

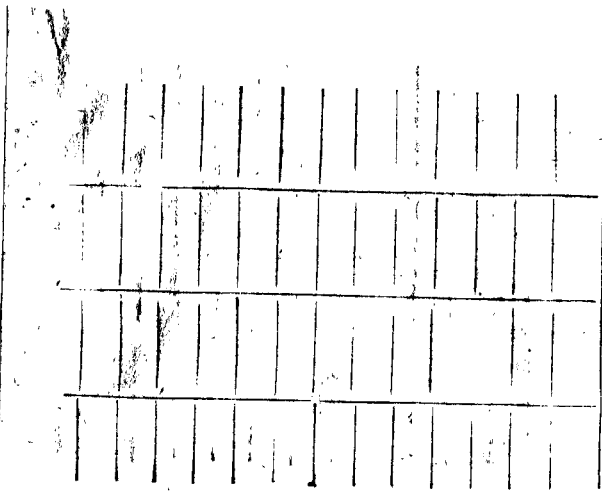
О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер,
В. М. Ледовських, С. В. Іванов

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

У двох частинах

Частина II

*Допущено Міністерством освіти України
як підручник для студентів
вищих навчальних закладів*



КИЇВ
«Педагогічна преса»
2000

ББК 24.1я73
З-14

Допущено Міністерством освіти України
(лист від 03.06.99 № 212)

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. Б. М. Ємельянов (Київський технічний університет будівництва і архітектури);

д-р хім. наук, проф. В. О. Калібабчук (Київський національний медичний університет ім. О. О. Богомольця)

З-14 **Загальна та неорганічна хімія:** Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських, С. В. Іванов. — К.: Пед. преса, 2000. — 784 с.: іл.
ISBN 966-7320-13-8.

Ця книжка є другою частиною підручника із загальної та неорганічної хімії.

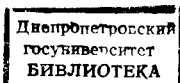
У ній дано класифікацію неорганічних сполук, загальну характеристику та описано властивості *s*-, *p*-, *d*- та *f*-елементів за групами періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Приділено увагу проблемам забруднення довкілля неорганічними речовинами.

Для студентів вищих навчальних закладів.

ББК 24.1я73

ISBN 955-7320-13-8

© О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер,
В. М. Ледовських, С. В. Іванов, 2000
© В. П. Литвиненко. Художник обкладинки, 2000



1678450

ЗМІСТ

Від авторів	6
Розділ 1. Класифікація неорганічних сполук	8
1.1. Оксиди	9
1.2. Основи	20
1.3. Кислоти	22
1.4. Амфотерні гідроксиди	26
1.5. Солі	29
1.6. Зв'язок між класами неорганічних сполук	32
Розділ 2. Поширення елементів у природі та їх значення для хімічної промисловості	34
Розділ 3. Водень	39
Розділ 4. Кисень	63
Розділ 5. s-Елементи періодичної системи	86
5.1. s-Елементи I групи	87
§ 1. Лужні метали	87
5.2. s-Елементи II групи	111
§ 2. Загальна характеристика s-елементів II групи	111
§ 3. Берилій, магній	112
§ 4. Кальцій, стронцій, барій, радій	126
Розділ 6. p-Елементи періодичної системи	149
6.1. p-Елементи III групи	149
§ 1. Загальна характеристика p-елементів III групи	149
§ 2. Бор	150
§ 3. Алюміній	173
§ 4. Галій, індій, талій	193
6.2. p-Елементи IV групи	210
§ 5. Загальна характеристика p-елементів IV групи	210
§ 6. Вуглець	211
§ 7. Силіцій	238
§ 8. Германій, олово, свинець	256
6.3. p-Елементи V групи	277
§ 9. Загальна характеристика p-елементів V групи	277
§ 10. Азот	279
§ 11. Фосфор	325

