині HClO_2 ($K = 1,1 \cdot 10^{-2}$).
11. Порівняйте гідроліз BeCl_2 (для $\text{Be}(\text{OH})_2$ $pK_1 = 6,50$; $pK_2 = 8,30$) з гідролізом XeF_6 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 10

1. Проаналізуйте закономірності у зміні радіусів атомів, нм:

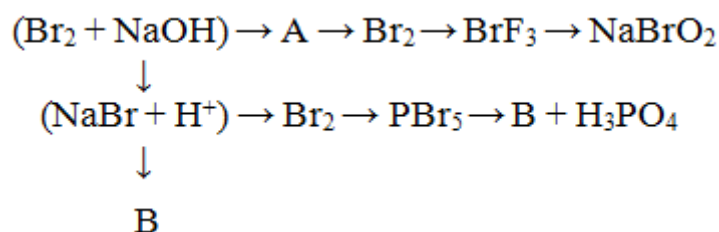
He	Ne	Ar	Kr	Xe
0,123	0,160	0,192	0,198	0,218

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію SiCl_4 і $\text{ClO}_3\text{F}^{2-}$.
3. Електронними формулами опишіть перехід $\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}^{4+}$.

	$\text{GeI}_{2(\text{r})}$	+	$\text{I}_{2(\text{r})}$	\rightleftharpoons	$\text{GeI}_{4(\text{r})}$
ΔH_f^0 , кДж/моль	+74		+62		-38
S^0 , Дж/моль·К	334		261		429

Визначте ΔG^0 реакції та напрям зміни рівноваги за підвищення концентрації GeI_4 або зниження тиску.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \dots$, $\text{NaI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
6. Визначте об'єм хлору (27 °С і 104 кПа) і об'єм 40 %-го розчину KBr ($\rho = 1,37$ г/мл), якщо отримано 1 кг бромиду.
7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Запропонуйте способи отримання солей ксенону.
9. Охарактеризуйте способи добування інтергалогенідів і властивості Cl_2O .
10. Визначте $[\text{IO}_3^-]$ в насиченому розчині $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$ ($\text{ДР} = 8,8 \cdot 10^{-10}$).
11. Порівняйте гідроліз ThCl_4 (для $\text{Th}(\text{OH})_4$ $\text{pK}_1 = 10,46$; $\text{pK}_2 = 10,62$; $\text{pK}_3 = 10,70$; $\text{pK}_4 = 11,64$) з гідролізом SiCl_4 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 11

1. Проаналізуйте закономірності у зміні довжини зв'язку E–E, нм:

F	Cl	Br	I
0,142	0,200	0,229	0,267

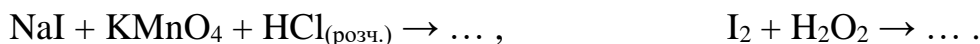
2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію SiCl₄ і ClO₃F²⁻.

3. Наведіть електронну формулу I, вкажіть валентні орбіталі.

	$\text{IF}_{5(\text{r})}$	+	$3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	\rightleftharpoons	$5\text{HF}_{(\text{r})}$	+	$\text{HIO}_{3(\text{r})}$
ΔH_f^0 , кДж/моль	–834		–242		–271		–236
S^0 , Дж/моль·К	329		189		174		117

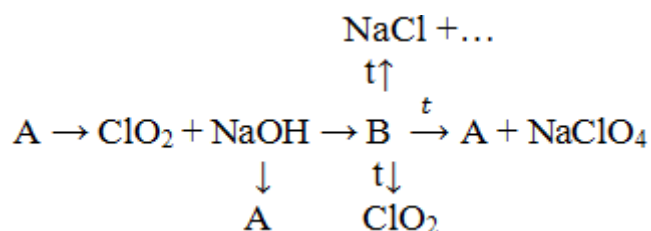
Розрахуйте ΔG^0 реакції. Як зміниться вихід HIO₃ при збільшенні тиску?

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. При дії луку на 4,7 г MeF₂ утворюється 4,3 г гідроксиду. Визначте формулу фториду.

7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Опишіть хімічні властивості XeO₄.

9. Охарактеризуйте способи добування галогенів і властивості HClO₂.

10. Чи випаде осад, якщо змішати 100 мл 10⁻⁴ н. розчину CaCl₂ та 400 мл 10⁻³ н. розчину NaF, $D_{\text{P}_{\text{CaF}_2}} = 4 \cdot 10^{-11}$.

11. Порівняйте гідроліз CdCl₂ (для Cd(OH)₂ pK₁ = 3,09; pK₂ = 6,38) з гідролізом IF. Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 12

1. Поясніть зміну константи дисоціації (pK) $\text{Hal}_2 \rightleftharpoons 2\text{Hal}$.

F	Cl	Br	I
2,4	6,8	4,5	2,6

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію TiCl_4 і ClF_2^+ .
3. Наведіть електронну формулу Cl при збудженні трьох електронів і розрахуйте спин.

