

*Міністерство охорони здоров'я України
Запорізький державний медичний університет*

Кафедра токсикологічної та неорганічної хімії

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

навчальний посібник до змістового модулю №1
для студентів I курсу фармацевтичного факультету
(спеціальність «Фармація» та
«Технологія парфумерно-косметичних засобів»)

Запоріжжя

2015

*Затверджено на засіданні Центральної методичної Ради ЗДМУ
(протокол № 2 від «26» листопада 2015 року)*

Навчальний посібник підготували співробітники кафедри токсикологічної та неорганічної хімії ЗДМУ:

зав. кафедри, д. фарм. н., професор Панасенко О.І.,
д. фарм. н., професор Буряк В.П.,
д. фарм. н., доцент Парченко В.В.,
к. фарм. н., доцент Кремзер О.А.,
к. фарм. н., доцент Мельник І.В.,
к. фарм. н., ст.викладач Постол Н.А.,
к. фарм. н., ст.викладач Гоцуля А.С.,
к.фарм. н., ст.викладач Куліш С.М.,
к.фарм. н., ст.викладач Щербина Р.О.,
к.фарм. н., ст.викладач Сафонов А.А.,
асистент Саліонов В.О.

Хімія елементів : навч. посіб. до змістового модулю №1 для студентів І курсу фармац. ф-ту (спеціальність «Фармація» та «Технологія парфумерно-косметичних засобів») / уклад. О. І. Пана-сенко [та ін.]. –Запоріжжя : ЗДМУ, 2015. – 85 с.

Передмова

Даний навчальний посібник складено викладачами кафедри токсикологічної та неорганічної хімії Запорізького державного медичного університету на допомогу студентам першого курсу фармацевтичного факультету спеціальностей «Фармація» і «ТПКЗ» для оптимізації підготовки до занять з неорганічної хімії, глибшого засвоєння матеріалу, рекомендованого навчальною програмою.

Головним завданням курсу неорганічної хімії є придбання студентами теоретичних основ предмету, а також необхідних знань про хімічну систематику, про фізичні і хімічні властивості елементів та їх сполук. Окрім цього, кожен студент зобов'язаний на основі отриманих теоретичних знань уміло проводити необхідні розрахунки та вирішувати ситуаційні задачі.

Отримані знання є основою для вивчення аналітичної, органічної, біологічної, фізичної і колоїдної хімії, а також інших загальнотеоретичних дисциплін. Окрім цього, отримані базові знання є необхідними при вивченні спеціальних дисциплін, особливо фармацевтичної хімії, які формують фахівця провізора.

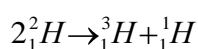
До посібника включено 3 теми з хімії елементів, які вивчаються протягом 5 лабораторно-практичних занять та входять до складу змістового модуля №1: «Гідроген і властивості його сполук», «Елементи групи VIIA», «Елементи групи VIA».

Гідроген і властивості його сполук

Водень вперше описав Кавендіш (1766 р), який одержував його дією заліза і деяких інших металів на розведену хлоридну кислоту. Сучасну назву цьому елементу дав Лавуаз'є (1783 р.). Водень складається із суміші ізотопів (${}^1_1\text{H}$ (протію), ${}^2_1\text{H}$ (дейтерію) і ${}^3_1\text{H}$ (тритію)).

Дейтерій – важкий водень, безбарвний, важко стискуваний газ. У газовій суміші H_2 з D_2 , у співвідношенні близькому до 6700:1, ізотопний обмін проходить при високих температурах. У незначних кількостях розчиняється у звичайній та важкій воді. Ізотопний обмін із звичайною водою відбувається слабо. В мізерних кількостях, порядку одного атома на 1018 атомів протію ${}^1_1\text{H}$ трапляється радіоактивний ізотоп водню тритій ${}^3_1\text{H}$, середня тривалість життя якого приблизно 18 років.

Тритій утворюється внаслідок взаємодії двох ядер ${}^2_1\text{H}$:



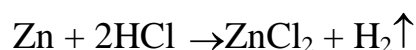
Тритій використовують для здійснення реакцій термоядерного синтезу. Він, зокрема, використовується у водневій бомбі: ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} = {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$ - головна реакція, що відбувається при термоядерному вибуху. Якщо говорити не тільки про земну кору, а про Всесвіт в цілому, то Гідроген є найпоширенішим елементом. На його долю припадає приблизно 80% (атомів). Водень входить до складу атмосфери (на висоті більш як 100 км); Сонця, планет, міжпланетного простору, небесних тіл, туманності; можливо є компонентом вулканічних газів і включень (наприклад, в калійних солях). Найбільша його кількість входить до складу води й органічних сполук.

Атомарний водень одержують дією електричного розряду або шляхом термічної дисоціації (при 3500°C дисоціює 29%). $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$; $\Delta\text{H} = 102.6$ ккал/моль. Застосовується в ленгмюрівській горілці для зварювання й плавлення важкоплавких металів. На відміну від інших газів (крім He), водень

самовільно розширюється при звичайних температурах не з охолодженням, а з розігріванням. Він починає вести себе «нормально» лише при температурі нижчій – 800С.

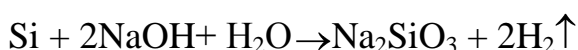
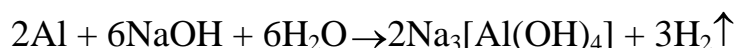
Одержання водню:

1. Дією на неблагородні метали (Zn, Fe, Mg) неокиснюючими розведеними кислотами (HCl, H₂SO₄(розв.):



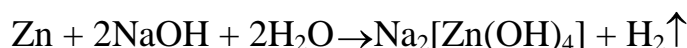
При одержанні водню дією цинку на розведену кислоту, для прискорення процесу, корисно додати до кислоти невелику кількість розчину CuSO₄.

2. Взаємодією порошкоподібного алюмінію і силіцію із розчином луку:

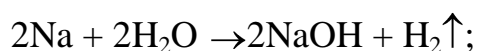


Виділення водню у присутності декількох крапель розбавленого розчину KMnO₄ проходить енергійніше.

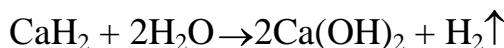
3. Дією цинку на концентрований розчин NaOH:



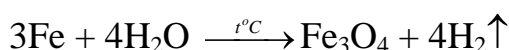
4. Взаємодією лужних і лужноземельних металів із водою:



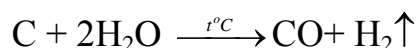
5. Взаємодією солеподібних гідридів із водою:



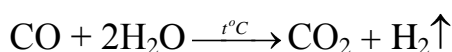
6. Відновленням H₂O (пари) за допомогою нагрітих неблагородних металів:



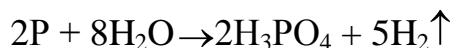
7. Відновленням H₂O (пари) за допомогою розжареного коксу:



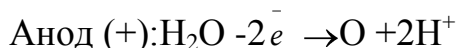
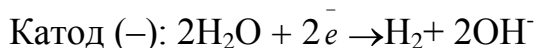
8. Конверсією CO з H₂O:



9. Взаємодією фосфору з водяною парою:



10. Найбільш чистий водень виділяється на катоді при розкладі постійним електричним струмом води, підкисленої H_2SO_4 .



11. Електролізом розчинів хлоридів лужних металів:



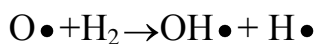
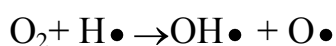
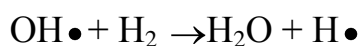
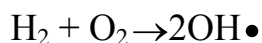
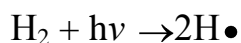
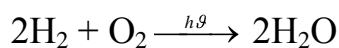
В розчині залишається NaOH .

Фізичні властивості:

За звичайних умов водень – газ без кольору, смаку й запаху. Газоподібний водень в 14.4 раза легший за повітря, слабо розчинний у воді (2.15 об'ємів H_2 розчиняються в 100 об'ємах H_2O). Молекула водню двоатомна, має один ковалентний неполярний σ -зв'язок

Хімічні властивості

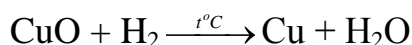
1. Ланцюгова реакція з киснем:



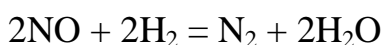
Суміш водню з киснем в еквівалентних кількостях називається гримучим газом.

Таку ж назву має суміш водню й кисню (або повітря), яка здатна до вибуху при досягненні температури спалаху.

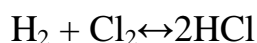
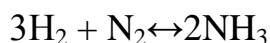
2. Взаємодія із зв'язаним киснем (при температурі 600⁰C):



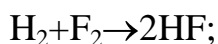
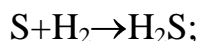
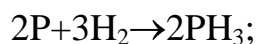
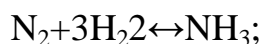
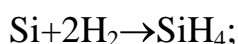
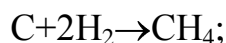
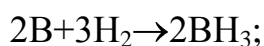
Важливе значення має реакція взаємодії водню з нітроген (II) оксидом, яка використовується в очисних системах під час виробництва нітратної кислоти:



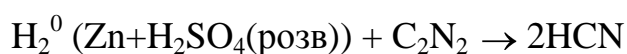
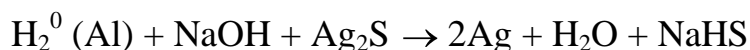
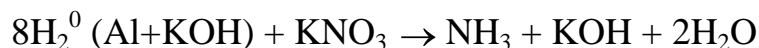
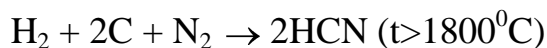
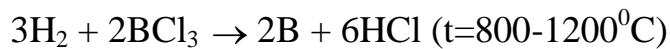
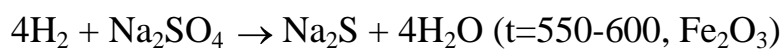
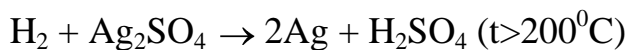
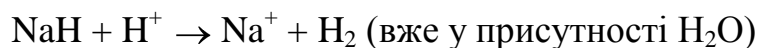
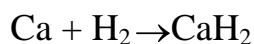
3. Взаємодія із неметалами:



4. Реакції з бором і елементами головних підгруп IV–VII груп періодичної системи елементів ведуть до утворення летких гідридів (гідриду бору, вуглеводнів, силану, аміаку, фосфіну, сірководню, галогеноводнів):



5. Реакції з елементами головних підгруп I і II груп періодичної системи ведуть до утворення солеподібних гідридів (LiH, CaH₂, SrH₂, BaH₂):



Іонізація: електроліз гідридів, «розчинених» в розплавах галогенідів лужних металів, приводить до виділення на аноді H_2 .

Приклад отримання водню в лабораторних умовах: в пробірку насипаємо 2-3 см. порошку заліза (можна взяти і тонкі металічні ошурки) і добавляємо по краплині 0.5 мл води. Поверх суміші насипаємо ще приблизно, 3 см сухого порошку заліза. Після цього збираємо прилад, що зображений на рисунку.

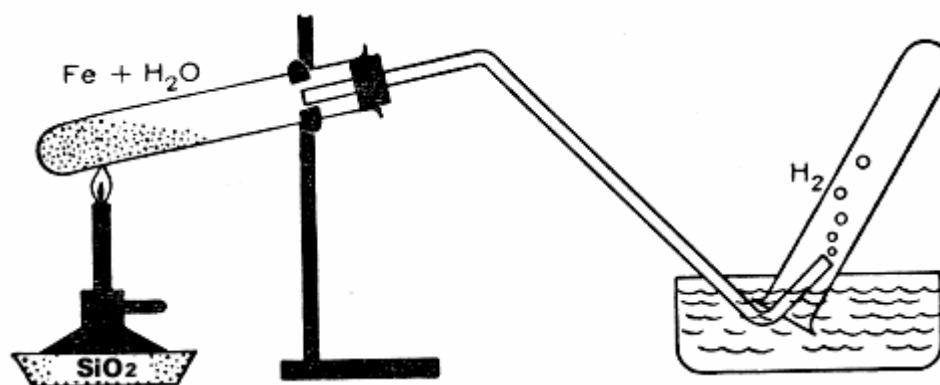


Рис. 1. Прилад для отримання водню.

Для ефективного виділення водню найбільше потрібно нагрівати залізо з сухого боку.

Вода

Вода, H_2O може бути розглянута як оксид водню. Молекула води складається з одного атома кисню і двох атомів гідрогену. Атоми водню розташовані в молекулі так, що напрямки до них утворюють кут $104,45^\circ$ із вершиною в центрі атома кисню (який знаходиться в sp^3 гібридизації). Таке розташування зумовлює молекулі води дипольний момент у 1,844 Дебая. При заміні атомів гідрогену (протонів) на атоми Дейтерію утворюється модифікація, яка називається важкою водою.

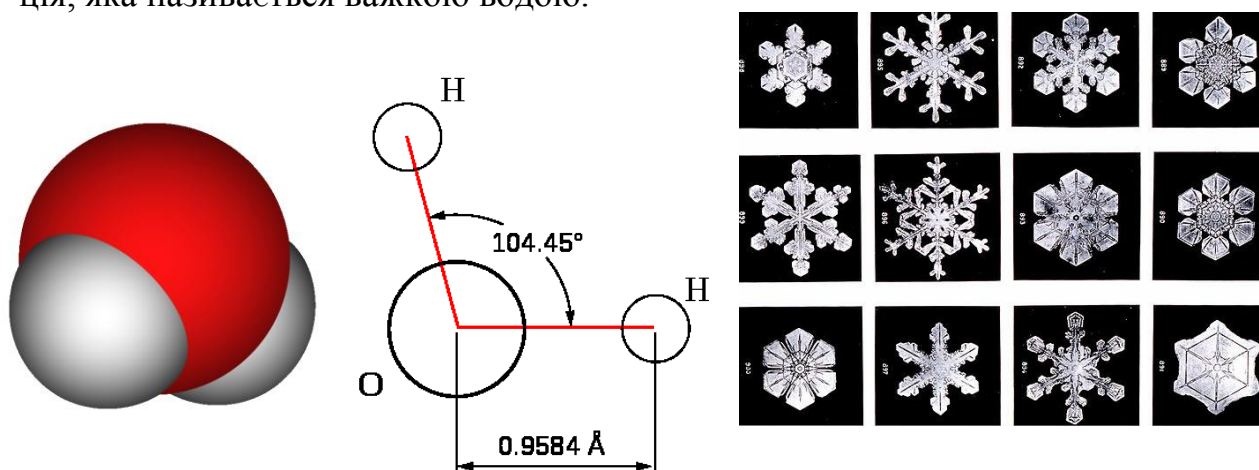


Рис. 2. Зображення молекули води та різні форми сніжинок.

Поширення в природі

Вода належить до найбільш поширених речовин у природі. Водною вкрито близько $4/5$ поверхні земної кулі (океани, моря, озера, річки). Значні її кількості у вигляді льоду і снігу вкривають високі гори і величезні простори Арктики і Антарктики. Багато води в атмосфері повітря — пара, туман і хмари. Значні кількості води містяться і в земній корі у вигляді підземних вод. У природі вода перебуває не тільки у вільному стані, а і в хімічно зв'язаному.

Вода входить до складу багатьох гірських порід і всіх рослинних і тваринних організмів. На воду припадає близько 60% маси тварин і до 80% маси риб. У деяких рослинах вміст води іноді перевищує 90% їх маси.

Більшість запасів води на Землі знаходяться в морях і океанах, прісна вода становить менше 1%.

Фізичні властивості

Чиста вода - безбарвна прозора рідина, без запаху і смаку. При 0°C вона замерзає і перетворюється у лід, а при 100°C і нормальному атмосферному тиску кипить, перетворюючись у пару. В газоподібному стані вода існує і при нижчій температурі, навіть нижче 0°C . Тому лід і сніг теж поступово випаровуються.

У рідкому стані практично не стискається, у замерзлому стані розширюється на 1/11 від свого об'єму.

Найбільшу густину вода має при $+4^{\circ}\text{C}$. Масу 1 см^3 чистої води при цій температурі прийняли за одиницю і назвали грамом (сучасне визначення грама основане на точнішому еталоні). На відміну від інших рідин вода при охолодженні від $+4$ до 0°C розширюється. Тому лід легший від води (на 8%) і не тоне в ній. Завдяки цьому, а також малій теплопровідності шар льоду захищає глибокі водойми від промерзання до дна і цим забезпечується у них життя.

Вода характеризується великою питомою теплоємністю, що дорівнює за означенням калорії 1 кал/г-град . Завдяки цьому температура океанів і морів змінюється досить повільно і цим регулює температуру земної кори. Цим пояснюється також те, що клімат на островах рівномірніший, ніж на материках.

Фізичні властивості води великою мірою зумовлені тим, що молекула води має значний дипольний момент (1,844 Дебая). Завдяки цьому молекули води сильно взаємодіють між собою, що приводить до конденсації при доволі високій температурі. Так, наприклад, набагато важчі молекули кисню і вуглекислого газу при цих температурах конденсованої фази не утворюють. Легкі атоми водню утворюють водневі зв'язки з оксисеном між різними молекулами, зумовлюючи складну взаємозв'язану структуру рідини. Тому крім існування в молекулах води ковалентного полярного зв'язку відбувається також межмолекулярна взаємодія – утворення водневих зв'язків, тобто утворення агрегатів $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Прозорість води залежить від товщини шару, через яку проходить світло, від кольоровості й мутності води, тобто від вмісту в ній різних барвистих завислих мінеральних і органічних речовин.

Мірою прозорості служить висота стовпа води, при якій можна спостерігати білий диск-прозоромір певних розмірів, що його занурюють у воду, або розрізняти на білому папері стандартний шрифт певного розміру й типу. Результати виражаються в сантиметрах із називанням способу вимірювання. За ступенем прозорості води поділяють на:

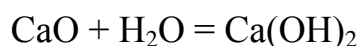
- прозорі;
- слабо прозорі;
- слабо каламутні;
- каламутні;
- сильно каламутні.

Хімічні властивості

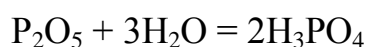
До складу води входить гідроген і кисень. Хімічна формула води H_2O . Молекули води дуже полярні. Тому вони можуть притягатися одна до одної своїми протилежними полюсами і з'єднуватися у агрегати $(\text{H}_2\text{O})_n$. Внаслідок цього вода складається не тільки з простих молекул H_2O , а й агрегатів молекул $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ і т. д.

У хімічному відношенні вода досить активна. З багатьма речовинами вона вступає в хімічні реакції вже при звичайній температурі.

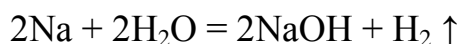
1. З оксидами лужних і лужноземельних металів вона утворює основи:



2. З багатьма оксидами неметалів (ангідридами) вода утворює кисневмісні кислоти:

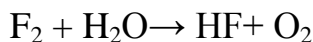


3. З найактивнішими металами вона утворює основи з виділенням водню:

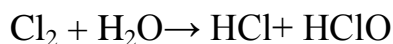


4. Вода реагує з галогенами:

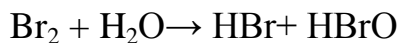
а) в реакції з фтором утворюється плавікова кислота та кисень:



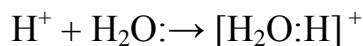
б) в реакції з хлором утворюються дві кислоти при кімнатній температурі:



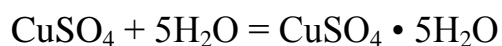
в) в реакції з бромом або йодом утворюються дві кислоти при нагріванні:



5. Молекула води може приєднуватися до різних йонів, утворюючи гідрати. Так атом оксигену молекули води здатний утворювати ковалентний зв'язок з протоном за донорно-акцепторним механізмом (оксиген-донор, протон-акцептор електронних пар, при цьому валентність атому оксигену в йоні гідроксонію дорівнює трьом):

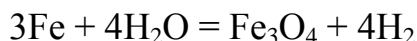


6. З деякими солями вода утворює так звані кристалогідрати, які характеризуються строго визначеною кількістю молекул води, що припадають на одну молекулу солі. Наприклад, з сульфатом купруму вода утворює мідний купорос, в якому на одну молекулу сульфату міді припадає п'ять молекул води:



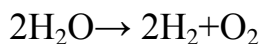
Воду, що входить до складу кристалів, називають кристалізаційною. Кристалізаційну воду не слід плутати з гігроскопічною водою, яка поглинається (адсорбується) поверхнею і порами всіх речовин на відкритому повітрі. Деякі речовини відзначаються підвищеною здатністю поглинати вологу повітря. Внаслідок цього вони мокріють (наприклад NaCl), а інколи навіть і розпливаються на повітрі (як CaCl_2). Такі речовини називають гігроскопічними. На відміну від кристалізаційної, кількість гігроскопічної води в речовинах змінна. Вона хімічно не взаємодіє з адсорбуючою речовиною.