§ 12. Арсен, стибій, бісмут	352
6.4. p-Елементи VI групи	380
§ 13. Загальна характеристика p-елементів VI групи	380
§ 14. Сірка	382
§ 15. Селен, телур, полоній	422
6.5. p-Елементи VII групи	439
§ 16. Загальна характеристика p-елементів VII групи	439
§ 17. Фтор	442
§ 18. Хлор	461
§ 19. Бром, йод, астат	495
6.6. p-Елементи VIII групи	515
§ 20. Загальна характеристика p-елементів VIII групи. Благородні гази	515
Розділ 7. d-Елементи періодичної системи	528
7.1. d-Елементи III групи	532
Загальна характеристика d-елементів III групи	532
7.2. d-Елементи IV групи	540
Загальна характеристика d-елементів IV групи	540
7.3. d-Елементи V групи	557
Загальна характеристика d-елементів V групи	557
7.4. d-Елементи VI групи	575
Загальна характеристика d-елементів VI групи	575
7.5. d-Елементи VII групи	610
Загальна характеристика d-елементів VII групи	610
7.6. d-Елементи VIII групи	635
Загальна характеристика d-елементів VIII групи	635
Сімейство заліза	636
Сімейство платинових металів	670
7.7. d-Елементи I групи	686
Загальна характеристика d-елементів I групи	686
7.8. d-Елементи II групи	708
Загальна характеристика d-елементів II групи	708
Розділ 8. f-Елементи періодичної системи	722
8.1. Сімейство лантаноїдів	722
8.2. Сімейство актиноїдів	733
Розділ 9. Неорганічна хімія і проблеми довкілля	743
9.1. Забруднення довкілля	743
Природні та штучні причини забруднення довкілля	744
9.2. Вода	746
§ 1. Вода як природний ресурс	746
§ 2. Забрудники води і контроль за ними	747
§ 3. Забруднення води сполуками металів	749
9.3. Атмосфера	752
§ 4. Будова і склад атмосфери	752
§ 5. Процеси у верхніх шарах атмосфери	753
§ 6. Процеси іонізації та реакції атмосферних іонів	756
§ 7. Озон в атмосфері та його значення	758
§ 8. Хімічні процеси у тропосфері	761

§ 9. Забруднення атмосфери сполуками сірки	761
§ 10. Забруднення атмосфери оксидами азоту. Фотохімічний смог	763
§ 11. Забруднення атмосфери оксидом вуглецю(II)	764
§ 12. Забруднення атмосфери водяною парою та оксидом вуглецю(IV)	766
§ 13. Оксид вуглецю(IV) і вода	769
Список рекомендованої літератури	771
Іменний покажчик	772
Предметний покажчик	774

ВІД АВТОРІВ

Багато українських вчених ще до 1991 р. працювали над створенням української хімічної термінології та номенклатури, зокрема у цьому процесі брали участь учені Національного університету ім. Тараса Шевченка під керівництвом професора А. М. Голуба (1918–1977).

Хімічна номенклатура — це сукупність правил присвоєння назв хімічним сполукам певної структури, опанувавши якими, можна однозначно написати формулу речовини за її назвою і, навпаки, знаючи формулу речовини, дати їй назву.

До 1991 р. українська хімічна термінологія та номенклатура були максимально наближені до російської. Зокрема, назви всіх елементів, крім елемента №6 (вуглецю С) збігалися з назвами простих речовин, а в назвах сполук використовували корені як російських (українських), так і латинських назв елементів. Останні майже завжди використовували, коли елемент входив до складу аніона або негативно зарядженої частинки сполуки. Наприклад: NO — оксид азоту(II), але Mg₃N₂ — нітрид магнію, Mg(NO₃)₂ — нітрат магнію; FeCl₃ — хлорид заліза(III), але K₂FeO₄ — ферат калію.

У 1994 р. було опубліковано державний стандарт України ДСТУ-2439 — 94 «Елементи хімічні та речовини прості», у роботі якого брали участь учені Національного університету ім. Тараса Шевченка.

Згідно із цим стандартом для 19 елементів, традиційні назви яких відрізнялися від латинських, затверджено нові назви, що відповідають їхнім латинським назвам.

Для простих речовин згідно з ДСТУ-2439 — 94 допускаються як латинізовані, так і традиційні назви, наприклад α-Sn, α-станум, α-олово, сірий станум.