- 4.
- | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|---|--------------------------|----------------------|----------------------------|
| | $\text{GeI}_{2(\text{r})}$ | + | $\text{I}_{2(\text{r})}$ | \rightleftharpoons | $\text{GeI}_{4(\text{r})}$ |
| ΔH^0_f , кДж/моль | +74 | | +62 | | -38 |

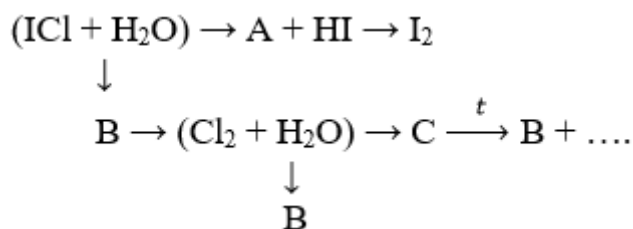
Визначте ΔH^0 реакції та напрям зміни рівноваги за підвищення температури або зниження тиску.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. Суміш KCl і MgCl_2 масою 8,475 г перетворили в суміш сульфатів масою 10,35 г. Визначте склад суміші в мол. %.

7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Поясніть, чому інертні гази не утворюють двоатомних молекул.
9. Охарактеризуйте способи добування галогенідів і властивості HClO_4 .
10. Визначте концентрацію $[\text{Au}^{3+}]$, якщо 10 г осаду AuI_3 ($\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-46}$) промити 10 л води.
11. Порівняйте гідроліз $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ (для $\text{Tl}(\text{OH})_3$ $pK_1 = 12,18$; $pK_2 = 12,32$; $pK_3 = 12,76$) з гідролізом $\text{Tl}_2(\text{SO}_3)_3$. Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 13

1. Проаналізуйте закономірності у зміні температур топлення, °С:

F	Cl	Br	I
-188	-34	59	185

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію COCl_2 і ClF_2^- .

3. Електронними формулами опишіть перехід $\text{Br} \rightarrow \text{Br}^{5+}$.

4.
$$\text{IF}_{5(\text{r})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 5\text{HF}_{(\text{r})} + \text{HIO}_{3(\text{r})} \quad \Delta S^0 = 91 \text{ Дж/К}$$

$$S^0, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad 329 \quad 189 \quad ? \quad 117$$

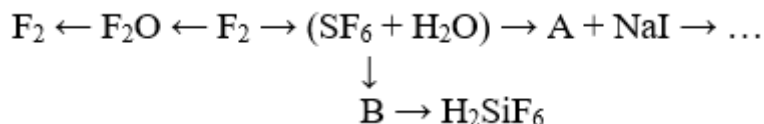
Визначте S^0 фтороводню та напрям зміни рівноваги за підвищення тиску або зниження концентрації HF.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:



6. При нагріванні суміші 8,1 г KClO_3 і KMnO_4 виділилося 2,24 л O_2 (0 °С; 0,8 атм.). Визначте склад суміші в мас. %.

7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Напишіть реакції, що ілюструють властивості XeF_6 .

9. Охарактеризуйте способи добування галогенводнів і властивості Cl_2O_6 .

10. У скільки разів зміниться концентрація $[\text{ClO}_2^-]$, якщо до 2 л 0,1 М розчину HClO_2 додати 9 г NaClO_2 .

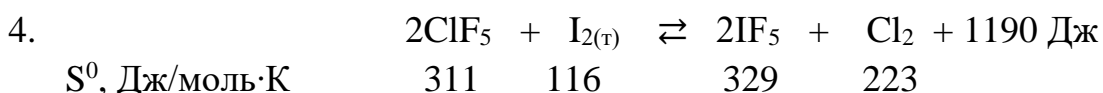
11. Порівняйте гідроліз ThCl_4 (для $\text{Th}(\text{OH})_4$ $pK_1 = 10,46$; $pK_2 = 10,62$; $pK_3 = 10,70$; $pK_4 = 11,64$) з гідролізом SiF_4 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

Варіант 14

1. Проаналізуйте закономірності у зміні температур кипіння, °С:

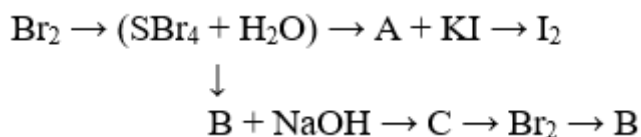
He	Ne	Ar	Kr	Xe
-269	-246	-186	-153	-108

2. Методом ВЗ визначте просторову конфігурацію SO_2F_2 і IF_4^+ .
3. Визначте спін І при промотуванні двох електронів. Наведіть електронні формули незбудженого і збудженого станів.



Визначте ΔS^0 реакції та напрям зміни рівноваги за підвищення тиску або зниження температури.