7. При високій температурі водяна пара взаємодіє з залізом і іншими речовинами. Наприклад:

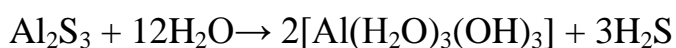


Раніше цю реакцію застосовували в техніці для добування водню.

8. У термічному відношенні вода досить стійка. Проте при температурах, вищих 1000°C , вона починає розкладатися на водень і кисень:



9. Вода з солями вступає в протеолітичні реакції гідролізу. Гідроліз може проходити за такими механізмами: по катіону, по аніону, по катіону та аніону та особливі випадки гідролізу. Наприклад:



Роль води в природі і житті людини

У природі вода відіграє надзвичайно важливу роль. Випаровуючись, вода переноситься на величезні віддалі і там випадає у вигляді дощу і снігу. Вологість повітря і кількість атмосферних опадів є найважливішими факторами, що регулюють клімат і погоду.

Вода є також одним з найважливіших геологічних факторів, що змінює зовнішній вид земної поверхні, розмиваючи гори і утворюючи долини. Вона руйнує гірські породи не тільки механічно, а й хімічно, реагуючи з ними з утворенням інших речовин.

Вода має величезне значення в житті людини, тварин і рослин. Вона потрібна рослинам для розчинення поживних речовин ґрунту. Нестача води у ґрунті призводить до погіршення живлення рослин і зниження врожаю сільськогосподарських культур. Тому для забезпечення у ґрунті води здійснюють цілий комплекс агрохімічних заходів.

Усі процеси травлення і засвоєння їжі людиною і тваринами відбуваються у водному середовищі. Надмірна втрата води організмом (до 10 — 20 %) може призвести до загибелі. Щоденна потреба дорослої людини у воді становить $2,5\text{—}4 \text{ дм}^3$. Вода є одним з шести основних харчових елементів здорового харчування людини поряд з вуглеводами, білками, жирами, вітамінами і мінералами.

Вода у техніці

Дуже велику роль відіграє вода і в техніці. Енергія падаючої води широко використовується на гідроелектростанціях для одержання дешевої елект-

ричної енергії. Її використовують у будівельній, текстильній, шкіряній, металургійній і багатьох інших галузях промисловості. Особливо широко застосовують воду у хімічній промисловості для процесів розчинення, фільтрування, промивання і як сировину для одержання різних хімічних продуктів: їдких лугів, кислот, водню тощо.

Якість води

Вода відкритих водойм, що використовується для господарсько-питного водопостачання, купання, спортивних занять, організованого відпочинку, з лікувальною метою, а також вода водойм у межах населених пунктів повинна відповідати санітарним нормам.

Очищення природної води.

Природна вода ніколи не буває цілковито чистою. У ній завжди містяться розчинені речовини, а інколи й нерозчинні домішки. Найчистішою є дощова і снігова вода. Але й дощова вода містить близько 0,003% розчинених мінеральних речовин, які перебувають в повітрі у вигляді пилу і вимиваються дощем.

Падаючи на землю, дощова і снігова вода частково стікає в річки, а частково просочується у ґрунт і утворює так звані підземні води. Попутно вона розчиняє різні речовини. Річкові води містять близько 0,05% розчинених речовин, а підземні (джерельна, колодезна тощо) — до 0,1% і більше.

Усі природні води, що містять до 0,1% розчинених солей, називають прісними. Коли розчинених речовин більше від 0,1%, воду називають солоною.

Найсолонішою є морська вода. В ній міститься до 3—4% розчинених речовин. Наявність у морській воді дуже великої кількості розчинених солей робить її непридатною ані для вжитку, ані для господарсько-побутових, ані для промислових потреб.

Оскільки природна вода не буває цілком чистою, то у більшості випадків для безпосереднього вжитку вона непридатна. Тому її попередньо піддають очищенню як від механічних домішок, так і деяких розчинених солей, а інко-

ли і від усіх сторонніх речовин. Характер очищення води залежить від того, для якої мети її вживають.

Особливо високі вимоги висуваються до очищення питної води. Питна вода повинна бути цілком прозорою, безбарвною, без запаху і смаку, без органічних залишків і шкідливих бактерій, з помірною кількістю розчинених солей. Доброю для пиття вважається вода, що містить на 1 дм³ 0,3 г (або 0,03%) розчинених солей. Вода, в якій дуже мало або дуже багато розчинених солей, шкідлива.

Нормативні рекомендації складаються в результаті експертної оцінки, що ґрунтується на декількох факторах - аналізі даних про поширеність і концентрацію речовин, можливостях, що виявляють звичайно в питній воді, очищення від цих речовин; науково обґрунтованих висновках про вплив забруднюючих речовин на живий організм. Що стосується останнього фактора, то він має деяку невизначеність, оскільки експериментальні дані переносяться із дрібних тварин на людину, потім лінійно (а це умовне допущення) екстраполюються з більших доз шкідливих речовин на малі, потім уводиться "коєфіцієнт запасу" - отриманий результат по концентрації шкідливої речовини ділиться звичайно на 100. Крім того, існує невизначеність, пов'язана з неконтрольованим надходженням у воду техногенних домішок і відсутністю даних про надходження додаткових кількостей шкідливих речовин з повітря й продуктів харчування. Щодо впливу канцерогенних і мутагенних речовин більшість вчених вважають їхній вплив на організм беспороговим, тобто досить одній молекулі такої речовини потрапити на відповідний рецептор, щоб викликати захворювання. Величини, що рекомендують реально, таких речовин допускають один у випадках захворювання через воду на 100 000 населення. Далі, у нормативах на питну воду приводиться дуже обмежений з підлягаючому контролю речовин і зовсім не враховується вірусна інфекція. І, нарешті, зовсім не враховуються особливості організму різних людей (що принципово неможливо). Таким чином, нормативи на питну воду відбивають, власне кажучи, економічні можливості держав.

Найкращою для пиття вважається джерельна і артезіанська вода. Річкову воду теж вживають для пиття після її очистки.

Вода з домішками органічних речовин, в яких можуть розвиватися мікроби, цілком непридатна не тільки для пиття, а й для цілого ряду інших цілей. Така вода непридатна, наприклад, для харчової промисловості, для цукрового, крохмального і паперового виробництва. Органічні домішки можуть викликати гниття паперу і бродіння крохмалю і цукру. Крім того, вони надають крохмалю і цукру неприємного жовтого забарвлення. Природну воду очищають звичайно на водоочисних станціях. Спочатку її відстоюють у спеціальних відстійниках, де осідає пісок, глина і основна маса інших нерозчинних речовин, а потім фільтрують крізь шар гравію, коксу і піску, щоб відокремити каламуть, яка важко осідає. При цьому разом з каламуттю відфільтровуються залишки органічних речовин і більша частина бактерій. Для повного знезараження воду хлорують, додаючи до неї невеликі кількості хлору (звичайно у вигляді хлорного вапна з розрахунком 0,7 г хлору на 1 т води).

Для повного очищення від усіх сторонніх речовин воду піддають перегонці або дистиляції. Очищену таким способом воду називають дистильованою. Дистильована вода позбавлена не лише механічних домішок, а й розчинених солей. Дистильовану воду застосовують у хімічних лабораторіях для виготовлення розчинів різних речовин. В аптеках її використовують для виготовлення ліків. Дистильовану воду вживають для кислотних акумуляторів. Найбільші її кількості використовує хімічна промисловість. Останнім часом дистильовану воду застосовують також для парових котлів високого тиску.

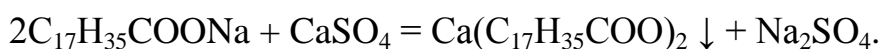
Твердість (жорсткість) води

Якщо вода містить значні кількості солей кальцію і магнію, то таку воду називають твердою, а коли цих солей зовсім немає, або вони містяться в незначних кількостях, то — м'якою.

Відрізняють тимчасову, або карбонатну, твердість води і сталу. Тимчасова твердість обумовлюється наявністю кислих карбонатів (гідрокарбонатів)

кальцію і магнію: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а стала — наявністю сульфатів і хлоридів кальцію і магнію: CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 і MgCl_2 . Загальна твердість води являє собою суму тимчасової і сталої твердості.

Тверда вода непридатна майже для всіх галузей виробництва. Так, наприклад, тверду воду не можна вживати для прання білизни, миття шерсті і фарбування тканин, бо в ній мило втрачає свою мийну здатність. Це пояснюється тим, що розчинний у воді стеарат натрію $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, який становить головну складову частину мила, переходить у нерозчинний стеарат кальцію (або магнію), утворюючи так зване кальцієве (або магнієве) мило:



При цьому мильна піна утворюється тільки після повного осадження іонів кальцію і магнію, на що непродуктивно витрачається багато мила. Крім того, утворюваний осад кальцієвого і магнієвого мила міцно осідає на волокнах тканин і забруднює їх, а при фарбуванні утворює плями.

Тверда вода непридатна і для цілого ряду інших виробництв: паперового, шкіряного, крохмального, спиртового тощо. Вона непридатна і для паросилового господарства, бо при кип'ятінні води утворюється накип, який погано проводить тепло, внаслідок чого збільшується витрата палива. Накип викликає інтенсивне руйнування стінок котлів, що може призвести до аварії.

Для приготування їжі тверду воду теж не вживають, бо в ній погано розварюються м'ясо і овочі. Для пиття вона теж непридатна.

Способи усунення твердості води

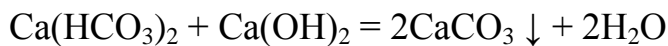
Для зниження твердості води застосовують різні способи. Серед них найбільш поширеним є так званий содово-вапняний спосіб. Суть його полягає в тому, що до води додають розраховану кількість розчину гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняна вода) і соди Na_2CO_3 . Розрахунок кількості розчинів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та Na_2CO_3 проводять за наступними формулами:

$$V_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = (T_{\text{вкарб}} * V_{\text{H}_2\text{O}}) / (1000 * C[\text{Ca}(\text{OH})_2]) \text{ та}$$

$$V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = (T_{\text{внекарб}} * V_{\text{H}_2\text{O}}) / (1000 * C[\text{Na}_2\text{CO}_3])$$

де $C[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ та $C[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ - концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та Na_2CO_3 відповідно у моль/дм³, V - об'єми води та розчинів реагентів у см³; $T_{\text{вкарб}}$ та $T_{\text{внекарб}}$ - карбонатна та некарбонатна твердості пом'якшуваної води у ммоль/дм³.

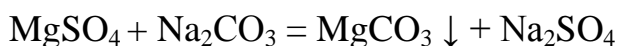
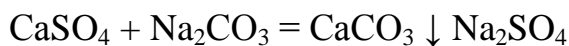
Гідроксид кальцію знижує карбонатну (тимчасову) твердість:



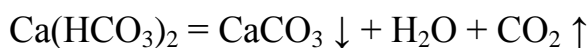
Тимчасова твердість усувається фізичним методом (кип'ятінням):



Сода знижує сталу твердість води:



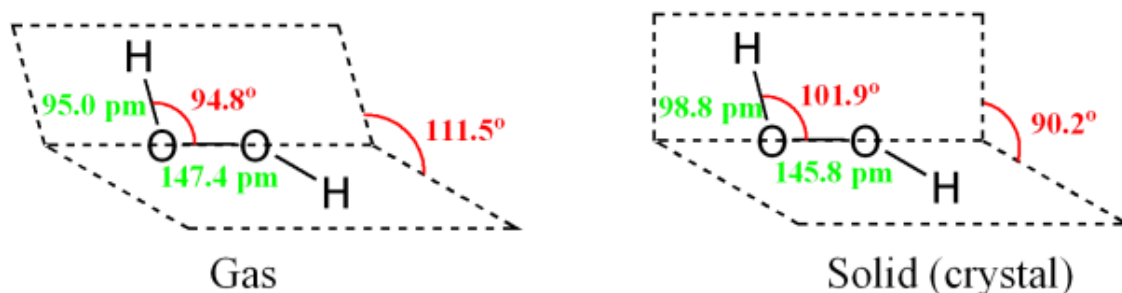
Утворені осад карбонатів кальцію і магнію відфільтровують. Карбонатну твердість можна усунути також шляхом нагрівання води до кипіння. При цьому кислі карбонати розкладаються з утворенням нормальних карбонатів кальцію і магнію, які виділяються в осад:



Тому карбонатну твердість називають також тимчасовою.

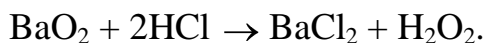
Гідроген пероксид

Пероксид водню – сполука водню і кисню H_2O_2 , що містить рекордну кількість кисню, – 94% по масі. У молекулах H_2O_2 містяться пероксидні групи $-\text{O}-\text{O}-$, які багато в чому визначають властивості цієї сполуки.

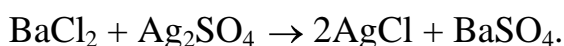


Мал. 3. Зображення молекули пероксиду водню.

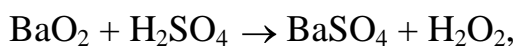
Вперше пероксид водню отримав в 1818 французький хімік Луї Жак Тенар (1777 – 1857), діючи сильно охолодженою хлоридною кислотою на барій пероксид:



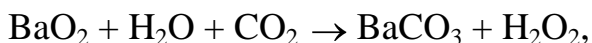
Барій пероксид, у свою чергу, отримували спалюванням металевого барію. Для виділення з розчину H_2O_2 Тенар видалив з нього хлорид барію, що утворився:



Щоб не використовувати дорогу сіль срібла в майбутньому для отримання H_2O_2 використовували сірчану кислоту:



Оскільки при цьому сульфат барію залишається в осаді. Інколи застосовували інший спосіб: пропускали вуглекислий газ в суспензію BaO_2 у воді:



Оскільки карбонат барію також нерозчинний. Цей спосіб запропонував французький хімік Антуан Жером Балар (1802–1876), що прославився відкриттям нового хімічного елемента бром (1826). Застосовували і більш екзотичні методи, наприклад, дія електричного розряду на суміш 97% кисню і 3% водню при температурі рідкого повітря (близько 190°C), так був отриманий 87%-вий розчин H_2O_2 . Концентрували H_2O_2 шляхом обережного упарювання дуже чистих розчинів на водяній бані при температурі не вище $70\text{--}75^\circ\text{C}$; так можна отримати приблизно 50%-вий розчин. Сильніше нагрівати не можна – відбувається розкладання H_2O_2 , тому відгін води проводили при зниженому тиску, використовуючи сильну відмінність в тиску пари (і, отже, в температурі кипіння) H_2O і H_2O_2 . Так, при тиску 15 мм рт.ст. спочатку відганяється в основному вода, а при 28 мм рт.ст. і температурі $69,7^\circ$, відганяється чистий пероксид водню. Інший спосіб концентрації – виморожування, оскільки при замерзанні слабких розчинів лід майже не містить H_2O_2 . Остаточо можна зневоднити поглинанням пари води сірчаною кислотою на холоді під скля-

ним дзвоном. Багато дослідників 19 ст., що отримували чистий пероксид водню, відзначали небезпеку цієї сполуки. Так, коли намагалися відокремити H_2O_2 від води шляхом екстракції з розбавлених розчинів діетиловим ефіром з подальшим відгоном леткого ефіру, отримана речовина інколи без видимих причин вибухала. У одному з таких дослідів німецький хімік Ю.В. Брюль отримав безводий H_2O_2 , який володів запахом озону і вибухнув від дотику неоплавленої скляної палички. Не дивлячись на малі кількості H_2O_2 (всього 1–2 мл) вибух був такої сили, що пробив круглу діру в дошці столу, зруйнував вміст його ящика, а також скляні вироби, що стояли на столі і поблизу.

Фізичні властивості

Чистий пероксид водню дуже сильно відрізняється від знайомого всім 3%-вого розчину H_2O_2 , який стоїть в домашній аптечці. Перш за все, він майже в півтора рази важчий за воду (щільність при 20°C дорівнює $1,45 \text{ г/см}^3$). Замерзає H_2O_2 при температурі трохи менше, ніж температура замерзання води : при $-0,41^\circ\text{C}$, але якщо швидко охолодити чисту рідину, вона зазвичай не замерзає, а переохолоджується, перетворюючись на прозору скляноподібну масу. Розчини H_2O_2 замерзають при значно нижчій температурі: 30%-вій розчин – при мінус 30°C , а 60%-вий – при мінус 53°C . Кипить H_2O_2 при температурі вищій, ніж звичайна вода, – при $150,2^\circ\text{C}$. Зволожує скло H_2O_2 гірше, ніж вода, і це наводить до цікавого явища при повільній перегонці водних розчинів: поки з розчину відганяється вода, вона, як завжди, поступає з холодильника в приймач у вигляді крапель; коли ж починає переганятися H_2O_2 , рідина виходить з холодильника у вигляді безперервної тоненької цівки. На шкірі чистий пероксид водню і його концентровані розчини залишають білі плями і викликають відчуття пекучого болю із-за сильного хімічного опіку.

У статті, присвяченій синтезу пероксиду водню, Тенар не дуже вдало порівняв цю речовину з сиропом, можливо, він мав на увазі, що чистий H_2O_2 , як і цукровий сироп, сильно заломлює світло. Дійсно, коефіцієнт заломлення

безводного H_2O_2 (1,41) набагато більший, ніж у води (1,33). Проте чи то в результаті невірної тлумачення, чи то із-за поганого перекладу з французької мови, практично у всіх підручниках до цих пір пишуть, що чистий пероксид водню – «густа сиропоподібна рідина», і навіть пояснюють це теоретично – утворенням водневих зв'язків. Але ж вода теж утворює водневі зв'язки. Насправді в'язкість у H_2O_2 така ж, як і в ледве охолодженій (приблизно до 13°C) води, але не можна сказати, що прохолодна вода густа, як сироп.

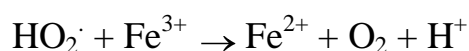
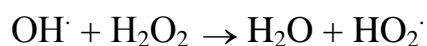
Реакція розкладання.

Чистий пероксид водню – речовина дуже небезпечна, оскільки за деяких умов можливе його вибухове розкладання:

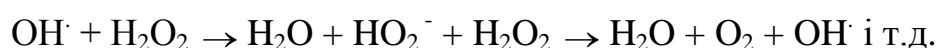
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ з виділенням 98 кДж/моль H_2O_2 (34 г). Це дуже велика енергія: вона більша, ніж та, яка виділяється при виникненні 1 моля HCl при вибуху суміші водню і хлору; її вистачає, аби повністю випарити в 2,5 рази більше води, чим утворюється в цій реакції. Небезпечні і концентровані водні розчини H_2O_2 , в їх присутності легко займаються багато органічних сполук, а при ударі такі суміші можуть вибухати. Для зберігання концентрованих розчинів використовують посудини з особливо чистого алюмінію або парафіновані скляні посудини.