Система хімічних назв, запропонована у ДСТУ-2439 — 94, безсумнівно, має багато позитивних рис і переваг. Однак ця робота ще не завершена і далека від досконалості. Тому поки що запропонована нова номенклатура не стала загально-визнаною.

Грунтуючись на вищесказаному, автори пропонованого підручника вважають за доцільніше в період становлення, вдосконалення і доопрацювання нової української хімічної номенклатури з метою уникнення плутанини користуватися традиційними назвами хімічних елементів. Змінено лише такі не зовсім вдалі і не характерні для української лексики терміни, як «миш'як», «сурма», «кремній», «вісмут», «марганець», на міжнародні латинізовані відповідники «арсен», «стибій», «силіцій», «бісмут», «манган».

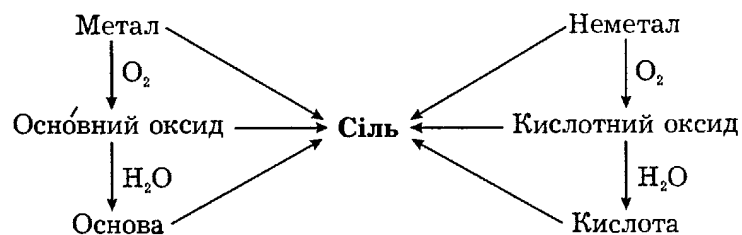
Для довідки на форзаці підручника вміщено періодичну систему Д. І. Менделєєва, в якій одночасно наведено як назви хімічних елементів, так і назви простих речовин.

Автори

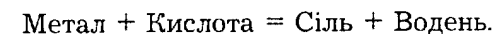
Розділ 1 КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Нині відомо понад сто хімічних елементів і величезна кількість неорганічних сполук цих елементів, тому робилось багато спроб їх класифікації, які б дали змогу об'єднати у класи та групи споріднені за складом і фізико-хімічними властивостями прості й складні речовини. Хоча надзвичайна різноманітність неорганічних речовин унеможливило створення єдиної всеосяжної системи класифікації, такі спроби відіграли важливу роль у розвитку хімічної науки.

Перша наукова класифікація хімічних сполук була запропонована ще наприкінці XVIII ст. видатним французьким хіміком А. Л. Лавуазьє (1743–1794). Її можна подати такою схемою:



Отже, вже у XVIII ст. елементи почали ділити на метали і неметали. Метали мають характерний металічний блиск, пластичні, тепло- та електропровідні, чим відрізняються від неметалів. Проте основним критерієм поділу елементів на класи чи групи є хімічна природа послідовної взаємодії їх з киснем та водою. З цієї причини згадана вище класифікація дістала назву «кисневої». Вона охоплює чотири найважливіші класи складних неорганічних сполук: оксиди, основи, кислоти та солі. Речовини лівої частини схеми здатні реагувати з речовинами правої з утворенням солей. Так, оснóвні оксиди та відповідні їм гідроксиди реагують з кислотними оксидами або кислотами з утворенням продуктів нейтралізації – солей. Солі можуть утворюватись і з простих речовин, наприклад:



Якщо сіль взаємодіє з однією з речовин, позначених на схемі, то може відбуватися реакція обміну або заміщення з утворенням нової солі й речовини, яка належить до того самого класу, що й речовина, яка вступила в реакцію.

Наведена класифікація пояснила взаємовідношення між різними класами речовин і тим самим визначила шляхи їх взаємних перетворень. Водночас вона має і деякі істотні недоліки, зумовлені насамперед уявленнями про кислоти як тільки про кисневмісні сполуки, що можуть утворюватися лише внаслідок взаємодії оксиду неметалу з водою. Тобто у цій схемі немає місця для безкисневих кислот, тому тривалий час невизначеною залишалася хімічна природа хлору, який не визнавали самостійним елементом, а вважали кислотним оксидом гіпотетичного елемента «мурію». Це сталося тому, що, ґрунтуючись на висновках згаданої схеми класифікації, неможливо було пояснити кислотні властивості соляної кислоти.