5. Електронно-іонним методом складіть молекулярне та іонні рівняння:
 $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \dots$, $\text{NaClO} + \text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
6. У 250 мл води розчинили 2,24 л хлороводню (17 °С; 1,05 атм.). Визначте масову частку кислоти в розчині.
7. Напишіть рівняння перетворень:



8. Охарактеризуйте оксофториди ксенону.
9. Охарактеризуйте способи добування солей галогенів і властивості галогенводнів.
10. Визначте співвідношення $[\text{Cl}^-]:[\text{ClO}^-]$ в розчині, що отриманий розчиненням 0,56 л Cl_2 в 10 л води (вважайте, що Cl_2 повністю реагує з водою).
11. Порівняйте гідроліз FeCl_3 (для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $pK_1 = 10,32$; $pK_2 = 10,74$; $pK_3 = 11,83$) з гідролізом XeF_2 . Напишіть рівняння реакцій гідролізу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Хардинг Чарли Дж. Elements of the P Block / Чарли Дж. Хардинг // Royal Society of Chemistry. – 2002. – P. 7–8.
2. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
3. Шравейр Дж. Неорганическая химия / Дж. Шравейр, Дж. Эткинс. – М.: Мир, 2002. – 430 с.
4. Хаускрофт К. Современный курс общей химии: в 2-х Т. / К. Хаускрофт, Э. Констебл. – М.: Мир, 2002. – 356 с.
5. Химия элементов: в 2-х Т. / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – Т. 2. – М.: Лаборатория знаний, 2008. – 670 с.
6. Фастовский В. Г. Инертные газы. Изд. 2. / В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский. – Атом-издат, 1972. – 352 с.
7. Klemm W. Helium group gases / W. Klemm // Nachr. Chem. Tech. Lab. – 1995. – Vol. 13. – P. 1–53.
8. Химия непереходных элементов: в 2-х Т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. – Т. 2. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
9. Справочник химика: в 2-х Т. / под ред. Б. П. Никольского. Т. 1: Общие сведения, строение вещества, свойства важнейших веществ, лабораторная техника. – М.: Химия, 1966. – 1 071 с.
10. Исикава Н. Фтор / Н. Исикава, Е. Кобаяси. – М.: Мир, 1982.
11. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. – Т. 2. – 495 с.
12. Аблонін Б. Є. Основи хімічних виробництв / Б. Є. Аблонін. – М.: Хімія, 2001.
13. Химия кислородных соединений галогенов / А. В. Никитин. – М.: Наука, 1986.
14. Downs A. J. Isotopes / A. J. Downs // Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 2. – P. 11–16.
15. Wojtowicz J. A. Dichlorine monoxide, hypochlorous acid and hypochlorites / J. A. Wojtowicz // Inorganic Chemistry. – 2005. – Vol. 5. – P. 968–991.
16. Никитин И. В. Фториды и оксифториды галогенов / И. В. Никитин. – М.: Наука, 1989.
17. Huheey J. E. Inorganic Chemistry / J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter // Principles of Structure and Reactivity. – 1993.

18. Гиллеспи Р. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочкой и строение молекул / Р. Гиллеспи, Н. Харгиттай. – М.: Мир, 1992. – 296 с.
19. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1988.
20. Лидин Р. А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособ. для вузов / Р. А. Лидин. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

СПИСОК ДОДАТКОВОЇ ДЛЯ ВИВЧЕННЯ ТЕМИ ЛІТЕРАТУРИ

1. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия / Я. А. Угай. – М.: Высш. шк., 1997. – 527 с.
2. Ахметов Н. С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии / Н. С. Ахметова, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. – М.: Высш. шк., 2003. – 367 с.
3. Гольбрайх З. Е. Сборник задач и упражнений по химии / З. Е. Гольбрайх. – М.: Высш. шк., 1968. – 240 с.
4. Зайцев О. С. Исследовательский практикум по общей химии / О. С. Зайцев. – М.: МГУ, 1994. – 480 с.
5. Коровин Н. В. Лабораторные работы по химии / Н. В. Коровин, Э. И. Мингулина, Н. Г. Рыжова. – М.: Высш. шк., 1998. – 256 с.
6. Романцева Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. – М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
7. Свиридов В. В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии / В. В. Свиридов, Г. А. Попкович, Г. И. Васильева. – Минск: Университетское, 1991. – 350 с.

Навчальне видання

Розанцев Георгій Михайлович
Радіо Сергій Вікторович
Борисова Катерина Володимирівна
Гумерова Надія Ісмагілівна
Князева Ауріка Сергіївна

p-ЕЛЕМЕНТИ VIII–VII ГРУП

навчально-методичний посібник з курсу «Неорганічна хімія»

(для студентів спеціальності «Хімія»)

Редактор
Технічний редактор

А. О. Цяпало
Т. О. Важеніна

Підписано до друку 03.02.2017
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 5,52
Тираж 40 прим. Зам. 3

Донецький національний університет (Вінниця)
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004