Частіше доводиться зустрічатися з менш концентрованим 30%-вим розчином H_2O_2 , який називається пергідролем, але і такий розчин небезпечний: викликає опіки на шкірі (при його дії шкіра відразу ж біліє із-за знебарвлення фарбувальних речовин), при попаданні домішок можливе вибухове скипання. Розкладання H_2O_2 і його розчинів, у тому числі і вибухове, викликають багато речовин, наприклад, іони важких металів, які при цьому відіграють роль каталізатора. Вибухи H_2O_2 супроводжуються сильною екзотермічністю реакції, ланцюговим характером процесу і значним зниженням енергії активації розкладання H_2O_2 у присутності різних каталізаторів. Фермент каталаза міститься в крові; саме завдяки їй «скипає» від виділення кисню аптечний «пероксид водню», коли його використовують для дезинфекції порізаного пальця. Реакцію розкладання концентрованого розчину H_2O_2 під дією каталази

використовує не лише людина; саме ця реакція допомагає жукові-бомбардирові боротися з ворогами, випускаючи в них гарячий струмінь. Інший фермент – пероксидаза діє інакше: він не розкладає H_2O_2 , але в його присутності відбувається окиснення інших речовин пероксидом водню. Ферменти, що впливають на реакції пероксиду водню, відіграють велику роль в життєдіяльності клітини. Енергію організму поставляють реакції окислення за участю кисню, що поступає з легенів. У цих реакціях частково утворюється H_2O_2 , який шкідливий для клітини, оскільки викликає необоротне пошкодження різних біомолекул. Каталаза і пероксидаза спільно перетворюють H_2O_2 на воду і кисень. Реакція розкладання H_2O_2 часто протікає по радикально-ланцюговому механізму, при цьому роль каталізатора полягає в ініціації вільних радикалів. Так, в суміші водних розчинів H_2O_2 і Fe^{2+} (так званий реактив Фентона) йде реакція перенесення електрона з іона Fe^{2+} на молекулу H_2O_2 з утворенням іона Fe^{3+} і дуже нестійкого аніон-радикала $[\text{H}_2\text{O}_2]^-$, який відразу ж розкладається на аніон OH^- і вільний гідроксильний радикал $\text{OH}\cdot$. Цей радикал дуже активний. Якщо в системі є органічні сполуки, то можливі їх всілякі реакції з гідроксильними радикалами. Так, ароматичні сполуки і оксикислоти окислюються (бензол, наприклад, перетворюється на фенол), неграничні сполуки можуть приєднати гідроксильні групи по місту подвійного зв'язку: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{OH}\cdot \rightarrow \text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$, а можуть вступити в реакцію полімеризації. У відсутності же відповідних реагентів $\text{OH}\cdot$ реагує з H_2O_2 з виникненням менш активного радикала $\text{HO}_2\cdot$, який здатний відновлювати іони Fe^{2+} , що замикає каталітичний цикл:



За певних умов можливе ланцюгове розкладання H_2O_2 , спрощений механізм якого можна представити схемою:



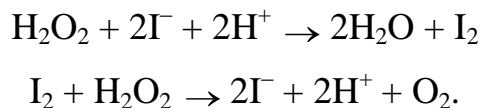
Реакції розкладання H_2O_2 йдуть у присутності різних металів змінної валентності. Зв'язані в комплексні сполуки, вони часто значно підсилюють свою активність. Наприклад, іони міді менш активні, ніж іони заліза, але зв'язані в аміачні комплекси $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, вони викликають швидке розкладання H_2O_2 . Аналогічну дію надають іони Mn^{2+} зв'язані в комплекси з деякими органічними сполуками. У присутності цих іонів вдалося виміряти довжину ланцюга реакції. Для цього спочатку виміряли швидкість реакції за швидкістю виділення з розчину кисню. Потім в розчин ввели в дуже малій концентрації (близько 10^{-5} моль/л) інгібітор – речовину, що ефективно реагує з вільними радикалами і обриває таким чином ланцюг. Виділення кисню відразу ж припинилося, але приблизно через 10 хвилин, коли весь інгібітор витратився, знову поновилося з колишньою швидкістю. Знаючи швидкість реакції і швидкість обриву ланцюгів, неважко розрахувати довжину ланцюга, який виявився рівним 103-м ланкам. Велика довжина ланцюга обумовлює високу ефективність розкладання H_2O_2 у присутності найбільш ефективних каталізаторів, які з високою швидкістю генерують вільні радикали. При вказаній довжині ланцюга швидкість розкладання H_2O_2 фактично збільшується в тисячу разів.

Інколи помітне розкладання H_2O_2 викликають навіть сліди домішок, які майже не виявляються аналітично. Так, одним з найефективніших каталізаторів виявився зол металевого осмію: сильна каталітична дія його спостерігалася навіть при розведенні 1:109, тобто 1 г Os на 1000 т води. Активними каталізаторами є колоїдні розчини паладію, платини, іридію, золота, срібла, а також тверді оксиди деяких металів – MnO_2 , Co_2O_3 , PbO_2 та ін., які самі при цьому не змінюються. Розкладання може йти дуже бурхливо. Так, якщо маленьку щіпку MnO_2 кинути в пробірку з 30%-ним розчином H_2O_2 , з пробірки виривається стовп пари з бризками рідини. З більш концентрованими розчинами відбувається вибух. Спокійніше протікає розкладання на поверхні платини. При цьому на швидкість реакції сильний вплив надає стан поверхні.

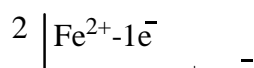
Німецький хімік Вальтер Шпрінг провів в кінці 19 ст такий дослід. У ретельно очищеній і відполірованій платиновій чашці реакція розкладання 38%-ного розчину H_2O_2 не йшла навіть при нагріванні до 60°C . Якщо ж зробити голкою на дні чашки ледве помітну подряпину, то вже холодний (при 12°C) розчин починає виділяти на місці подряпини бульбашки кисню, а при нагріванні розкладання уздовж цього місця помітно посилюється. Якщо ж в такий розчин ввести губчасту платину, що володіє дуже великою поверхнею, то можливе вибухове розкладання.

Швидке розкладання H_2O_2 можна використовувати для ефектного лекційного досвіду, якщо до внесення каталізатора додати до розчину поверхнево-активну речовину (мило, шампунь). Кисень, що виділяється, створює рясну білу піну, яку назвали «зубною пастою для слона».

Деякі каталізатори ініціюють неланцюгове розкладання H_2O_2 , наприклад:



Неланцюгова реакція йде і в разі окислення іонів Fe^{2+} в кислих розчинах:



Оскільки у водних розчинах майже завжди є сліди різних каталізаторів (каталізувати розкладання можуть і іони металів, що містяться в склі), до розчинів H_2O_2 , навіть до розбавлених, при їх тривалому зберіганні додають інгібітори і стабілізатори, що зв'язують іони металів. При цьому розчини злегка підкисляють, оскільки при дії чистої води на скло виходить слаболужний розчин, що сприяє розкладанню H_2O_2 .

Всі ці особливості розкладання H_2O_2 дозволяють вирішити протиріччя. Для отримання чистого H_2O_2 необхідно проводити перегонку при зниженому тиску, оскільки речовина розкладається при нагріванні вище 70°C і навіть, хоча дуже повільно, при кімнатній температурі (як сказано в Хімічній енциклопедії, із швидкістю 0,5% в рік). В такому разі, як же отримана температура кипіння, що фігурує в тій же енциклопедії, при атмосферному тиску, рівна $150,2^\circ\text{C}$? Зазвичай в таких випадках використовують фізико-хімічну закономірність: логарифм тиску пари рідини лінійно залежить від зворотної температури (за шкалою Кельвіна), тому якщо точно виміряти тиск пари H_2O_2 при декількох (невисоких) температурах, то легко можна розрахувати, при якій температурі цей тиск досягне 760 мм рт.ст. А це і є температура кипіння за звичайних умов.

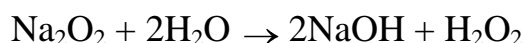
Теоретично радикали $\text{OH}\cdot$ можуть утворитися і у відсутності ініціаторів, в результаті розриву слабкішого зв'язку $\text{O}-\text{O}$, але для цього потрібна досить висока температура. Не дивлячись на відносно невелику енергію розриву цього зв'язку в молекулі H_2O_2 (вона рівна 214 кДж/моль, що в 2,3 рази менше, ніж для зв'язку $\text{H}-\text{OH}$ в молекулі води), зв'язок $\text{O}-\text{O}$ все ж досить міцний, аби пероксид водню був абсолютно стійкий при кімнатній температурі. І навіть при температурі кипіння (150°C) він повинен розкладатися дуже повільно. Розрахунок показує, що при цій температурі розкладання на 0,5% повинно відбуватися теж досить повільно, навіть якщо довжина ланцюга рівна 1000 ланок. Невідповідність розрахунків і дослідних даних пояснюється каталітичним розкладанням, викликаним і найдрібнішими домішками в рідині і стінками реакційної склянки. Тому виміряна багатьма авторами енергія активації розкладання H_2O_2 завжди значно менша, ніж 214 кДж/моль навіть «при відсутності каталізатора». Насправді каталізатор розкладання завжди є – і у вигляді нікчемних домішок в розчині, і у вигляді стінок склянки, саме тому нагрівання безводного H_2O_2 до кипіння при атмосферному тиску неодноразово викликало вибухи. У деяких умовах розкладання H_2O_2 відбувається дуже незвично, наприклад, якщо нагрівати суміш, що підкислена сірчаною кислотою

розчин H_2O_2 у присутності калій йодату KIO_3 , то при певних концентраціях реагентів спостерігається коливальна реакція, при цьому виділення кисню періодично припиняється, а потім поновлюється з періодом від 40 до 800 секунд.

Хімічні властивості

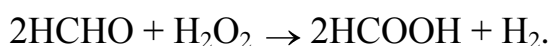
Пероксид водню – кислота, але дуже слабка, основність цієї кислоти дорівнює 2.

Константа дисоціації $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$ при 25°C дорівнює $2,4 \cdot 10^{-12}$, що на 5 порядків менше, ніж для H_2S . Середні солі H_2O_2 лужних і лужноземельних металів зазвичай називають пероксидами. При розчиненні у воді вони майже повністю гідролізуються:

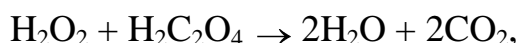


Гідролізу сприяє підкислення розчинів. Як двохосновна кислота H_2O_2 утворює і кислі солі, наприклад, $\text{Ba}(\text{HO}_2)_2$, NaHO_2 та ін. Кислі солі менш схильні до гідролізу, але легко розкладаються при нагріванні з виділенням кисню.

Розчини H_2O_2 , особливо концентровані, володіють сильною окислювальною дією. Так, при дії 65%-вого розчину H_2O_2 на папір, тирсу або інші горючі речовини вони спалахують. Менш концентровані розчини обезбарвлюють багато органічних сполук, наприклад, індиго. Незвично йде окиснення формальдегіду: H_2O_2 відновлюється не до води (як завжди), а до вільного водню:

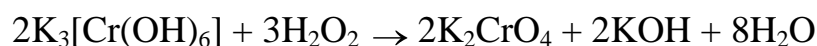


Якщо узяти 30%-вий розчин H_2O_2 і 40%-вий розчин HCHO , то після невеликого підігрівання починається бурхлива реакція, рідина скипає і піниться. Окислювальна дія розбавлених розчинів H_2O_2 більш всього виявляється в кислому середовищі, наприклад:

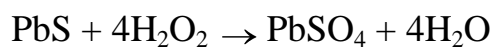


Але можливе і у лужному середовищі:

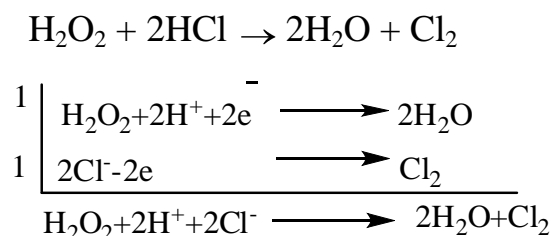




Окислення чорного осаду сульфїду свинцю до білого сульфату свинцю:

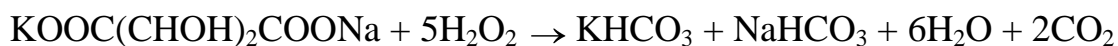


можна використовувати для відновлення свинцевих білил, що потемніли, на старих картинах. Під дією світла йде окислення і соляної кислоти:



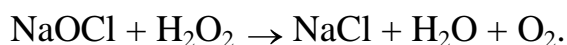
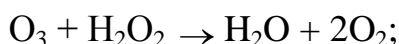
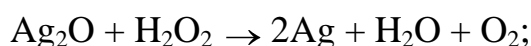
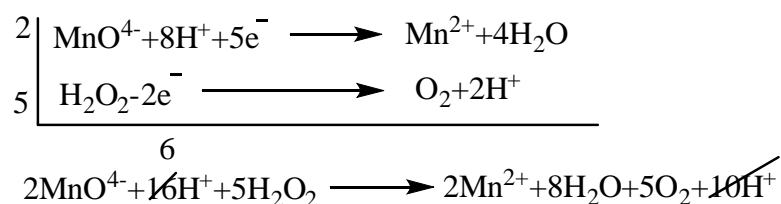
Додавання H_2O_2 до кислот сильно збільшує їх дію на метали. Так, в суміші H_2O_2 з розбавленою H_2SO_4 розчиняються мідь, срібло і ртуть; йод в кислому середовищі окислюється до йодатної кислоти HIO_3 , сірчистий газ – до сульфатної кислоти.

Незвично відбувається окислення калій-натрієвої солі для винної кислоти (сегнетової солі) у присутності хлориду кобальту як каталізатору. В ході реакції:

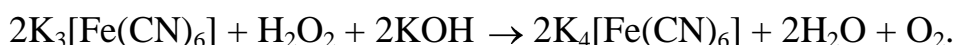
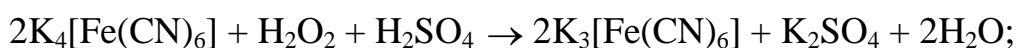


Рожевий CoCl_2 змінює колір на зелений із-за утворення комплексної сполуки з тартратом – аніоном винної кислоти. По мірі протікання реакції і окислення тартрата комплекс руйнується і каталізатор знову рожевіє. Якщо замість хлориду кобальту використовувати як каталізатор мідний купорос, то проміжна сполука, залежно від співвідношення вихідних реагентів, буде забарвлена в помаранчевий або зелений колір. Після закінчення реакції відновлюється синій колір мідного купоросу. Зовсім інакше реагує пероксид водню у присутності сильних окислювачів, а також речовин, що легко віддають ки-

сень. У таких випадках H_2O_2 може виступати і як відновник з одночасним виділенням кисню (так званий відновний розпад H_2O_2), наприклад:



Остання реакція цікава тим, що в ній утворюються збуджені молекули кисню, які випускають помаранчеву флуоресценцію. Аналогічно з розчинів солей золота виділяється металеве золото, з оксиду ртуті виділяється металічна ртуть. Така незвичайна властивість H_2O_2 дозволяє, наприклад, провести окислення гексацианоферрату(II) калію, а потім, змінивши умови, відновити продукт реакції у вихідну сполуку за допомогою того ж реактиву. Перша реакція йде в кислому середовищі, друга – в лужному:

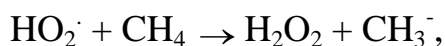


«Подвійний характер» H_2O_2 дозволив одному викладачеві хімії порівняти пероксид водню з героєм повісти відомого англійського письменника Стівенсона «Дивна історія доктора Джекила і містера Хайда», під впливом придуманого ним складу він міг різко змінювати свій характер, перетворюючись з добродісного джентльмена в кровожерливого маніяка.

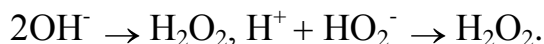
Отримання H_2O_2 .

Молекули H_2O_2 завжди виходять в невеликих кількостях при горінні і окисленні різних сполук. При горінні H_2O_2 утворюється або при відриві атомів водню від вихідних сполук проміжними гідропероксидними радикалами. Наприклад, якщо киснево-водневе полум'я направити на шматок льоду, то

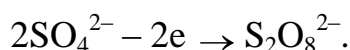
вода, що розтанула, міститиме в помітних кількостях H_2O_2 , що утворився в результаті рекомбінації вільних радикалів (у полум'ї молекули H_2O_2 негайно розпадаються). Аналогічний результат виходить і при горінні інших газів. Утворення H_2O_2 може відбуватися і при невисокій температурі в результаті різних окислювально-відновних процесів



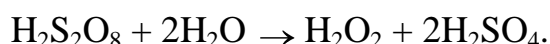
або в рекомбінації активних вільних радикалів:



У промисловості пероксид водню вже давно не способом Тенара – з пероксиду барію, а використовують сучасніші методи. Один з них – електроліз розчинів сульфатної кислоти. При цьому на аноді сульфат-іони окислюються до надсульфат-іонів:



Надсірчана кислота потім гідролізується:



На катоді, як завжди, йде виділення водню, так що сумарна реакція описується рівнянням $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$. Але основний сучасний спосіб (понад 80% світового виробництва) – окислення деяких органічних сполук, наприклад, етилантрагідрохінона, киснем повітря в органічному розчиннику, при цьому з антрагідрохінона утворюються H_2O_2 і відповідний антрахінон, який потім знову відновлюють воднем на каталізаторі в антрагідрохінон. Пероксид водню витягують з суміші водою і концентрують перегонкою. Аналогічна реакція протікає і при використанні ізопропілового спирту (вона йде з проміжним утворенням гідропероксида). Ацетон, що утворився, також можна відновити до ізопропілового спирту.



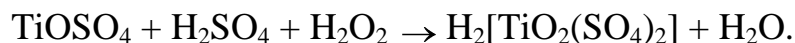
При необхідності ацетон, що утворився також можна відновити до ізопропілового спирту.

Пероксид водню знаходить широке вживання, а його світове виробництво обчислюється сотнями тисяч тонн в рік. Його використовують для здобуття неорганічних пероксидов, як окислювач ракетних палив, в органічних синтезах, для вибілювання масел, жирів, тканин, паперу, для очищення напівпровідникових матеріалів, для вилучення з руд коштовних металів (наприклад, урану шляхом перекладу його нерозчинної форми в розчинну), для знешкодження стічних вод. У медицині розчини H_2O_2 застосовують для полоскання і змазування при запальних захворюваннях слизистих оболонок (стоматити, ангіна), для лікування гнійних ран. У пеналах для зберігання контактних лінз в кришку інколи поміщають дуже невелику кількість платинового каталізатора. Лінзи для їх дезинфекції заливають в пеналі 3%-вий розчин H_2O_2 , але оскільки цей розчин шкідливий для очей, пенал через деякий час перевертають. При цьому каталізатор в кришці швидко розкладає H_2O_2 на чисту воду і кисень.

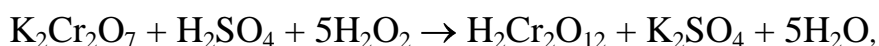
Колись модно було волосся «перекисом», зараз для волосся існують безпечніші засоби.

У присутності деяких солей пероксид водню утворює як би твердий «концентрат», який зручніше перевозити і використовувати. Так, якщо до сильно охолодженого насиченого розчину борнокислого натрію (бура) додати H_2O_2 в присутності, поступово утворюються великі прозорі кристали пероксобората натрію $Na_2[(BO_2)_2(OH)_4]$. Ця речовина широко використовується для вибілювання тканин і як компонент миючих засобів. Молекули H_2O_2 , як і молекули води, здатні упродовжуватися в кристалічну структуру солей, утворюючи подібність кристалогідратів – пероксогідрати, наприклад, $K_2CO_3 \times 3H_2O_2$, $Na_2CO_3 \times 1,5H_2O$; остання сполука широко відома під назвою «персоль». Так званий «гідроперит» $CO(NH_2)_2 \times H_2O_2$ представляє собою клатратом – сполука включення молекул H_2O_2 в порожнечі кристалічної решітки сечовини.

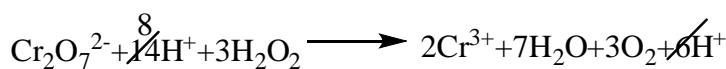
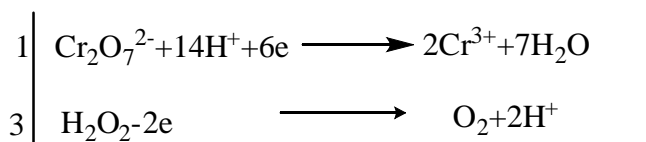
У аналітичній хімії за допомогою пероксиду водню можна визначати деякі метали. Наприклад, якщо до розчину солі титану (IV) – сульфату титанілу додати пероксид водню, розчин набуває яскраво-помаранчевого кольору унаслідок утворення надтитанової кислоти:



Безбарвний молібдат-іон MoO_4^{2-} окислюється H_2O_2 у забарвлений в інтенсивно помаранчевий колір пероксидний аніон. Розчин дихромату калію, що підкисляє, у присутності H_2O_2 утворює надхромову кислоту:



яка швидко розкладається:



Надхромову кислоту можна екстрагувати з водного розчину ефіром (у розчині ефіру вона значно стійкіша, ніж у воді). Ефірний шар при цьому забарвлюється в інтенсивний синій колір.