Ця схема не повністю відбивала всю різноманітність реакцій металів і неметалів з киснем і водою. Вона відбивала насамперед граничні випадки такої взаємодії і потребувала додаткових пояснень та уявлень про сполуки з проміжними властивостями — амфотерні оксиди і гідроксиди, які залежно від умов виявляють оснóвні або кислотні властивості.

Наведена схема тісно пов'язана з теорією кислот та основ С. А. Арреніуса (1859–1927), згідно з якою загальні властивості кислот пояснюють утворенням у їхніх розчинах іонів H^+ , а загальні властивості основ — утворенням іонів OH^- . Саме тому до цієї схеми слід включити також безкисневі кислоти, які за своїми властивостями аналогічні кисневмісним, але добувають їх не з кислотних оксидів. Слід також урахувати, що кислотними можуть бути й оксиди, утворені металами, тощо.

Незважаючи на те, що нині розроблено більш досконалі кислотно-оснóвні теорії, ніж теорія С. А. Арреніуса, а наведена вище схема охоплює далеко не всі неорганічні сполуки, її погляди на кислотно-оснóвні властивості і класи сполук ще й досі актуальні для неорганічної хімії.

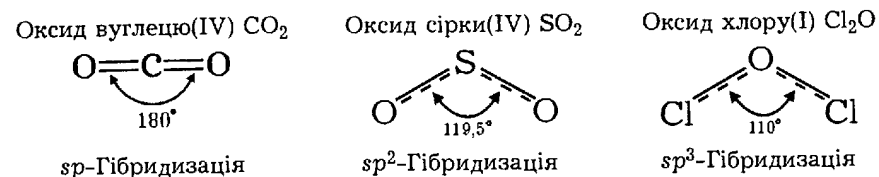
1.1. ОКСИДИ

Оксиди — це складні речовини, що складаються з атомів двох елементів, одним з яких є кисень зі ступенем окиснення -2 .

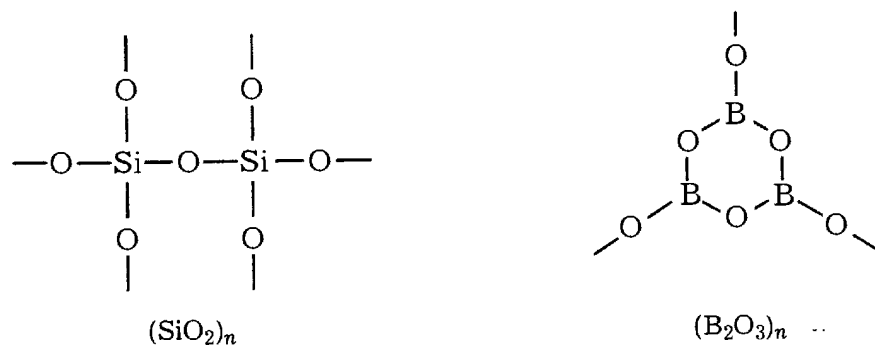
Відомі оксиди всіх хімічних елементів за винятком He, Ne, Ar та F. Якщо елемент утворює кілька оксидів, то в їхніх назвах зазначають ступінь окиснення цього елемента, наприклад:

FeO — оксид заліза(II), Fe₂O₃ — оксид заліза(III). В оксидах відсутній безпосередній зв'язок атомів кисню між собою і кожний з них має ступінь окиснення тільки -2. Є також бінарні кисневмісні сполуки (Na₂O₂, BaO₂ тощо), які не належать до оксидів. У молекулах таких сполук атоми кисню сполучаються між собою з утворенням пероксидного угруповання -O-O-, в якому кисень має ступінь окиснення -1. Такі сполуки називають *пероксидами*. Пероксиди належать до солей слабкої кислоти — пероксиду водню.

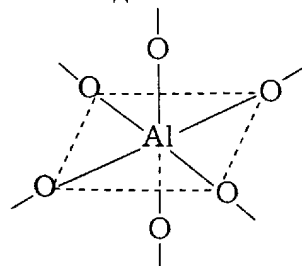
Для зображення будови оксидів використовують графічні, або структурні, формули, наприклад:



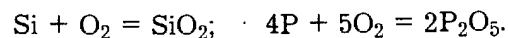
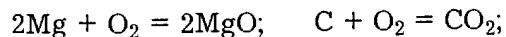
Багато оксидів за звичайних умов є полімерними сполуками:



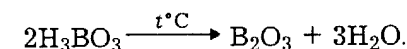
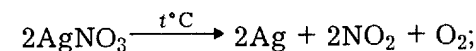
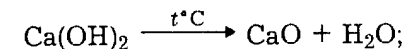
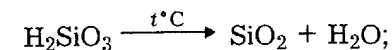
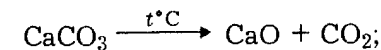
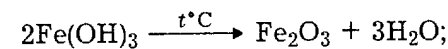
або утворюють координаційні кристалічні ґратки. Так, полімерний оксид алюмінію складається з октаедричних фрагментів.



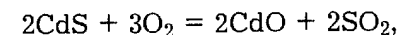
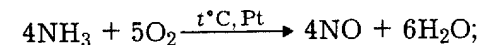
Відомо, що кисень безпосередньо окиснює більшість елементів за винятком благородних газів, благородних металів (Au, Pt) та галогенів, тому оксиди можна одержати взаємодією простих речовин з киснем, наприклад:



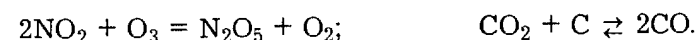
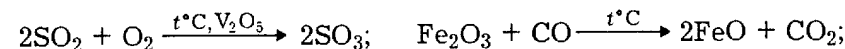
Часто оксиди добувають непрямим шляхом. Ці способи надзвичайно різноманітні. Так, багато оксидів можна одержати за реакціями термічного розкладу складних речовин (гідроксидів, солей, кислот), наприклад:



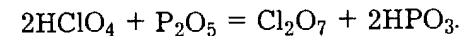
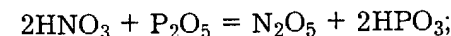
Оксиди можуть утворюватися під час окиснення киснем складних речовин, наприклад:



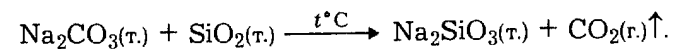
або внаслідок окиснення чи відновлення інших оксидів:



Малостійкі оксиди зазвичай добувають зневодненням їхніх гідратів за допомогою водовіднімаючих реагентів, наприклад:

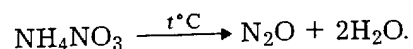


Леткі оксиди можна добути із солей внаслідок заміщення їх на нелеткі оксиди за підвищених температур, наприклад:



Є багато методів отримання оксидів, які ґрунтуються на специфічних реакціях, наприклад:





Оксиди, які внаслідок взаємодії з кислотами, основами або між собою утворюють солі, називають **солетворними**. Оксиди, які за цих умов солей не утворюють, належать до **несолетворних** (N_2O , NO , CO , SiO). Солетворні оксиди поділяють на **основні**, **кислотні** та **амфотерні**. Оксиди металів можуть бути основними, кислотними або амфотерними, а неметалів — лише кислотними.

Оснóвні оксиди. До оснóвних належать оксиди, яким відповідають гідроксиди, що є основами. Оснóвні оксиди утворюють метали з низькими ступенями окиснення: +1, +2, +3, наприклад: Na_2O , Tl_2O , CaO , MnO , FeO , NiO , La_2O_3 тощо. Зв'язки між атомами в таких сполуках є переважно іонними, що зумовлює міцність їхніх кристалічних ґраток, твердість та тугоплавкість. Іонний характер зв'язку атомів металів і кисню пояснюють малою електронегативністю, низьким іонним потенціалом перших, і як наслідок, слабким поляризаційним впливом відносно великих катіонів металів на електронну систему атомів кисню.