Елементи VII A групи

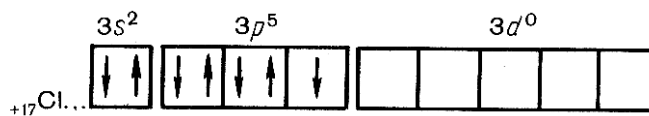
ГАЛОГЕНИ

Підгрупа галогенів включає елементи флуор ${}^9\text{F}$, хлор ${}^{17}\text{Cl}$, бром ${}^{35}\text{Br}$, йод ${}^{53}\text{I}$, а також астат ${}^{85}\text{At}$. В ряді F – J(At) проходить перехід від яскраво виражених неметалічних властивостей найбільш активного неметалу Флуору до металічних властивостей Астату. *Галогени були відкриті у XVIII–XIX ст.*, хоча їх сполуки були відомі ще в епоху Середньовіччя. В перекладі з грецької «галогени» означає «солероди».

Хлор відкрив у 1774 р. К. Шеєле, йод – у 1811 р. Б. Куртуа, бром – у 1826 р. Відкрив А.Баляр; у 1886 р. А.Муассан виділив із флюориту CaF_2 газоподібний фтор. Астат у 1940 р. одержав Е. Сегре. Один із способів синтезу астату – бомбардування α -частинками металічного вісмуту.

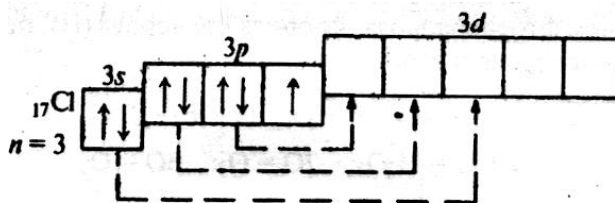
На зовнішньому рівні галогени мають по 7 електронів. У Флуору валентним електронам передують жорстка, не схильна до деформації, оболонка. В атомах Броду і Йоду електронам зовнішньої оболонки передують значно пухкіша, схильна до деформації 18-електронна оболонка – відповідно одна у Броду і дві у Йоду. Таким чином, хоча будова зовнішніх електронних оболонок всіх галогенів однакова, «внутрішній» електронний стан їх різний. Тому, в сполуках на утворення хімічного зв'язку буде впливати будова електронного шару, який передують зовнішньому («електронна прокладка»). Властивості сполук Флуору і Хлору будуть помітно відрізнятися від властивостей сполук важких галогенів, тому що на утворення зв'язку буде впливати будова електронного шару, який передують зовнішньому («електронна підкладка»). Оскільки радіуси атомів у Йоду і Астату більші, ніж Хлору, а особливо Флуору, то прості речовини (Г_2 , де Г – галоген), утворенні цими елементами, проявляють ряд властивостей, які типові для металів.

На своїй зовнішній поверхні галогени містять по 7 електронів, які мають конфігурацію s^2p^5 . Наприклад, електронна конфігурація атома Хлору:



На зовнішньому енергетичному рівні атомів галогенів є один неспарений електрон, тобто до стійкого стану атомів, характерного для благородних газів, їм не вистачає одного електрона. Отже, в незбудженому стані галогени мають валентність(I), та проявляють ступень окиснення -1.

Зовнішня оболонка Флуору складається тільки з 2s- і 2p- підрівнів, а у решти галогенів на зовнішніх оболонках є вільний d-підрівень, тому решта елементів може розпарювати свої s- і p-електронні пари та переводити їх на d-підрівень. Отже, решта всіх елементів, окрім Флуору, може проявляти ступені окиснення +1, +3, +5, +7. Флуор може мати тільки ступінь окиснення -1.



Галогени – прості речовини, молекули яких мають склад Г_2 . При утворенні з нейтральних атомів двохатомних молекул галогенів виділяється значна кількість енергії. Максимальна енергія зв'язку характерна для хлору. Вважають, що причиною меншої міцності зв'язку $\text{F}-\text{F}$ в порівнянні із зв'язком $\text{Cl}-\text{Cl}$ є сильне відштовхування незв'язуючих електронів у зовнішній оболонці атомів в молекулі фтору. Крім цього, на відміну від молекули Cl_2 , в утворенні зв'язку $\text{F}-\text{F}$ не приймають участі d-орбіталі, а отже зв'язок між атомами фтору в молекулі F_2 не може бути міцним. Температура плавлення і кипіння галогенів – простих речовин – зростає в підгрупі зверху вниз. Це можна пояснити тим, що в твердому стані галогени утворюють кристалічну ґратку молекулярного типу. Важкі галогени значно легше пере-

вести в рідкий а потім в твердий стан, ніж легкі, тому що, в молекулах Cl₂, F₂ зовнішня електронна оболонка розміщується ближче до позитивно зарядженого ядра, ніж у молекулах Br₂, I₂, внаслідок чого молекули легких галогенів менш схильні до деформацій.

Не дивлячись на міцність зв'язків у двоатомних молекулах галогенів, все ж таки при певних умовах можлива дисоціація молекул на атоми:

Cl₂ ↔ 2Cl. Ступінь дисоціації збільшується від хлору до йоду.

Молекули галогенів утворені за допомогою ковалентного неполярного зв'язку – оскільки атоми мають однакову електронегативність. Енергія зв'язку між атомами галогенів в молекулі їх простих речовин значно нижче, ніж у H₂, O₂ або N₂. Цим і пояснюється, що молекули галогенів більш реакційноздатні, ніж H₂, O₂ або N₂.

Властивості галогенів та їх змінення у підгрупі можуть бути розглянуті, виходячи з наступних визначень:

- Електронегативність – здатність атома в з'єднанні притягати до себе електрони.
- Енергія іонізації – це енергія, необхідна для відриву найбільш слабо зв'язаного електрона від атома.
- Енергія спорідненості до електрона – енергія, яка виділяється при приєднанні до атома одного електрона.

Властивості	F	Cl	Br	I	At
Порядковий номер	9	17	35	53	85
Енергія іонізації атома, еВ	17,42	12,97	11,84	10,45	9,2
Відносна електронегативність	4,1	2,83	2,74	2,21	1,90
Енергія спорідненості до електрона, еВ	3,60	3,80	3,54	3,29	-

Всі галогени – неметали, але із збільшенням заряду ядра від F до At неметалічні ознаки слабшають, про що свідчать зменшення іонізаційних потенціалів і спорідненості до електрона.

У природі галогени в чистому вигляді не зустрічаються. Це пов'язано з їх великою хімічною активністю. Часто представлені у вигляді з'єднань, головним чином у вигляді солей галогеноводневих кислот. У морській воді можуть знаходитися у вигляді іонів. HCl і HF містяться у вулканічних газах. Людський організм містить F у складі зубів і кісток та HCl у шлунковому соці. Сполуки галогенів знаходяться в гірських породах:

CaF₂ – плавиковий шпат(флюорит)

KCl- сильвін

KCl · MgCl₂ · 6H₂O- карналіт

Na₃[AlF₆] -криоліт

Ca₅(PO₄)₃F–апатит

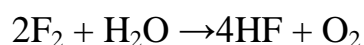
NaCl– галіт

NaCl·KCl– сильвініт

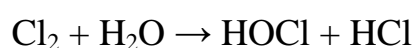
Br зустрічається у вигляді бромистих з'єднань, калійних солей, в бурових водах нафтоносних регіонів, входить до складу морської води. Йод міститься в золі морських водоростей, входить до складу тироксина – гормону щитовидної залози.

Фізичні властивості

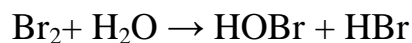
F₂ – газ слабо-жовтого кольору, з різким задушливим запахом, отруйний, з водою вступає в бурхливий хімічний взаємозв'язок з виділенням кисню:



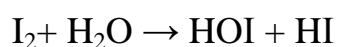
Cl₂ – жовто-зелений газ, з різким задушливим запахом, отруйний, розчинний у воді – в 1 об'ємі води розчиняється 2,3 об'ємів хлора, може вступати у взаємодію з водою, утворюючи дві кислоти:



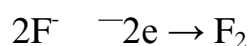
Br_2 – летюча, темно-бура рідина, з різким дратівливим запахом, отруйна, погано розчинна у воді при кімнатній температурі та розчинна при нагріванні, утворюючи дві кислоти:



I_2 – темно-сіра кристалічна речовина з металевим блиском або чорно-фіолетові кристали. Зганяється при кімнатній температурі, погано розчинна у воді на нормальних умовах, утворює дві кислоти:

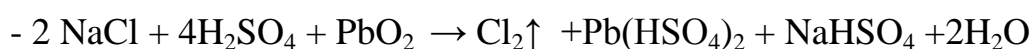
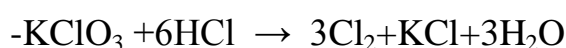
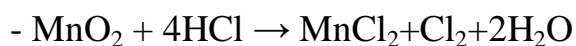


F_2 отримують електролізом фторидів (KHF_2 додають LiF), де F_2 виділяється на аноді:

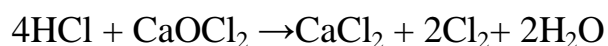


Cl_2 отримують в лабораторії:

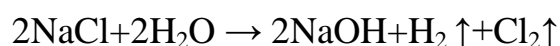
а) нагріванням суміші HCl (або хлоридів) з різними окислювачами (MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3)



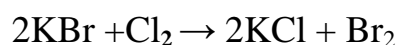
б) взаємодією хлоридної кислоти і хлорного вапна:



Промисловий спосіб отримання Cl_2 - електроліз NaCl :



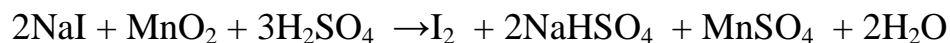
Br_2 в промисловості отримують пропусканням бромидів через Cl_2 :



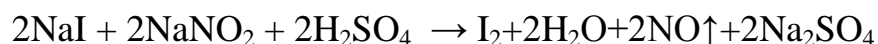
у лабораторії:



I_2 отримують з морських водорослей:



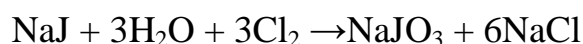
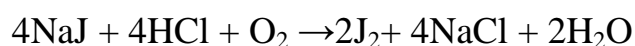
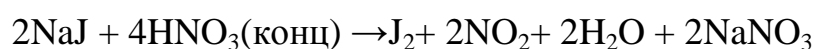
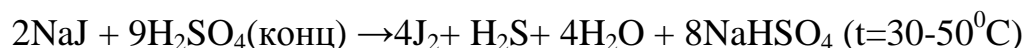
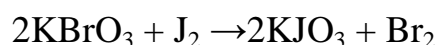
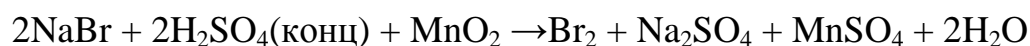
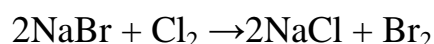
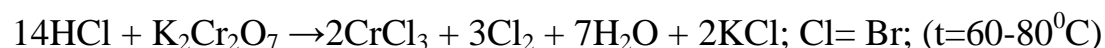
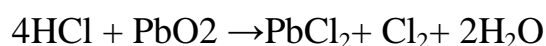
з нафтових скважин:



а також за допомогою окислювача:

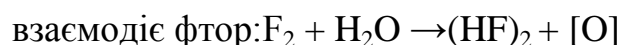


Схеми реакцій отримання галогенів:



Хімічні властивості галогенів

Галогени погано розчиняються у воді і в полярних розчинниках. Розчиняючись у воді вони одночасно і взаємодіють з нею. Особливо енергійно



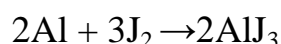
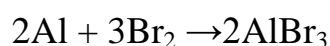
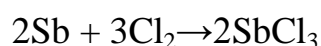
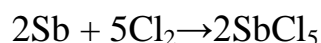
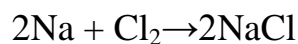
HF, який при цьому утворюється, за нормальних умов перебуває у димеризованому стані, а атомарний кисень перетворюється в O₂ і O₃. Інші галогени реагують з водою менш бурхливо і утворюють окрім відповідного галогеноводню відповідні оксигеновмісні кислоти: Cl₂ + H₂O → HCl + HClO

Для хлору при 293К сумарна розчинність у воді (враховуються всі хімічні форми галогену) складає 0.73%, що відповідає 2.3 л хлору в 1 л розчину.

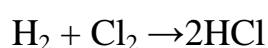
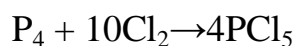
Розчинність бромов становить 3.6%, а йоду – 0.03%, при аналогічних умовах.

Розчинність йоду можна збільшити, якщо додати у воду KJ. Йод утворює з KJ добре розчинний комплекс K[J₃] бурого кольору.

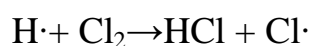
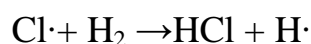
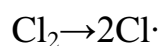
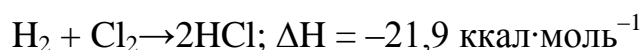
Галогени взаємодіють з металами:



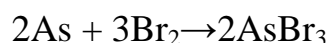
Взаємодія галогенів з неметалами супроводжується утворенням галогенідів неметалів:



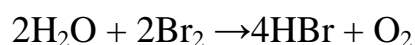
Взаємодія хлору з воднем ініціюється сонячним промінням і має вільнорадикальний характер:



Бром взаємодіє з миш'яком. Реакція проходить з появою полум'я:

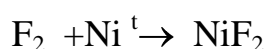
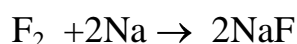


Бром взаємодіє з водою. Реакція проходить під дією кванта світла hν:

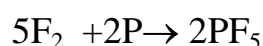
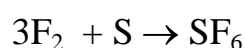
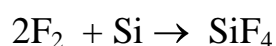
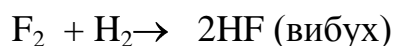


За хімічною природою іонні галогеніди (NaF, NaCl, KBr та ін.) є основними сполуками, а ковалентні галогеніди (PCl₅, PBr₅, SiCl₄, SF₆ та деякі інші) є кислотними.

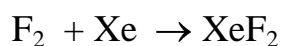
F₂ 1) Завжди є окислювачем. При дії температури реагує зі всіма металами (зокрема Au, Pt). На холододу – з лужними металами, Pb, Fe, але не реагує з Cu і Ni, оскільки на поверхні цих металів утворюється захисний шар фториду, який оберігає метал від подальшого окислення.



2) Реагує з неметалами (H, Br, I, S, P, C, Si, As, Sb) на холододу:

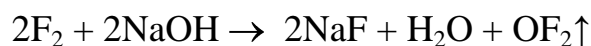
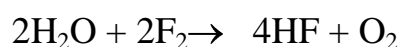
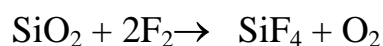


3) Реагує з деякими благородними газами:



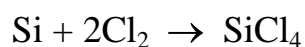
4) Не реагує з киснем, нітрогеном, гелієм, неоном, аргоном

5) Реагує з складними речовинами:



Cl₂ взаємодіє з простими речовинами (окрім киснега, нітрогена, благородних газів), зокрема з розплавленими лужними металами, з Fe, Cu, Sn.

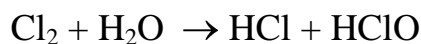
1) Реагує з неметалами (P, As, Sb, Si) при низькій температурі:



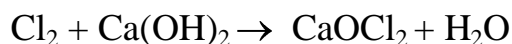
Cl₂ + H₂ → 2HCl (на яскравому сонячному світлі або при температурі, ланцюгова реакція з вибухом)

2) Реагує з складними речовинами

а) з водою



б) з лугами



Br₂ і I₂ Хімічна активність Br₂ і Cl₂ приблизно однакова, а I₂ менш активний.

1) Br₂ + H₂ → 2HBr (при нагріванні)



2) з металами аналогічно Cl₂, з розплавленими лужними металами активно реагує; з Cu, Fe, Sn – при нагріванні.

3) з неметалами активність слабкіша, ніж у Cl₂ і F₂

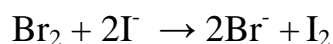
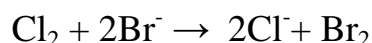
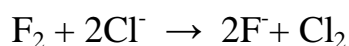
У ряді F₂-Cl₂-Br₂-I₂ окислювальна здатність зростає справа наліво

Галогеноводні

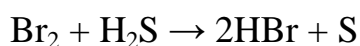
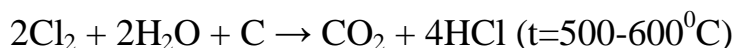
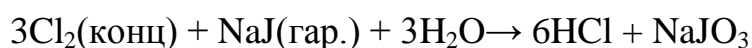
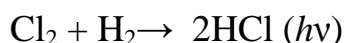
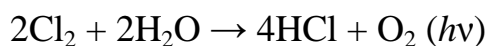
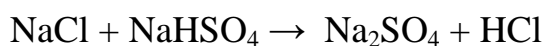
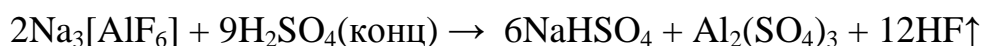
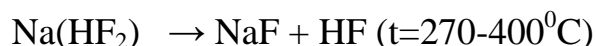
Галогени утворюють з'єднання з воднем (НГ) галогеноводні – сполуки з ковалентним полярним зв'язком. Електронна пара сильно зміщена до більш електронегативного елемента – галогену. Властивості HF дещо відрізняються від очікуваних (високі температури плавлення і кипіння, низький ступінь дисоціації у водних розчинах). Це пояснюється підвищеною схильністю HF до полімеризації за рахунок утворення водневих зв'язків. Навіть при температурі кипіння (292 К) фтористий водень в парах димеризується на 100%. З пониженням температури ступінь полімеризації (HF)_n збільшується.

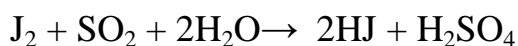
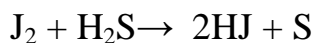
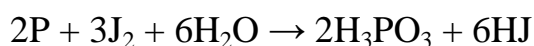
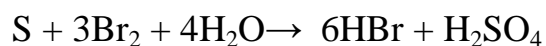
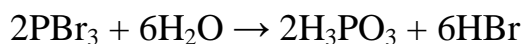
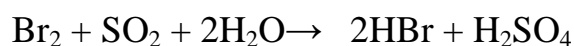
Серед галогеноводнів молекула HF найбільш полярна. Однак, сила галогеноводневих кислот збільшується в ряді від F до J. Причиною цього є збільшення аніонних радіусів від F⁻ до J⁻. Що ж відбувається після попадання галогеноводнів в полярний розчинник? Диполі води гідратують протон, перетворюючи його в іон гідроксонію. При цьому протон і аніон галогену вже не поляризують один одного. Взаємодія іону H₃O⁺ і аніону Γ⁻ тепер набуває власне електростатичного характеру. Оскільки іонний радіус для J⁻ більший, ніж іонні радіуси Br⁻, Cl⁻, то кулонівська взаємодія між іоном гідроксонію і аніоном J⁻ найслабша для HJ. Тому, найсильнішою кислотою в даному ряді є йодидна (йодистоводнева) кислота. Γ⁻ (окрім F⁻) володіють відновними властивостями. Відновна здатність галогеноводневих кислот і їх солей підвищується у ряді Cl⁻ → Br⁻ → I⁻.

Більш легкі Γ₂ у вільному стані окисляють Γ⁻ іони більш важчих:

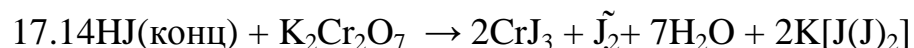
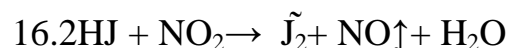
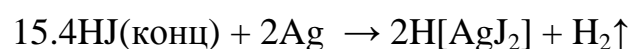
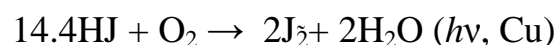
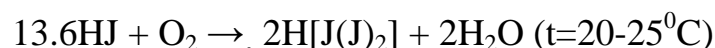
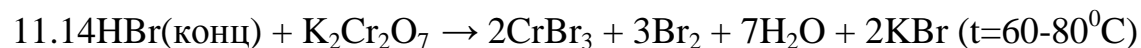
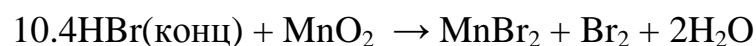
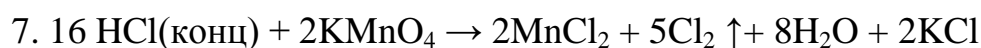
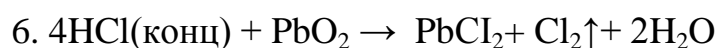
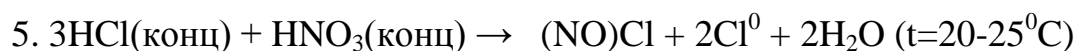
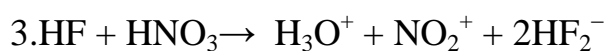
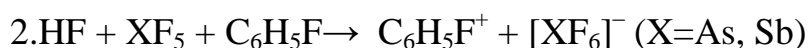
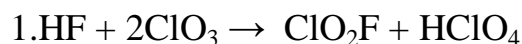


Добування галогеноводнів:





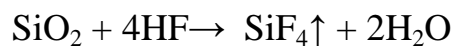
Хімічні властивості галогеноводнів:



HF –фторидна (плавикова) кислота.