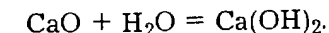
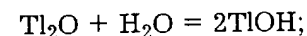
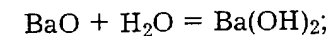
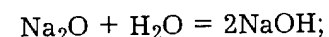
Іонний потенціал. Поляризаційний вплив катіонів на аніони залежить від їхньої електронної будови, величини заряду та іонного радіуса. Він тим сильніший, чим більший заряд катіона і менший його радіус. За цих умов напруженість електричного поля катіона досягає значних величин, що приводить до сильного зміщення електронної густини аніона в бік електронної оболонки катіона. Внаслідок цього розділення зарядів катіона та аніона, а також іонність зв'язку зменшуються, а його ковалентність зростає. Для великих катіонів з малими зарядами, навпаки, їх поляризаційний вплив малий, а іонність зв'язку висока.

Для одночасного відображення впливу величини заряду та розміру катіона на його поляризаційну здатність запропоновано поняття іонного потенціалу $z_{\text{Me}^{n+}}/r_{\text{Me}^{n+}}$, який визначають як відношення заряду катіона $z_{\text{Me}^{n+}}$ до його радіуса $r_{\text{Me}^{n+}}$. Природно, що в разі малих іонних потенціалів (малий заряд та великий радіус) катіони чинять слабкий поляризаційний вплив на сусідні атоми, а в разі великих — сильний (табл. 1.1).

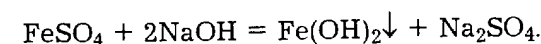
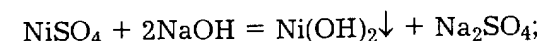
Таблиця 1.1. Іонні потенціали деяких катіонів металів

Катіон Me^{n+}	Іонний потенціал, $(z_{\text{Me}^{n+}}/r_{\text{Me}^{n+}}) \cdot 10^3, \text{пм}^{-1}$	Катіон Me^{n+}	Іонний потенціал, $(z_{\text{Me}^{n+}}/r_{\text{Me}^{n+}}) \cdot 10^3, \text{пм}^{-1}$
Al^{3+}	51	Ba^{2+}	14
Sc^{3+}	35	Ra^{2+}	13
Mg^{2+}	25	Na^{+}	10
La^{3+}	24	K^{+}	8
Ca^{2+}	19	Rb^{+}	7
Sr^{2+}	16	Cs^{+}	6

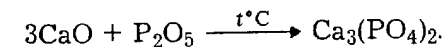
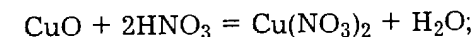
Безпосередньо з водою реагують лише оксиди найактивніших металів, насамперед лужних та лужноземельних, а також деяких інших, з вираженим іонним зв'язком. Утворені внаслідок цього сильні гідроксиди дисоціюють у водному розчині за місцем зв'язку $\text{Me}-\text{OH}$, який є переважно іонним:



Оксиди інших металів з водою не реагують. Відповідні їм нерозчинні гідроксиди добувають із солей за реакціями обміну, наприклад:



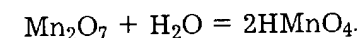
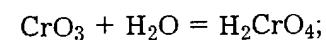
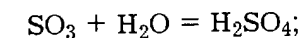
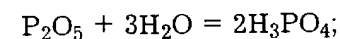
Загалом хімічна природа оксидів визначається їх відношенням до кислот та кислотних оксидів, з якими вони утворюють солі, наприклад:



У рядах однотипних оксидів у міру зростання атомних радіусів металів і посилення їхніх металічних властивостей закономірно збільшується іонність зв'язку металу з киснем і посилюються оснóвні властивості.

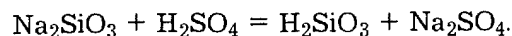
Кислотні оксиди. Кислотними називають оксиди, яким відповідають кислоти. Їх утворюють неметали (CO_2 , B_2O_3 , SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , Cl_2O , N_2O_5 тощо), а також деякі метали з високими ступенями окиснення (+5, +6, +7). Наприклад, вищі оксиди металів (V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 тощо) мають переважно кислотні властивості. Вони характеризуються наявністю ковалентних зв'язків, що зумовлює малу міцність їхніх кристалічних ґраток та здатність виступати акцепторами оксид-іонів. Внаслідок взаємодії з водою вони утворюють кислоти.