1) Руйнує скло і силікати.



2) Окисляє всі метали, окрім Au і Pt, реакція протікає на поверхні металів, оскільки фториди металів запобігають подальшому протіканню реакції.

3) Не реагує з H_2SO_4

HCl – хлоридная (соляна) кислота

Отримання: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$

1. $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ (при нагріванні)

2. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ (при нагріванні)

1) Реагує з активними металами (що стоять у ряді напруги до водню), оксидами, гідроксидами.

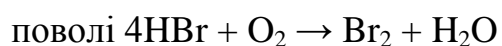
2) Cl^- окислюється F_2 , KMnO_4 , MnO_2 і іншими сильними окислювачами:



3) Не взаємодіє з H_2SO_4 , з O_2 .

HBr – бромідна кислота

1) Має більш виражені, ніж у HCl відновні властивості:



2) Реагує з окислювачами:

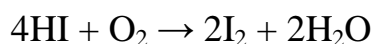


3) Взаємодіє з концентрованою сульфатною кислотою:

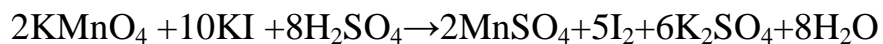
$2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (солі Br^- не взаємодіють з сульфатною кислотою з утворенням бромідної кислоти)

HI – йодидна кислота

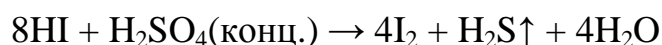
1) O_2 повітря легко окисляє HI при кімнатній температурі:



2) Реагує з окислювачами:

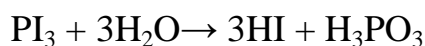
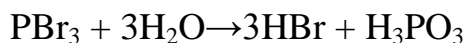


3) Реагує з концентрованою сульфатною кислотою:



(солі І не взаємодіють з сульфатною кислотою з утворенням йодидної кислоти)

Отримання HBr і HI – гідролізом PBr₃ і PI₃



Солі галогенів

NaCl – (кам'яна або куховарська сіль) сировина для отримання хлору, металевого натрію, їдкого натру, хлороводню, соди в харчовій промисловості, 0,9% розчин називається ізотонічним розчином – застосовується для вирівнювання і підтримки нормального осмотичного тиску в організмі.

KCl(сильвін) – калійне добриво, сировина для отримання інших солей калію і їдкого калі.

CaCl₂ – висушує гази і органічні рідини, осушувальний агент в ексикаторах.

AgCl – світлочутлива речовина при виготовленні фотоплівок, оскільки може розкладатися на світлі з утворенням вільного срібла.

ZnCl₂ – отруйне з'єднання, застосовується для оберігання дерев'яних виробів від гниття, в целюлозно-паперовій промисловості, використовується при паянні для зняття плівки оксидів.

BaCl₂ – отрутохімікат в сільському господарстві.

NH₄Br – при нервових розладах застосовується як заспокійливий засіб.

KI – для лікування очних захворювань – катаракти, глаукоми, при отруєннях солями ртуті. У аналітичній хімії – для виготовлення індикатора – йодо-крахмального паперу.

Оксигеновмісні сполуки галогенів

Оксиди галогенів

З'єднання галогенів з киснем є нестійкими і не утворюються шляхом безпосередньої взаємодії галогену з киснем. Зв'язок в таких з'єднаннях ковалентний полярний (дуже близький до ковалентного і не носить характер іонного). На стійкість ковалентних зв'язків галоген-кисень здійснює вплив

«електронна підкладка». Через збільшення розміру атома галогену при переході від Флуору до Хлору (зберігається електронна підкладка типу інертного газу, на відміну від Br_2 та I_2 , що мають 18-електронну підкладку, яка легко піддається деформації) поляризуюча здатність атомів галогенів зменшується і відповідно збільшується стійкість сполук з киснем.

OF_2 – фторид оксигену, використовується як сильний окислювач і фторуєчий агент.

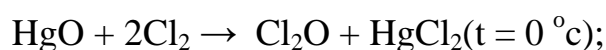
Отримання:



OF_2 досить стійкий. Це безбарвний газ, який погано розчиняється у воді і не гідратується нею. Розкладання OF_2 при нагріванні починається лише при 100 - 150⁰С. Існують і інші фториди оксигену: диоксидифторид O_2F_2 – жовтувата, дуже нестійка і вибухова тверда речовина; O_3F_2 – в'язка, темно-червона вибухова речовина; O_4F_2 – червонувато-коричневі кристали. Всі флуориди оксигену дуже нестійкі.

Cl_2O (ступінь окислення +1) – хлор (І) оксид: $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$. При кімнатній температурі жовтувато-червоний газ.

Отримання:



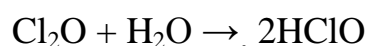
1) Легко вибухає при нагріванні, нестійкий:



2) Є сильним окислювачем: $2\text{Cl}_2\text{O} + \text{S} \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{Cl}_2$

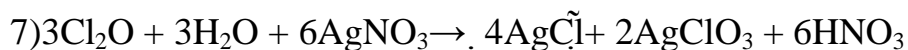
3) Діспропорціонує: $3\text{Cl}_2\text{O} + 6\text{NaOH} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaClO}_3 + 4\text{NaCl}$

4) Розчиняється у воді з утворенням жовтувато-червоного розчину, який містить невелику кількість HClO :

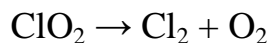


5) $4\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{ClO}_2 (t > 20^\circ \text{C})$

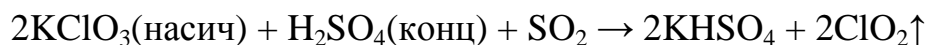
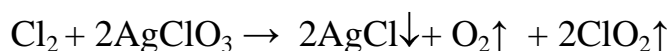
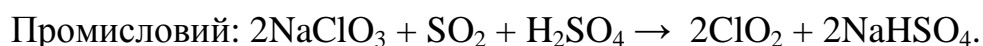
6) $\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$



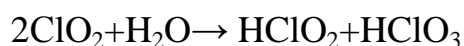
ClO_2 (ступінь окислення +4)- газ жовто-зеленого кольору, нестійкий, при нагріванні вибухає:



Отримання: Лабораторний спосіб– взаємодія H_2SO_4 з KClO_3 в присутності відновника (щавелева кислота).

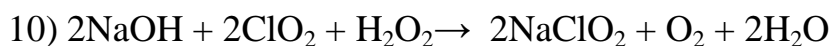
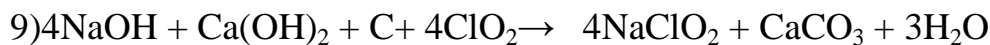
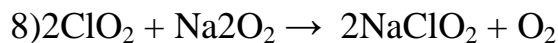
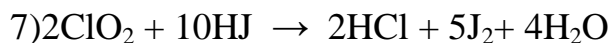
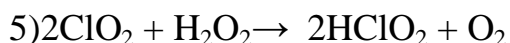
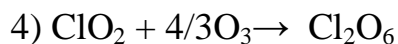


1) Представляє собою змішаний оксид:



2) Добре розчинний у воді

3) З лугами утворює солі цих кислот:



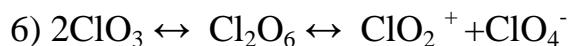
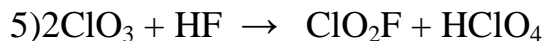
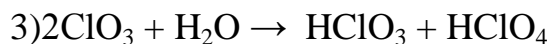
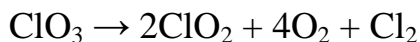
Оксид Cl^{+5} невідомий

ClO_3 (ступінь окислення +6) Темно-червона рідина, важка, летка, маслоподібна. Змішується з тетрахлоридом карбону (CCl_4). Розкладається водою, реагує із лугами, рідким HF .

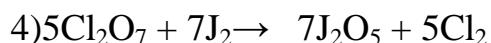
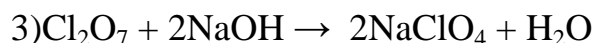
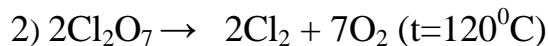


1) Из всіх оксидів менш літуч і менш вибухонебезпечний

2) При звичайних умовах поступово розкладається:



Cl_2O_7 (ступінь окислення +7) – безбарвна масляниста рідина, при ударі і сильному нагріванні вибухає. Є ангідридом хлорної (перхлоратної) кислоти, стійкіший, ніж інші оксиди.



Відомі також: Br_2O , I_2O (ступінь окислення +1)

BrO_2 (ступінь окислення +4)

BrO_3 (ступінь окислення +6).

Оксиди Br і I із ступенем окислення +3 і +7 не отримані

Br_2O – червонувато-коричнева рідина, що розкладається при температурі – 50°C .

BrO_3 – біла речовина, що розкладається при -80°C .

BrO_2 – нестійка речовина, що розкладається при -40°C .

I_2O_5 (ступінь окислення +5). Із оксидів йоду найвідоміший йодноватий ангідрид J_2O_5 . Цю речовину ми можемо отримати нагріванням

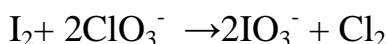
йодатної (йодноватої) кислоти до температури 240°C : $2\text{HJO}_3 \leftrightarrow \text{J}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Вище 300°C J_2O_5 розкладається на йод і кисень



Кисневі кислоти галогенів і їх солі

Всі галогени, окрім фтору, можуть утворювати кисневі кислоти. Фтор не може утворювати такі з'єднання, оскільки проявляє тільки одну ступінь окислення -1, він не має d-підрівня. Важчі Γ_2 відновлюють кисневі з'єднання більш легких Γ :



Кислоти Γ^{+1}

Оксигеновмісні кислоти складу НГО з атомом галогену в ступені окиснення +1 відомі тільки в розчинах, у вільному стані вони не виділені. Відповідні їм солі набагато стійкіші; і для хлору, бромю і йоду виділені у твердому вигляді. Кислоти складу НГО носять назви: гіпохлоритна, гіпобромитна, гіпойодитна (хлорноватиста, бромно- і йодноватиста). Солі відповідно називаються гіпохлоритами, гіпобромітами, гіпойодитами.

Для НГО характерні реакції диспропорціювання, при яких атоми галогенів із ступенем окиснення +1 переходять в -1 і в +3 або +5.



Реакція 1 характерна лише для похідних хлору, реакція 2 – для важких галогенів (для хлору вона протікає лише при нагріванні).

Кисневмісні кислоти галогенів складу НГО являють собою слабкі кислоти. Константа дисоціації для найсильнішої з кислот НГО хлорноватистої дуже мала $K_{дис} = 3 \cdot 10^{-8}$. Причиною послаблення кислотного характеру сполук НГО в ряді $Cl - Br - I$ є ріст ковалентного радіусу атомів галогенів в цьому ряді, який викликає послаблення ковалентного зв'язку кисень-галоген. Чим менша кількість валентних електронів кисню використовується для утворення зв'язку з галогеном, тим міцніший ковалентний зв'язок кисень-водень і тим важче він розривається при електролітичній дисоціації. Йодноватиста кислота може дисоціювати не тільки як кислота, але і як основа:



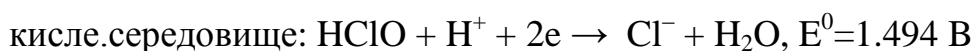
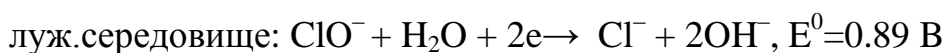


Кисневмісні кислоти НГО – сильні окисники. Про це свідчить великий стандартний редокс-потенціал реакції відновлення хлорноватистої кислоти до іона Cl^- : $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, $E^0=1.49 \text{ В}$.

HClO сильніший окисник, чим Cl_2 . Відновлення HClO може здійснюватися кількома способами, наприклад:



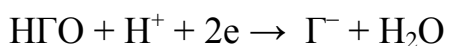
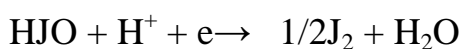
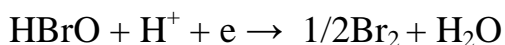
Розчини гіпохлоритів також проявляють окислювальну здатність. Проте, вона виражена слабше, ніж у HClO :



Менша величина E^0 , характерна для хлору (+1) в лужному середовищі, пов'язана з більшою хімічною стійкістю гіпохлориту в порівнянні з хлорноватистою кислотою, в якій протон здійснює сильну деформуючу дію на зв'язок $\text{O}-\text{Cl}$ і послаблює його. В

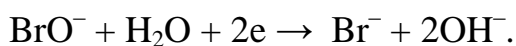
лужному середовищі аніон ClO^- не відчуває такого впливу і тому є менш сильним окисником.

Здатність відновлюватися до Br_2 або I_2 проявляють не тільки похідні хлору, але і йоду, бромю.



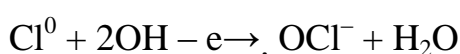
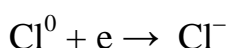
Лужні розчини Br_2 і I_2 , які містять гіпоброміти і гіпойодити, також проявляють окисні властивості, але вони виражені слабше, ніж у кислих розчинів.

Диспропорціювання – процес одночасного перебігу окиснення та відновлення (реакції самоокиснення- самовідновлення), що протікає між однаковими або близькими молекулами, в результаті чого в утворених речовинах однієї атоми, відповідальні за процес, виявляються в різному ступені окиснення $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$



Якщо галогени Г_2 розчинити не в чистій воді, а у водному розчині лугу, то кислоти НОГ і НГ , що утворюються в процесі гідролітичної реакції, в результаті нейтралізації перетворюються в солі – похідні відповідних галогеноводневої і оксигеновмісної

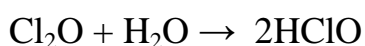
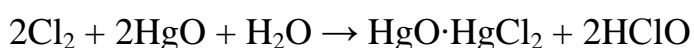
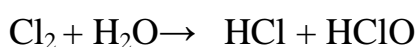
кислоти галогену. Наприклад, реакція водного розчину NaOH з хлором дає гіпохлорит натрію NaOCl і хлорид натрію NaCl :



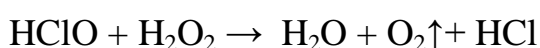
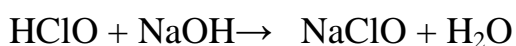
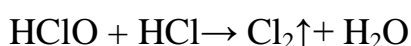
Суміш кінцевих продуктів реакції називають *жавелевою водою*.

HClO – гіпохлоритна (хлорнуватиста) кислота

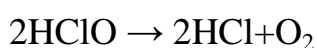
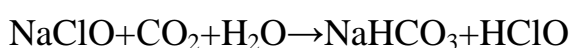
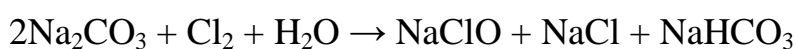
Добування гіпохлоритної кислоти

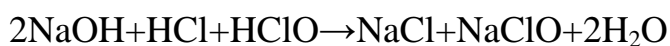


Хімічні властивості HClO :

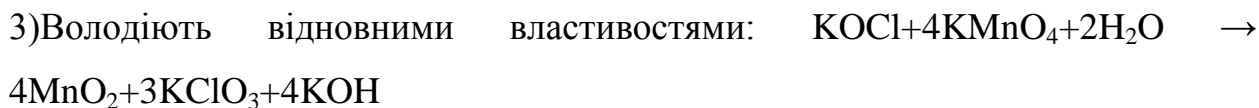
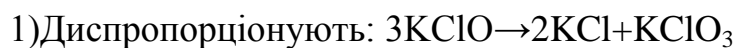


Отримання солей гіпохлоритної кислоти дією хлору на розчини лугів або карбонатів лужних металів:





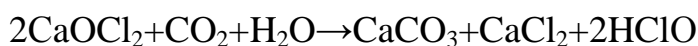
Властивості солей:



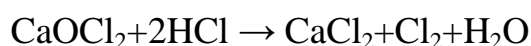
Хлорне вапно – CaOCl_2 – кальцій хлорид гіпохлорит, змішана сіль, утворена двома кислотами HCl і HClO



1) Під дією вологи і CO_2 розкладається:

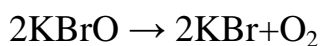


2) Під дією кислоти виділяється активний Cl_2 :



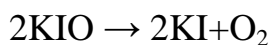
HBrO – гіпобромітна (бромноватиста) кислота

Її солі існують тільки в розчинах, нестійкі, як і гіпохлорити володіють відбілюючими властивостями.



HIO – гипойодитна (йодноватиста)

Солі володіють окислювальними і відбілюючими властивостями.



1) Диспропорціонують на холод: $3\text{KIO} \rightarrow \text{KIO}_3 + 2\text{KI}$

2) Являються окислювачами, але слабкіше HBrO і HClO .

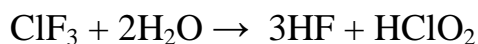
У ряді $\text{HClO} \rightarrow \text{HBrO} \rightarrow \text{HIO}$ зменшується сила кислот, їх стійкість і окислювальні властивості.

Кислоти Γ^{+3}

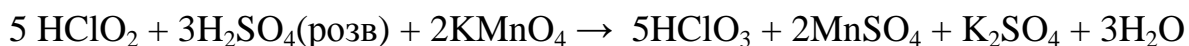
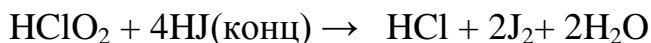
HClO_2 – хлоритна (хлориста кислота)

Добування хлоритної кислоти:

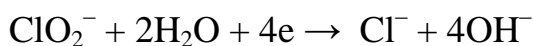
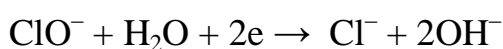
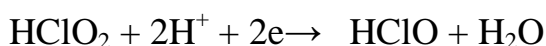
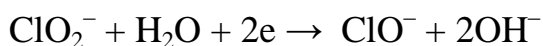




Хімічні властивості хлоритної кислоти:



Хлоритам і хлоритній кислоті притаманні окисні властивості:



Хлоритна кислота при зберіганні руйнується:

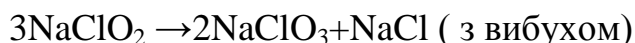


Отримання солей:



1) Хлорити на відміну від гіпохлоритів проявляють окислювальні властивості тільки в кислому середовищі. У лужному середовищі ClO_2^- стійкий навіть при кип'ятінні

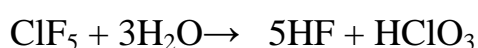
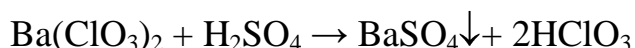
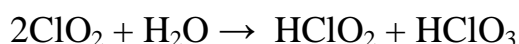
2) NaClO_2 – застосовують для відбілювання, оскільки при температурі диспропорціонує:



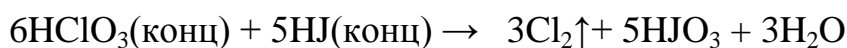
Кислоти Γ^{+5}

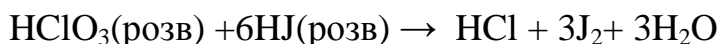
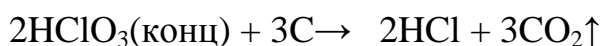
HClO_3 – хлоратна (хлорновата кислота)

Добування хлоратної кислоти:



Хімічні властивості хлоратної кислоти:



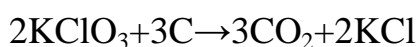
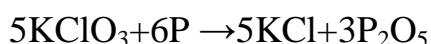
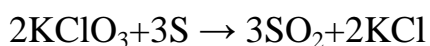


Солі отримують обробкою галогенів гарячим розчином лугів:



1) Хлорати володіють сильними окислювальними властивостями, але окислювальні властивості хлоратної кислоти вищі.

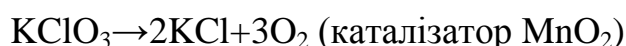
При ударі- сильно вибухові суміші:



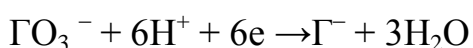
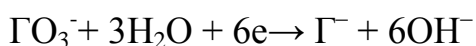
2) При слабкому нагріванні хлорати диспропорціонують:



3) При сильнішому нагріванні:



Всі галогени, окрім флуору, утворюють оксигеновмісні кислоти складу HGO_3 . Це хлорновата, йодно- і бромновата кислоти. Їм відповідають солі складу MeGO_3 , де Me – метал, GO_3^- – хлорати, бромати та йодати. Ці сполуки проявляють окисні властивості, відновлюючись при цьому до стану G^- :

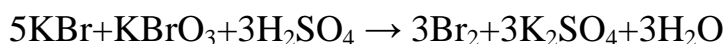
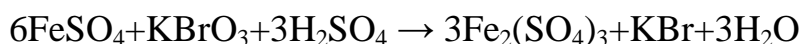


HBrO_3 – броматна (бромновата) кислота

Отримання солей:



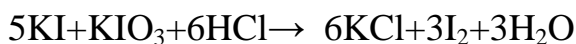
1) В кислому середовищі володіє окислювальними властивостями, але в лужному і нейтральному – не володіє



HIO_3 – йодатна (йодновата) кислота



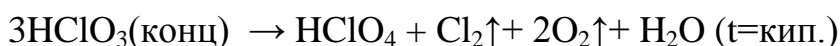
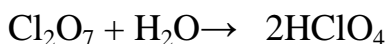
1) йодати стійкіші, ніж хлорати і бромати, застосовуються як окислювачі:



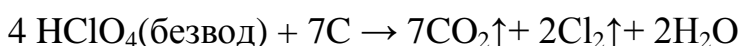
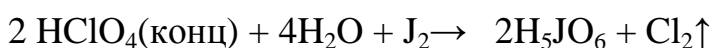
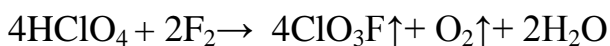
Кислоти Г⁺⁷

HClO_4 – перхлоратна (хлорна), найстійкіша зі всіх кисневих кислот хлора і найсильніша кислота.

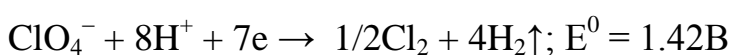
Добування хлорної кислоти:



Хімічні властивості хлорної кислоти:



Серед оксигеновмісних кислот, де Г проявляє ступінь окиснення +7, найстійкішими є хлорна та йодна кислоти (HGO_4) та відповідні солі перхлорати та перйодати. Хлорна кислота (HClO_4) і її солі (перхлорати) проявляють окисні властивості.

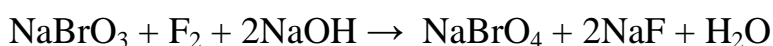


Концентрована (100%) HClO_4 вибухонебезпечна. Безводна HClO_4 являє собою безколірну рідину. Температура плавлення = -102°C , температура кипіння = 110°C . При підвищеній температурі HClO_4 і перхлорати реагують з відновниками бурхливо, із вибухом. Хлорна кислота належить до найсильніших кислот. Високий ступінь іонності зв'язку $\text{H}^+ - \text{ClO}_4^-$ пояснюється тим, що валентні електрони атомів оксигену, які утворюють ковалентний зв'язок з атомом хлору, в значній мірі стягнуті в простір між атомами оксигену і хлору. Електронна густина на периферії атомів оксигену мала і тому ковалентний зв'язок утворюватися не буде.

Соли перхлораты найстійкіші з кисневих з'єднань хлору, всі солі окрім KClO_4 , добре розчинні у воді.

HBrO_4 –перброматна кислота, існує у водних розчинах. Броматна кислота нестійка. Довгий час її не могли синтезувати. Проте її отримали, використавши селенат рубідію Rb_2SeO_4 , який попередньо опромінили нейтронами.

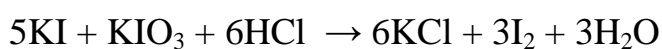
Соли пербромати отримують окисленням броматів в лужному середовищі:



HIO_4 – перйодатна, метайодна кислота



Соли перйодати менш розчинні, ніж перхлораты. Застосовуються як окислювачі:

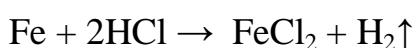
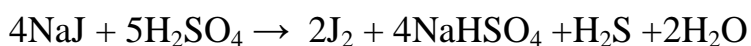
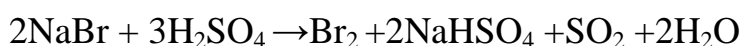
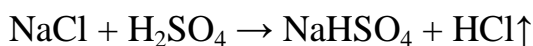
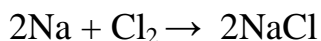


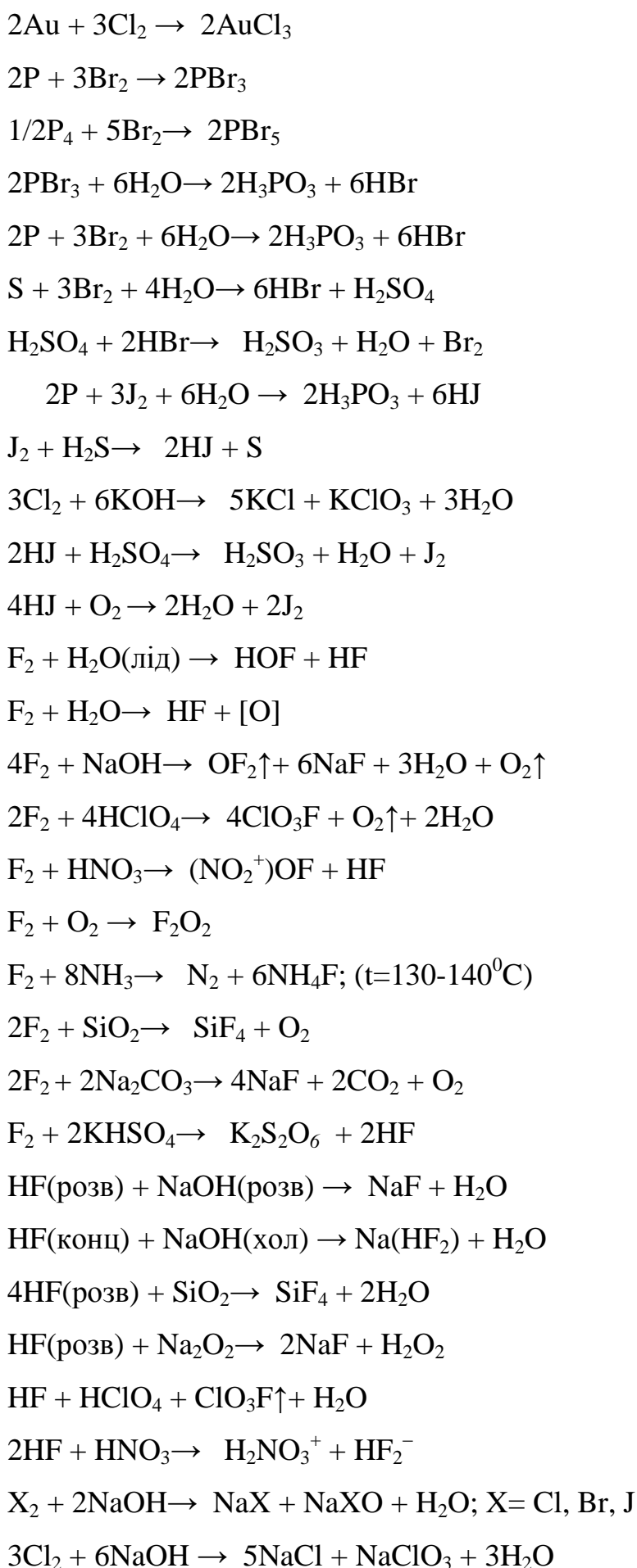
У ряді $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ підвищується стійкість, посилюються кислотні властивості, але зменшується окислювальна здатність

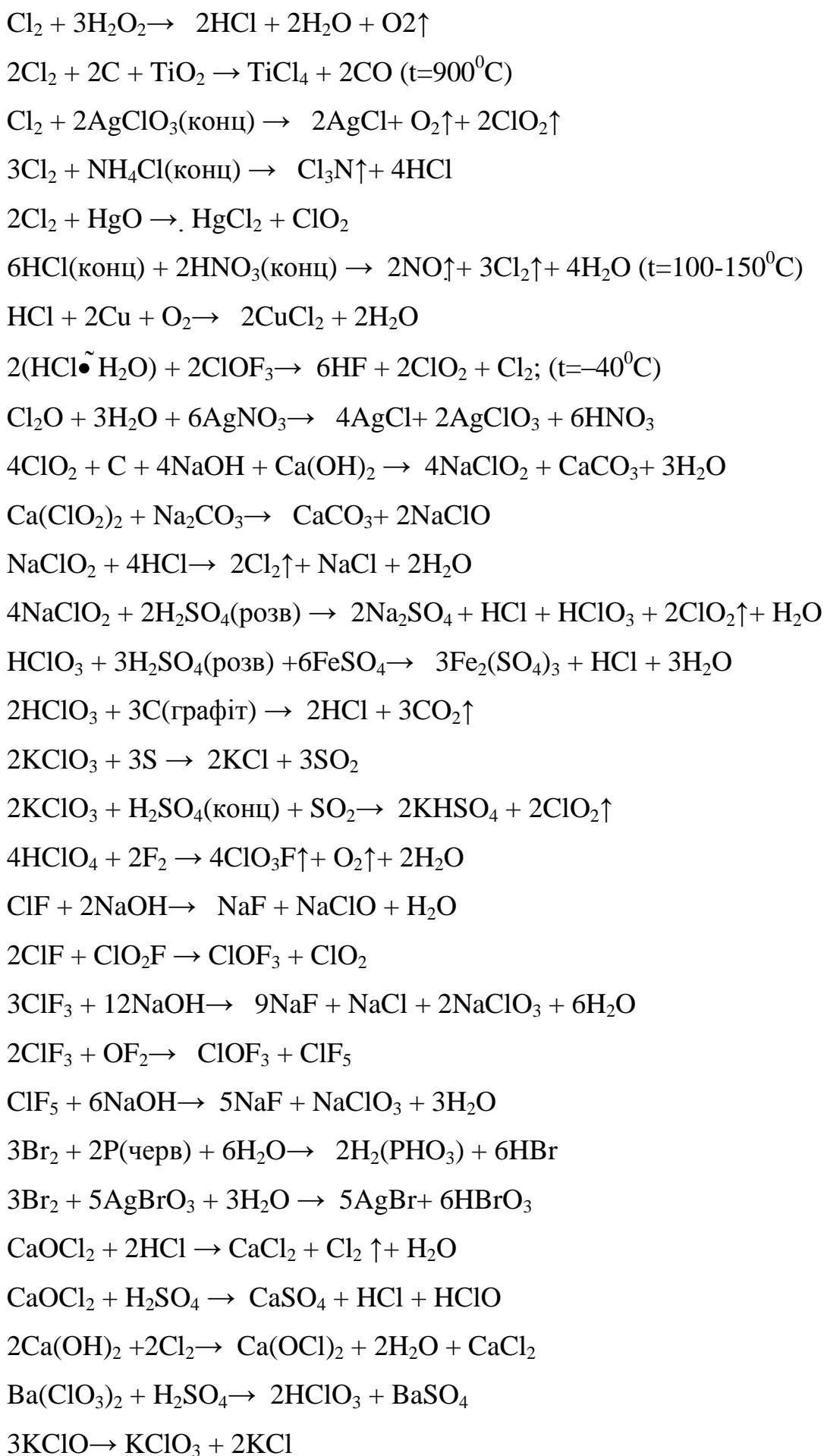
Міжгалогідні з'єднання

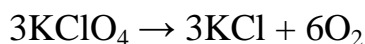
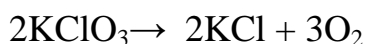
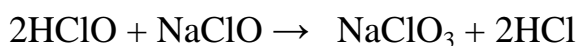
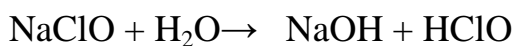
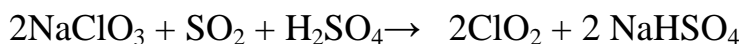
Чим далі один від одного в підгрупі розташовані галогени, тим більше з'єднань утворюється. Більшість з'єднань полярні, галогени, що стоять поряд, частіше проявляють одновалентність: ClF , BrCl , IBr , а далекорозташовані елементи – різну: IF_5 , IF_7 , BrF_3 , BrF_5 . Трифторид хлору ClF_3 – дуже реакційноздатен, в атмосфері якого запалала навіть скляна вата.

Деякі схеми реакцій в які вступають галогени та їх сполуки

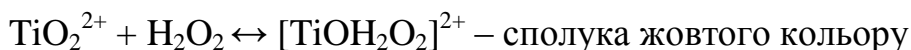
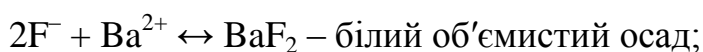




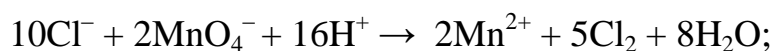
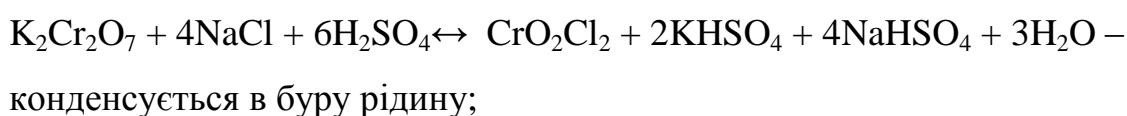
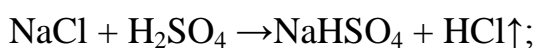
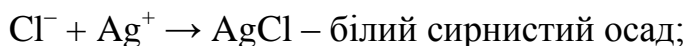




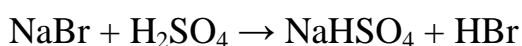
Визначення фторидної кислоти та фторид-іонів F^- (відноситься до I аналітичної групи аніонів):



Визначення хлоридної кислоти та хлорид-іонів Cl^- (відноситься до II аналітичної групи аніонів):

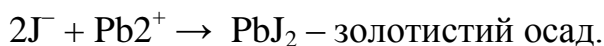
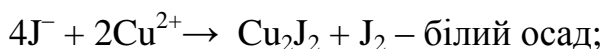


Визначення бромидної кислоти та бромід-іонів Br^- (відноситься до II аналітичної групи аніонів):



Хлорна вода виділяє з кислих розчинів бромідів вільний Br₂, який екстрагується органічними розчинниками, забарвлюючи їх у бурій колір; Флуоресцеїн – жовтий барвник, який, при дії на нього бромом, переходить у еозин червоного кольору.

Визначення йодидневої кислоти та йодид-іонів J⁻ (відноситься до II аналітичної групи аніонів):



Елементи VI А групи

Елементи VI групи головної підгрупи Оксиген (¹⁶O), Сульфур(¹⁶S), Селен(³⁴Se), Телур(⁵²Te), Полоній(⁸⁴Po) називаються халькогенами. На зовнішній електронній оболонці атоми цих елементів містять по 6 електронів і мають конфігурацію s²p⁴.

Розповсюдження в природі

Оксиген складає 47% від маси земної кори, зміст в повітрі за об'ємом 20,95%, по масі – 23,15%, у воді – 89%, в глині – 56%. Має три ізотопи (з масами 16,17 і 18), дві алотропні модифікації – O₂ і O₃.

Сульфур складає 0,03% мас земної кори, зустрічається у вигляді мінералів FeS₂ (пірит), CaSO₄·2H₂O• (гіпс), свинцевий блиск PbS, мідний блиск CuS, срібний блиск AgS, цинкова обманка ZnS, кадмієва обманка CdS, халькопіритCuFeS₂, входить до складу вулканічних газів, мінеральних джерел води. Існують також самородні родовища сірки. Атоми Сульфура входять до складу рослинних і тваринних білків.

Se і Te зустрічається у вигляді домішок з мінералами Сульфуру, $1 \cdot 10^{-5} \%$ -в земній корі.

Po - радіоактивний елемент.

Оксиген

Має електронну конфігурацію незбудженого атома $1s^2 2s^2 2p^4$. Оксиген – найпоширеніший елемент на землі. Існує у вигляді двох алотропних модифікацій: O_2 і O_3 .

Озон (O_3) можна розглядати як з'єднання O(IV). У решті з'єднань Оксиген проявляє валентність O(II).

Ступінь окислення оксигену в більшості з'єднань складає **-2**. Оскільки він з електронегативності поступається тільки фтору, оксиген проявляє в з'єднаннях з ним позитивний ступінь окислення. У з'єднаннях перекисного типу оксиген проявляє ступінь окислення -1. Так, можливі ступені окислення оксигену: +4, +2, +1, -1, -2.

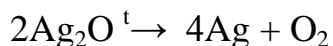
Отримання:

1) Основним джерелом промислового отримання O_2 є повітря, яке спалюють, а потім фракціонують.

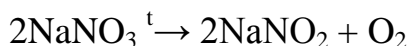
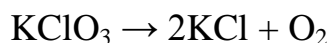
2) Шляхом електролізу води.

3) Термічним розкладанням

а) оксидів:



б) солей оксигеновмісних кислот:



Фізичні властивості:

Безбарвний газ без смаку і запаху

Хімічні властивості

Оксиген володіє високою хімічною активністю, особливо при нагріванні і в присутності каталізатора. З більшістю простих речовин (за винятком галогенів, золота, платини), кисень взаємодіє безпосередньо. Утворює, подібно до фтору, з'єднання майже зі всіма елементами (окрім гелію, неону, аргону), звані оксидами.

Оксиген може добудовувати свою електронну оболонку до конфігурації неону наступними шляхами:

- а) приймати електрони з утворенням O^{2-}
- б) утворювати два простих ковалентних зв'язки – O – або подвійний зв'язок $O =$
- в) утворювати один простий зв'язок і приймати електрон, як в іоні OH^-
- г) утворювати три або чотири ковалентні зв'язки, як в іоні гідроксонію H_3O^+

Відповідно до природи елемента і положення його в періодичній системі характер оксидів в періодах і групах закономірно змінюється. На прикладі оксидів III періоду спостерігається перехід від основних властивостей через амфотерні до кислотних:

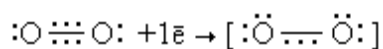


Сильно-основні властивості	Слабо-основні властивості	Амфотерні властивості	Слабо-кислотні властивості	Кислотні властивості	Сильно виражені кислотні властивості
----------------------------	---------------------------	-----------------------	----------------------------	----------------------	--------------------------------------

Крім оксидів, найбільш характерний ступінь окислення кисню **-2** виявляється в сполуках класів кислот, основ і солей, властивості яких розглянуті детально в темі «Класи неорганічних з'єднань»

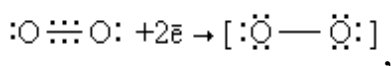
З'єднання перекисного типу

1. Приєднання одного електрона до молекули O_2 викликає утворення надпероксид іона O_2^- :

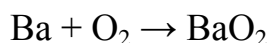


Похідні радикала O_2^- називаються надпероксидами, вони відомі для найбільш активних лужних металів (K, Rb, Cs). Надпероксиди – дуже сильні окислювачі. Отримують прямою взаємодією простих речовин: $K + O_2 \rightarrow KO_2$

2. Приєднуючи два електрони, молекула O_2 перетворюється на пероксид-іон O_2^{2-} :



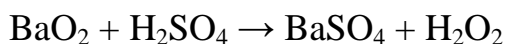
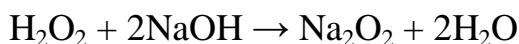
у якому атоми кисню зв'язані одним двоелектронним зв'язком. Пероксиди отримують при окисленні ряду металів, наприклад:



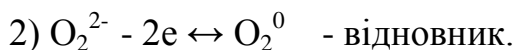
Найбільше практичне значення має пероксид водню H_2O_2 . Молекула H_2O_2 сильно полярна ($\mu = 2,1$ Д), схильна до утворення міцних водневих зв'язків, що викликають асоціацію молекул. У водних розчинах H_2O_2 – слабка кислота ($K = 2,24 \cdot 10^{-14}$):



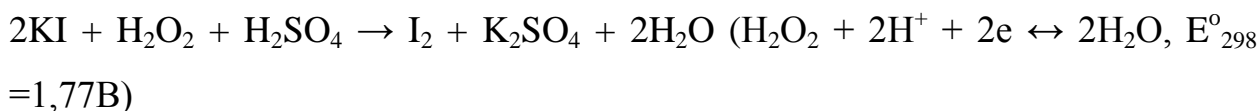
У хімічних сполуках пероксид-радикал може, не змінюючись, переходити в інші з'єднання:



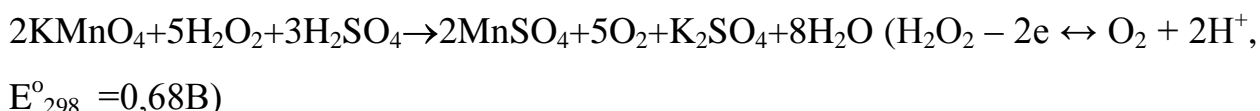
Проте, частіше відбуваються реакції, що супроводжуються руйнуванням зв'язку $O - O$ або зміною заряду іона O_2^{2-} . Можна вважати, що O_2^{2-} радикал приєднує або втрачає електрони:



У першому випадку H_2O_2 проявляє окислювальні властивості (які типові в реакціях з відновниками), утворюючи воду:

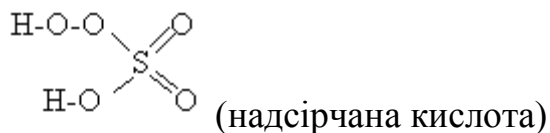


У другому випадку H_2O_2 є відновником і окислюється до O_2 у присутності сильних окислювачів:



Порівнюючи значення E°_{298} бачимо, що окислювальні властивості пероксидів виражені сильніше, ніж відновні. Окислювально-відновна подвійність H_2O_2 пов'язана з проміжним ступенем окислення $\text{O}^{-1} : \text{O}_2^0, \text{O}^-, \text{O}^{2-}$.

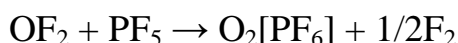
Похідні пероксидів – кислоти, у яких є угруповання O_2^{2-} називаються надкислотами:



З'єднання Оксигену (II) і (I)

Електропозитивна поляризація атомів оксигену виявляється в з'єднаннях з фтором, а також в іоні O^{2+} . Приклади фторопохідних кисневих з'єднань: O^{2+}F_2 , $\text{O}^+ \text{F}_2$, ClO_4F , NO_3F . Простий представник такого роду з'єднань дифторид оксигену розглянутий в темі галогени.

Похідні O_2^{2+} отримують при взаємодії O_2F_2 і O_4F_2 з різко кислотними фторидами типу VF_3 , PF_5 :



З'єднання Оксигену (IV)

Як похідний, в якому кисень проявляє ступінь окислення +4, розглядають його алотропічну модифікацію озон O_3 ($O^{+4}O_2$). Молекула має кутову форму, володіє полярністю ($\mu = 0,52D$)



Озон утворюється у процесах, пов'язаних з виділенням атомарного кисню (радіоліз води, розкладання пероксидів), а також при дії на молекулярний кисень потоку електронів, випромінювання, тобто за рахунок радіохімічних і фотохімічних реакцій. Озон утворюється по ланцюговій реакції, яка представлена сумарно: $3O_2 \leftrightarrow 2O_3$.

Окислювальна і хімічна активність O_3 вища, ніж у O_2 . Як сильний окислювач, озон використовується для очищення питної води.

Сульфур (Сірка).

Стан атомів сульфуру

Розміщення електронів по орбіталям

Ст. окислення

У нормальному стані	$3s^2$	$3p^4$	$3d^0$	+2;
	$\downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \downarrow$		
	$+16 S \dots$			
У збудженому стані	$3s^2$	$3p^3$	$3d^1$	+4
	$\downarrow \uparrow$	$\downarrow \downarrow \downarrow$	\downarrow	
	$+16 S \dots$			
	$3s^1$	$3p^3$	$3d^2$	+6
	\downarrow	$\downarrow \downarrow \downarrow$	$\downarrow \downarrow$	
	$+16 S \dots$			

Фізичні властивості

S – сірка – тверда жовта речовина, нерозчинна у воді. Вона утворює дві кристалічні модифікації, які існують при кімнатній температурі. Це ромбічна

і моноклінна сірка. Інакше їх називають α - і β -формою відповідно. Точка переходу ромбічної сірки в моноклінну лежить при 95°C . Хоч α - і β -форми мають однаковий молекулярний склад S_8 , вони в процесі кристалізації утворюють дещо відмінні кристалічні структури. Це яскравий приклад поліморфізму.

Температура плавлення призматичної сірки дорівнює 119.3°C . Якщо повільно нагрівати сірку, то вона з ромбічної переходить в призматичну і повільно плавиться при температурі 119.3°C . При швидкому нагріванні сірки спостерігається процес розплавлення ромбічної сірки.

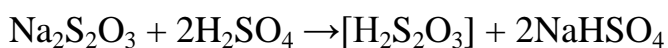
Зміни, що проходять при нагріванні сірки: кільця S_8 ланцюги $\text{S}(\text{S}_6)\text{S}$ довгі ланцюжки (10_5 атомів сірки) переплітаються і рідина стає в'язкою, ланцюжки розриваються і рідина стає рухомою, пара містить молекули S_8 , S_4 , S_2

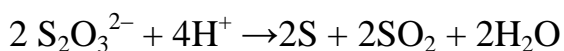
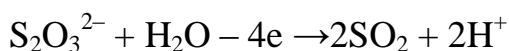
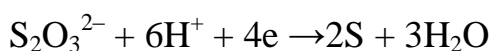
Молекули S_8 при звичайних умовах мають кільцеву структуру. Всередині молекули S_8 атоми сірки зв'язані один з одним зигзагоподібно розміщеними ковалентними одинарними зв'язками. Кільцеві молекули S_8 при підвищеній температурі розриваються перетворюючись в ланцюжки S_8 . Атоми сусідніх ланцюгоподібних молекул S_8 взаємодіють один з одним значно сильніше, ніж атоми сусідніх кільцеподібних молекул S_8 .

Якщо в пароподібній сірці при температурі її кипіння (444.6°C) переважають лінійні молекули S_8 (крім того присутні молекули S_6 , S_4 і дуже мало S_2), то при 600°C переважає форма S_6 , а при 900°C – S_2 . Газоподібна сірка при 2000°C складається виключно із атомів.

При повільному охолодженні сірки протікають всі ті перетворення (в зворотному порядку), які спостерігалися при її нагріванні.

Крім двох вищезгаданих модифікацій сірки відома аморфна сірка, що виділяється, як правило, з розчинів, в яких протікають хімічні перетворення сульфурвмісних сполук. Наприклад, аморфна сірка утворюється при дії на розчин натрій тіосульфату сульфатної кислоти:





Встановлено, що аморфна сірка складається з молекул S_6 і S_8 .

Ромбічна сірка – кристали, що мають вид октаедрів, при кімнатній температурі решта всіх модифікацій переходить в цю, вона найбільш стійка

Моноклінна (призматична) сірка – виходить при повільному охолодженні сірки, темно-жовті голчаті кристали.

Пластична (аморфна)сірка – еластична, схожа на гуму. Складається з нерегулярно розташованих зигзагоподібних ланцюжків.

Оскільки в зовнішньому електронному шарі атоми елементів підгрупи сульфуру мають по 2 неспарених р-електрони, вони здатні взаємодіяти один з одним і утворювати молекули з ковалентним внутрішньомолекулярним зв'язком (O_2 , S_8 , Se_8).

В молекулах S_8 чи Se_8 більше атомів ніж в молекулі кисню. Це можна пояснити дуже малим розміром його атомів і дуже сильним міжелектронним відштовхуванням. Це робить зв'язок $\text{O} - \text{O}$ не стійким, зв'язок $\text{O} = \text{O}$ – дуже стійким і енергетично вигідним.

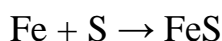
Це пов'язано з сильним р π – р π перекриванням, характерним для елементів-неметалів. Звичайна модифікація твердої сірки у вузлах кристалічної структури містить молекули S_8 , будова яких нагадує правильну геометричну фігуру .

Експериментальне визначення молекулярної маси показує, що молекули сірки завжди складаються з 8 атомів. Відмінність у властивостях алотропічних видозмін обумовлена не числом атомів в молекулі, а неоднаковою структурою і формою кристалів. Це явище називається *поліморфізмом*.

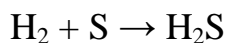
Хімічні властивості

На холоді сірка інертна, але з підвищенням температури її реакційна здатність підвищується

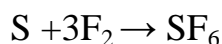
1) з металами сірка проявляє окислювальні властивості – утворює сульфід.



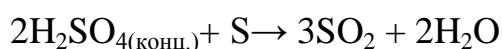
2) с H_2 при н.у. не взаємодіє, реагує при температурі 150-200°C:



3) з сильними окислювачами проявляє відновні властивості.



4) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ не діє на S, але реагує з розплавленою сіркою:



5) $\text{HNO}_{3(\text{роз.})}$ не діє на S, але $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ окисляє сірку



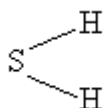
б) диспропорціонування сульфуру:



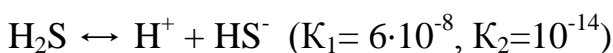
З'єднання Сульфуру із ступенем окислення -2

H_2S – молекула має кутову форму (кут зв'язку 92°), вона полярна ($\mu = 1,02 \text{ Д}$).

Це аналог води. В утворенні зв'язків беруть участь два р-електрона зовнішнього рівня атома сірки.



H_2S – кислота сульфідна, слабка двоосновна кислота, вона диссоціює ступінчасто і в основному по першому ступеню:

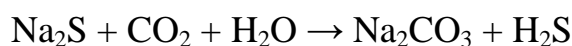


Фізичні властивості – безбарвний газ, із запахом тухлих яєць, добре розчинний у воді. При 20°C і 1 атм в 1 об'ємі води розчиняється 2.58 об'єму H_2S , і утворюється 0.1 М розчин (сірководнева вода). Сірководень поводить себе в розчині, як слабка кислота.

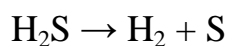


Хімічні властивості:

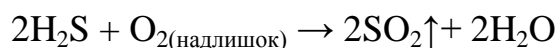
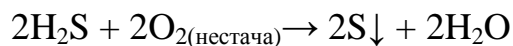
1) це слабка кислота, слабкіше карбонатною, яка витісняє H_2S з сульфідів.



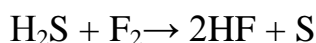
2) При нагріванні розкладається:



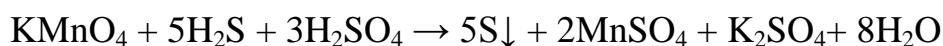
3) Єнергійний відновник, сам окислюється



з галогенами:



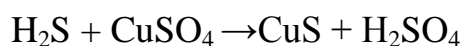
у кислому середовищі



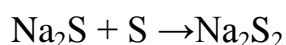
у нейтральному середовищі:



4) H_2S взаємодіє з солями з утворенням сульфідів:



H_2S і його солі взаємодіють з сіркою з утворенням полісульфідів:



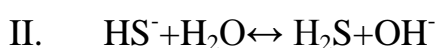
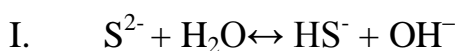
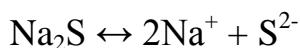
Діючи на полісульфіди металів сильною кислотою-неокисником, можна одержати полісульфани (H_2S_2 , H_2S_3). При зберіганні вони розпадаються на H_2S і сірку.

Солі – кислота утворює 2 ряди солей – кислі(гідрогенсульфіди) і середні(сульфіди).

Властивості солей:

1) гідроліз

Сульфідні лужних металів гідролізуються по аніону, $\text{pH} > 7$



Al_2S_3 , Fe_2S_3 , Cr_2S_3 – гідролізуються одностадійно і необоротно(особливий випадок)



Гідролітичний розклад CaS

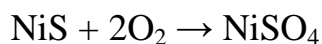
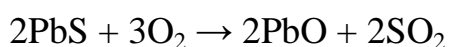


Сульфіди важких металів не гідролізуються, оскільки нерозчинні у воді.

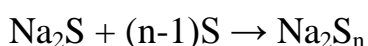
2) Відновні властивості солей



при нагріванні з O_2 :



Концентровані водні розчини лужних металів розчиняють сірку переходячи в персульфіди:



З'єднання Сульфуру із ступенем окислення +4

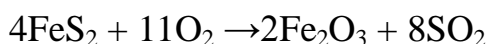
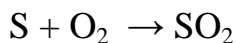
SO_2 – сульфур (IV) оксид, діоксид сульфуру, кислотний оксид, ангідрид сульфітної кислоти. Атом S в змозі sp^2 гібридизації, має трикутну структуру, валентний кут – $119,5^\circ$, кутова будова молекули SO_2 обумовлює її полярність, і незначне екранування сульфуру киснем. Ці фактори, а також наявність в молекулі SO_2 неподіленої пари електронів визначають хімічну активність SO_2 (потрібно відмітити, що молекула SO_2 досить реакційноздатна).



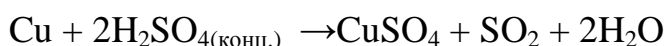
SO_2 – безбарвний газ із запахом спалахуючого сірника, добре розчинний у воді, незважаючи на велику розчинність SO_2 у H_2O , концентровані розчини

сульфітної кислоти отримати неможливо, через її нестійкість. Доказом нестійкості H_2SO_3 є те, що з підвищенням температури розчинність SO_2 в H_2O зменшується.

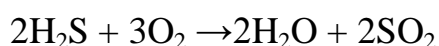
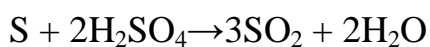
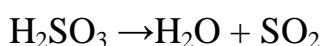
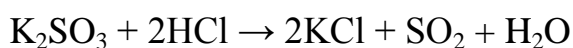
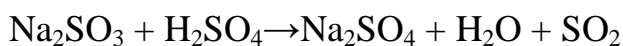
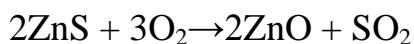
Отримання в промисловості:



У лабораторії:

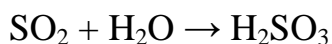


Інші способи добування SO_2 :



Хімічні властивості

1) водні розчини мають кислу реакцію



2) характерна окислювально-відновна подвійність.

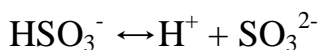
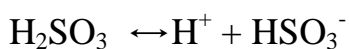


-реакція диспропорціонування:

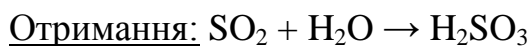
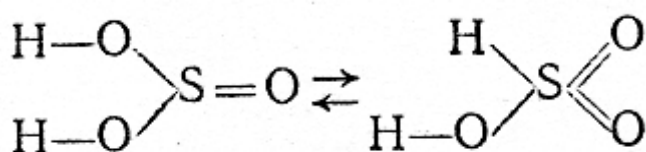


Застосування – знищення цвілі і різних шкідливих грибків.

H₂SO₃ – сульфїтна кислота. Кислота двоосновна, диссоціює ступінчасто. Іонізація другого атома водню відбувається тільки при сильному розбавленні, коли перший атом повністю іонізований:



$$(K_1 = 2 \cdot 10^{-2}, K_2 = 6 \cdot 10^{-11})$$

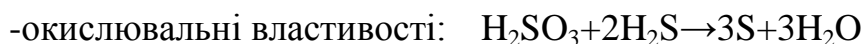


Хімічні властивості

1) Є слабкою кислотою, нестійкою, існує тільки в розбавлених розчинах, розпадається на SO_2 і H_2O :



2) Проміжний ступінь окислення сірки +4 обумовлює окислювально-відновну подвійність сульфїтної кислоти, яка в окислювально-відновних реакціях повністю дублює властивості SO_2

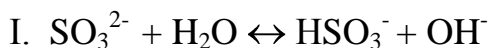
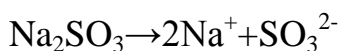


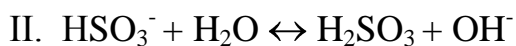
Сама кислота практичного застосування не має.

Солі – утворюються два ряди солей: кислі (гідрогенсульфїти) і середні(сульфїти).

1) Гідроліз:

- сульфїти лужних металів гідролізуються по аніону, $\text{pH} > 7$

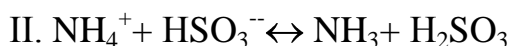
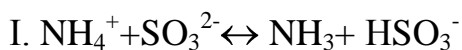




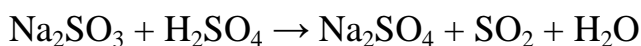
- $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_3$ –одностадійно, незворотно (особливий випадок гідролізу)



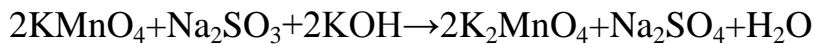
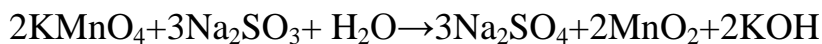
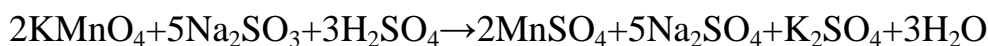
- сульфит амонію – по катіону і аніону.



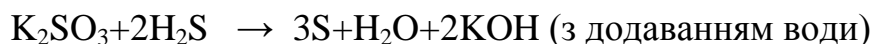
2) Оскільки H_2SO_3 – слабка кислота, то під дією сильних кислот на кислі і середні солі виділяється $\text{SO}_2\uparrow$



3) Виявляє відновні властивості з KMnO_4 (кисле, нейтральне, лужне середовище), з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кисле середовище)



4) У присутності сильних відновників сульфіти проявляють окислювальні властивості:



5) При сильному нагріванні (600°C) сульфіти лужних металів розкладаються (диспропорціонують):



Na_2SO_3 і NaHSO_3 застосовують в кіно- і фотопромисловості, як складові частини проявника.

З'єднання Сульфуру з ступенем окислення +6

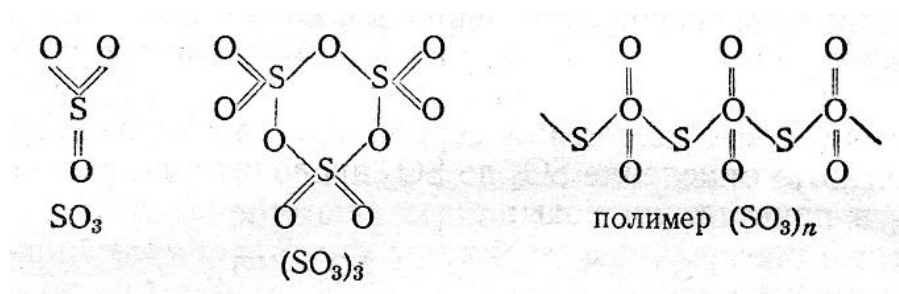
SO_3 – сульфур (VI) оксид, триоксид сірки, ангідрид сульфатної кислоти, має декілька кристалічних модифікацій.

$\alpha\text{-SO}_3$ – голчаті, азбестоподібні кристали.

β -SO₃ утворюється, коли на α -SO₃ попадає волога. Можливо, це нескінченні спіралі зв'язаних один з одним тетраєдрів SO₄

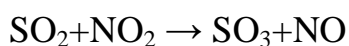
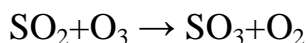
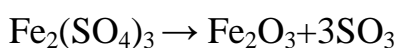
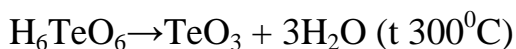
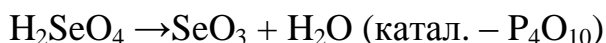
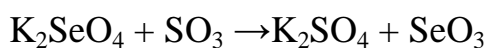
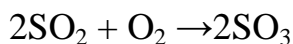
γ -SO₃ утворюється при конденсації парів мономерного SO₃, що побудовані з тримерів SO₃:

В газовій фазі має будову плоского трикутника ($< 120^\circ$). Молекула SO₃ може полімеризуватися з утворенням кільцеподібних або відкритих зигзагоподібних ланцюгів. Дуже добре розчинна у H₂O і H₂SO₄. Це летюча безбарвна рідина, що має задушливий запах.

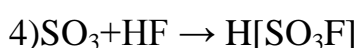
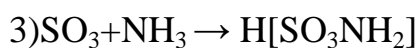
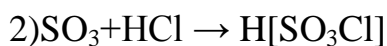
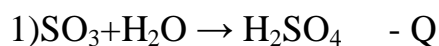


Розчин SO₃ в безводній сульфатній кислоті називається олеумом. Олеуми містять від 30 до 70% SO₃.

Отримання:

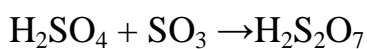


Хімічні властивості:



5) у ОВР – окислювач

б) При взаємодії SO_3 з сульфатною кислотою утворюється піросульфатна кислота:



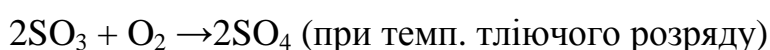
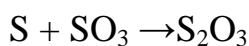
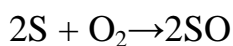
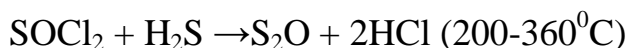
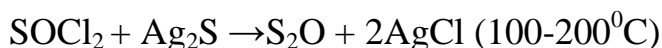
Піросульфати – солі піросульфатної кислоти – одержують піролізом гідросульфатів або дисульфатів:



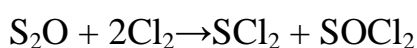
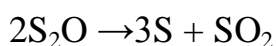
Властивості оксидів сульфуру різних ступенях окиснення

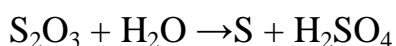
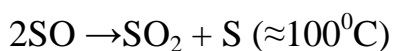
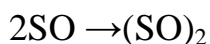
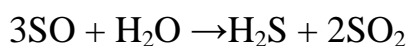
Формула	Ступінь окиснення	Властивості
S_2O	+1	Газ
SO	+2	Безколірний газ, стійкий до високих температур, але при низьких температурах розкладається: $3\text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S}_2\text{O}$
S_2O_3	+3	Тверда, зеленувата речовина, $\rho=1.663 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
SO_2	+4	Безколірний газ
SO_3	+6	Безколірна тверда речовина
S_2O_7	+6	Масляниста речовина; легко розкладається, $T_{\text{пл}} = 273\text{К}$
SO_4	+6	Тверда біла речовина; дуже сильний окисник

Добування оксидів сульфуру



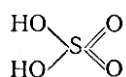
Хімічні властивості оксидів сульфуру





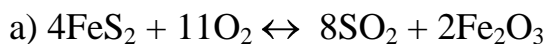
Застосування: 1) отримання олеуму
2) отримання органічних сульфоз'єднань
3) H_2SO_4 використовують для підсушування газів.

H_2SO_4 – сульфатна кислота. Важка безбарвна масляниста рідина. Укряй гігроскопічна. Поглинає вологу з виділенням великої кількості теплоти, тому не можна воду підливати до концентрованої кислоти. Для розбавлення треба кислоту підливати невеликими кількостями до води.

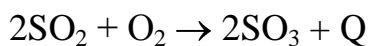


Отримання в промисловості:

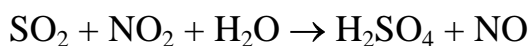
1) контактним способом (сировина – пірит)



б) окислення SO_2 в SO_3 при зіткненні газу з твердим катіоном (контакт):



2) нитрозним способом у присутності NO_2 і H_2O :



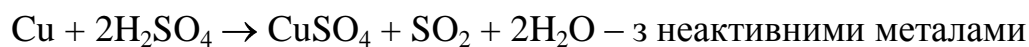
Хімічні властивості

Концентрована H_2SO_4 :

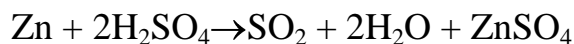
1) Є енергійним окислювачем, взаємодіє з простими і складними речовинами.

2) При нагріванні окисляє більшість металів, у тому числі і Cu, Ag, Hg.

- залежно від активності металів продукти відновлення можуть бути: H₂S, S, SO₂



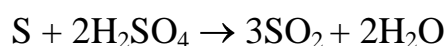
- з активними металами утворює різні продукти:



- на холододу H₂SO₄(конц.) (*w*>93%) не взаємодіє з такими активними металами: Al, Fe, Cr, Mn, що пояснюється пасивацією металу – на його поверхні з'являється оксидна плівка, яка розчинна при нагріванні.

- H₂SO₄(конц.) навіть при температурі не взаємодіє з Au, Pt, Ru, Rh, Os, Ir.

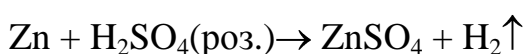
3) H₂SO₄(конц.) при кип'ятінні окисляє неметали: C, S.



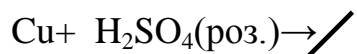
Розчин H₂SO₄:

H₂SO₄(роз.) також є окислювачем, але на відміну від H₂SO₄(конц.), де роль окислювача грає SO₄²⁻ іон, тут окислювачем є протон H⁺

1)- активні метали витісняють H₂ з H₂SO₄(роз.):

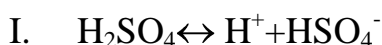


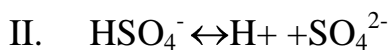
- не реагує з металами, що стоять у ряді активності правіше H₂ (Sb-Au):



- Ba, Ca, Pb відносяться до активних металів, що стоять лівіше H₂, але з H₂SO₄(роз.) (*w*<80%) не взаємодіють, оскільки на поверхні утворюються нерозчинні солі (PbSO₄, CaSO₄, BaSO₄)

2) H₂SO₄(разб.) у воді дисоціює. Дисоціація відбувається ступінчасто, оскільки кислота двоосновна:





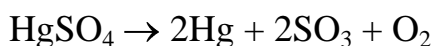
Солі:

Утворює 2 ряди солей: середні(сульфати) і кислі(гідрогенсульфаты).

1) більшість солей розчинні у воді. Практично нерозчинні: BaSO_4 , SrSO_4 і PbSO_4

2) при температурі: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , BaSO_4 – не розкладаються (навіть при 1000°C)

3) сульфати Me^{+3} , а також благородних і напівблагородних металів легко розпадаються на оксид і SO_3 :

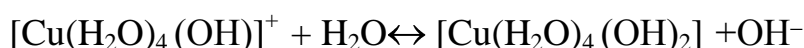
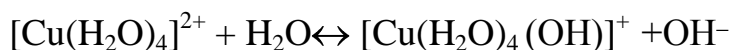


4) гідроліз:

- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – по катіону, $\text{pH} < 7$

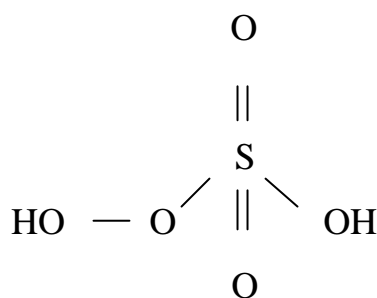
- гідроліз сульфатів, утворених лугами не йде, $\text{pH}=7$

- сульфати амфотерних металів – по катіону:

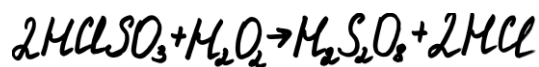
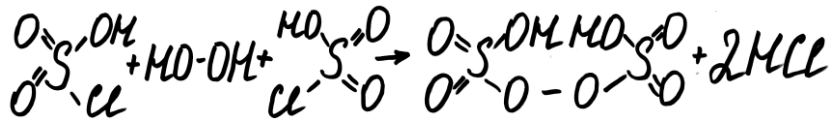
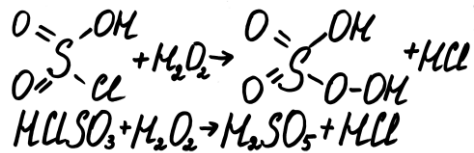


Інші S-вмісні кислоти

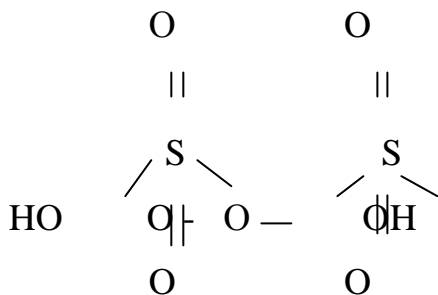
H_2SO_5 – пероксосульфатна (пероксомоносерна) кислота (кислота Каро), як і надсірчана $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ є похідною H_2O_2 . У чистому вигляді отримують з хлоросульфонової кислоти і H_2O_2



пероксомоносульфатна кислота H_2SO_5

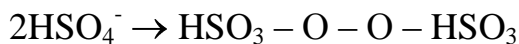


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксидисульфатна, пероксидисірчана, надсірчана кислота, є похідною H_2O_2

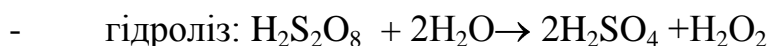
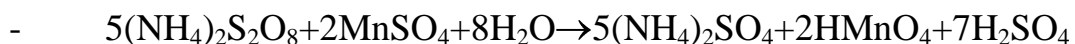


пероксодисульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Отримання: у промисловості електролізом 50% H_2SO_4 або гидросульфатів:

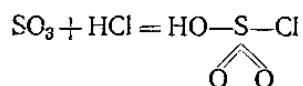


Кристалічна речовина, її солі – пероксидисульфати – сильні окислювачі

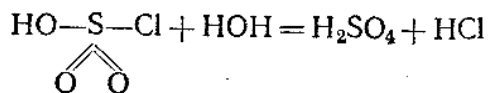


HClSO_3 - хлорсульфонова, хлорсульфанатна кислота. Безбарвна, сильно димляча на повітрі рідина, з різким запахом.

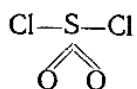
Отримання:



- неповний хлорангідрид H_2SO_4 , гідролізується

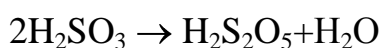
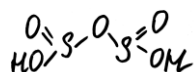


SO_2Cl_2 – хлористий сульфурил, повний хлорангідрид H_2SO_4 .



Як похідні димірних сульфат- і сульфит- комплексів можна розглядати пірокислоти і їх солі.

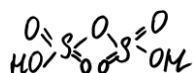
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – піросульфитна, піросірчана або дисульфитна кислота:



Сульфіти лужних металів при зберіганні повільно перетворюються на піросульфіти, а при нагріванні швидше:

$2\text{KHSO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, реакція оборотна при розбавленні розчинів. Іон піросульфит відповідає $(\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_3)^{2-}$ структурі.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – піросульфатна, піросірчана, дісірчкова кислота.



$2\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – формальний процес отримання, але отримують розчиненням 1 міль SO_3 в 1 міль H_2SO_4 :



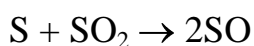
При нагріванні гидросульфатів вище за температуру їх плавлення утворюються піросульфати:



У розчині не існують іони $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, як це спостерігається для іона $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ (піросульфіту).

H_2SO_2 – сульфоксилатна, сульфоксилова кислота, у вільному вигляді не виділена

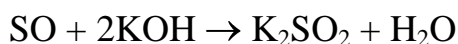
При дії «тихого» електричного розряду в суміші сірчастого газу і паров сірки виходить:



SO – оксид сіри (II) – безбарвний газ. При температурі -12°C перетворюється на рідину

- ангідрид H_2SO_2

- під дією лугу утворює солі (сульфоксилати):

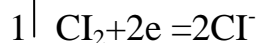
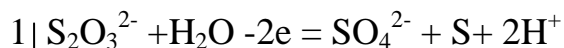
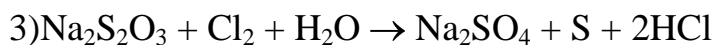
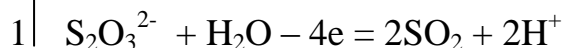
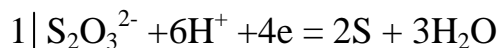
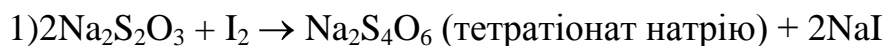


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – дитионитна, сірчановатиста, гидросерниста кислота: змішаний продукт обезводнення сульфоксилової і сірчистої кислот: $\text{H}_2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

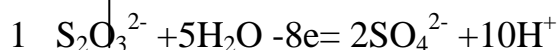
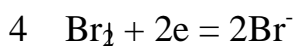
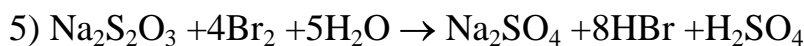
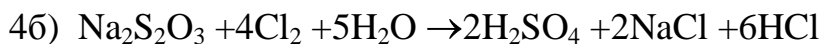
Є похідним S із ступенями окислення +2 і +4. Сама кислота у вільному стані не відома. Її сіль: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – гіпосульфит натрію (дітiонiт натрію) – сильний відновник.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тіосульфатна, тіосірчана кислота. У вільному стані невідома, оскільки нестійка. Розглядається, як похідне H_2SO_4 , де один з атомів O заміще-

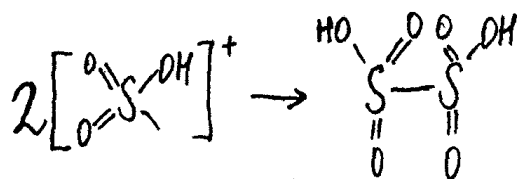
ний атомом S. Її солі - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тіосульфати, відносно стійкі, сильні відновники.



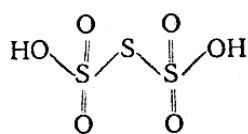
4а) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + 8\text{HCl}$ (реакція використовується для видалення надлишку хлору на тканинах після вибілювання – антихлор)



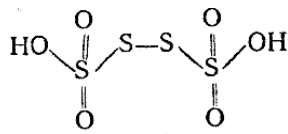
Політіонатні кислоти – кислоти, утворені залишками сірчаної кислоти, – сульфогрупами SO_3H^+ , зв'язаними безпосередньо або за допомогою ланцюжка з атомів сірки. Загальна формула: $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$, де $x = 2-6$



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ дітіонатна кислота



тритиононая кислота
 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_8$



тетратиононая кислота
 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{10}$

Політіонові кислоти нестійкі, солі – політіонати – стійкі..

Деякі схеми реакцій в які вступають елементи підгрупи сульфуру та їх сполуки

- ◆ $10S + 12AgJ + 16NH_3 \rightarrow S_4N_4 + 6Ag_2S \downarrow + 12NH_4J$
- ◆ $8S + 6SO_3 + H_2SO_4(\text{безвод.}) \rightarrow (S_8^{2+})(HS_3O_{10})_2 + SO_2 \uparrow$ (на холоді)
- ◆ $(n-1)S + Na_2S \rightarrow Na_2(Sn)$ (t= ткип.)
- ◆ $3S + 2SCl_2O_2 \rightarrow SCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2$ (кат. Al_2O_3)
- ◆ $S + 2Cl_2 + 4NaF \rightarrow SF_4 + 4NaCl$
- ◆ $4S + 6NaOH(\text{конц}) \rightarrow Na_2SO_3S + 2Na_2S + 3H_2O$ (t= ткип, доміш.

Na_2SO_3)

- ◆ $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$
- ◆ $H_2S + Sn \rightarrow SnS + H_2$ (t=400-450⁰C)
- ◆ $H_2S + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2S \downarrow + 2HNO_3$
- ◆ $H_2S + MCl_2 \rightarrow MS + 2HCl$ (M=Pb, Cu, Cd, Hg)
- ◆ $3H_2S + 2KMnO_4 \rightarrow 2MnO_2 + 3S + 2H_2O + 2KOH$
- ◆ $3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3S + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$
- ◆ $2H_2S + SnCl_2 \rightarrow H_2Sn^{+2} + 2HCl$
- ◆ $H_2S + M(C_2H_5O) \rightarrow MHS + C_2H_5OH$ (M=Li, Na, K в $(C_2H_5)_2O$)
- ◆ $H_2Sn + 2HNO_3 \rightarrow nS + 2NO_2 + 2H_2O$
- ◆ $2H_2Sn + SnCl_2 \rightarrow 2H_2S_{3n} + 2HCl$
- ◆ $SO_2 + Br_2 + PCl_3 \rightarrow PClO_3 + SBr_2O$ (t=0⁰C)
- ◆ $5SO_2 + 2H_2O + 2KMnO_4 \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$ (у роз. H_2SO_4)
- ◆ $4Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + 3Na_2SO_4$ (t=600-700⁰C)
- ◆ $Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2 \uparrow + H_2O$
- ◆ $Na_2SO_3 + 2NaOH + Hal_2 \rightarrow Na_2SO_4 + 2NaHal + H_2O$ (Hal = Cl, Br, J)
- ◆ $Na_2SO_3 + 2KOH + 2KMnO_4 \rightarrow 2K_2MnO_4 + H_2O$
- ◆ $NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O$
- ◆ $3K_2SO_3 + 4H_2SO_4(\text{роз}) + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$

- ◆ $\text{KHSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- ◆ $4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \rightarrow 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} \text{ (}t=120-170^\circ\text{C)}$
- ◆ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{конц, гаряча}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- ◆ $16(\text{NH}_4)\text{HSO}_3 \rightarrow 6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3 + 7\text{SO}_2 + 3\text{S} + 10\text{H}_2\text{O} \text{ (}t=1500)$
- ◆ $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- ◆ $2\text{KSO}_2\text{F} + \text{Hal}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}_2\uparrow + 2\text{KHal} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HHal} \text{ (Hal =Cl, Br)}$
- ◆ $2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{HSO}_3\text{F} + \text{CaSO}_4 \text{ (кімн. }t, \text{ в олеумі)}$
- ◆ $3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) + 2\text{KBr} \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KHSO}_4 \text{ (}t=40-60^\circ\text{C)}$
- ◆ $5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) + 8\text{KJ} \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ (}t= \text{т кип, доміш. S, SO}_2)$
- ◆ $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow 2(\text{NO}^+)\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ◆ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{HSO}_3\text{Cl} + \text{PCl}_3\text{O} + \text{HCl}$
- ◆ $2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) + \text{C}(\text{графіт}) \rightarrow 2\text{SO}_2\uparrow + \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{Ag} + 2\text{NaNO}_3$
- ◆ $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \rightarrow 3\text{NaHSO}_3 + \text{S} + \text{NaCl}$

На практиці використовують сполуки сірки у ступенях окиснення –2, +6 та ін.

Визначення сульфатної кислоти та сульфат-іону SO_4^{2-} :

$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{BaSO}_4$. – білий кристалічний осад , нерозчинний у кислотах;

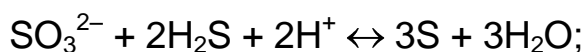
$\text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{PbSO}_4$. – білий кристалічний осад , розчинний у кислотах;
 $\text{PbSO}_4 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PbCl}_4] + \text{H}_2\text{SO}_4$

Визначення сульфитної кислоти та сульфит-іонів SO_3^{2-} :

$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_3$

$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

$\text{SO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{BaSO}_3$ – білий осад;



фуксин знебарвлюється нейтральними розчинами сульфітів;



Література

1. Горбовий П.М., Столяр О.Б., Барановський В.С. Хімія окисно-відновних процесів.- Тернопіль: Астон, 1998. – 127с.
2. Горбовий П.М., Загречук Г.Я., Фальфушинська Г.І. Основи хімії елементів. – Тернопіль: В-во Карп'юка, 2001. - 276с.
3. Григор'єва В.В. та ін. Загальна хімія. – К.: Вища школа., 1991.-431 с.
4. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Перун., 1998.-480 с.
5. Каличак Я.М. та ін. Хімія. Задачі, вправи, тести. – Львів: Видавничий центр Львівського держ. ун-ту ім. І. Франка, 1999. – 168с.
6. Аноганикум / Под ред. Л. Кольдица. – М.: Мир,1984. – Т. 1 – 2.
7. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998.
8. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов.- М.: Высшая школа,1975.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир,1979.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973. – Т. 1-2.
11. Неорганическая химия. Методические указания по организации самостоятельной работы студентов / Под ред. В. И. Цирельникова.- М.: МПГУ, 1987.
12. Николаев Л.А. Современная химия. – М.: Просвещение, 1979.

13. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994.
14. Спицин В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. – М.: Изд – во МГУ, 1991, 1994. – Т. 1-2.
15. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1997.
16. Конспект лекцій.