З водою реагує більшість кислотних оксидів з утворенням відповідних кислот, наприклад:

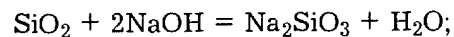
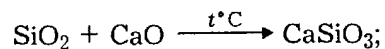
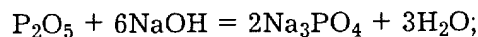


Кислотні оксиди є **ангідридами** кислот, причому ступені окиснення елемента-кислотоутворювача в кислоті та в її ангідриді однакові.

Частина кислотних оксидів з водою безпосередньо не реагує (SiO_2 , WO_3 , MoO_3 тощо), але їм завжди відповідають кислоти (H_2SiO_3 , H_2WO_4 , H_2MoO_4 тощо), які добувають непрямим шляхом, найчастіше за реакціями обміну сильних кислот із солями, наприклад:



Кислотні оксиди під час взаємодії з основами або з основними оксидами утворюють солі, наприклад:

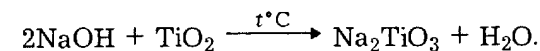
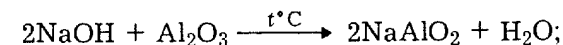
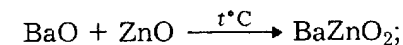
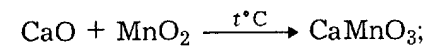


Амфотерні оксиди. До амфотерних належать оксиди, які залежно від умов здатні виявляти властивості як основних, так і кислотних оксидів. Їм відповідають гідрати, які поводять себе як основи у реакціях з кислотами і як кислоти у реакціях з основами. Такі оксиди можуть бути утворені лише металами. Амфотерні оксиди мають іонно-ковалентний зв'язок між атомами металу і кисню. Метали, які їх утворюють, можуть мати різні ступені окиснення, які зазвичай становлять +3 і +4 (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , SnO_2 тощо), зрідка +2 (PbO , ZnO тощо).

Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють. Їхня хімічна природа виявляється під час взаємодії з кислотами або кислотними оксидами та з основами або основними оксидами, внаслідок чого вони утворюють солі. У перших двох випадках амфотерний оксид має основну функцію, а в останніх — кислотну.

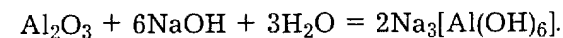
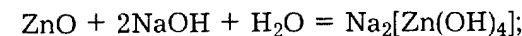
Внаслідок взаємодії амфотерного оксиду з основою чи з основним оксидом його метал входить до складу кислотного залишку (аніона) солі. Для визначення формули утвореної солі слід до оксиду умовно додати воду і записати формулу кислоти, яка відповідає його кислотній функції. Наприклад, нерозчинному оксиду MnO_2 відповідає умовна кислота H_2MnO_3 з кислотним залишком (аніоном) MnO_3^{2-} ; оксиду Al_2O_3 відповідають дві кислотні форми: *метаформа* HAlO_2 , а при додаванні ще однієї мо-

лекули H_2O — *ортоформа* H_3AlO_3 з аніонами відповідно AlO_2^- і AlO_3^{3-} ; оксиду ZnO — кислота H_2ZnO_2 , яка має аніон ZnO_2^{2-} . Реакції цих оксидів з основними оксидами та лугами можна подати рівняннями

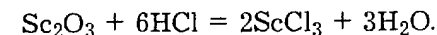
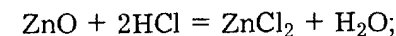


За іншим варіантом знаходження формули солі спочатку записують елементи, які утворюють сіль, наприклад NaAlO , й з урахуванням їхніх ступенів окиснення беруть для формули солі метакислоти мінімальну кількість атомів кисню, необхідну для утворення негативного заряду кислотного залишку солі NaAlO_2 . У разі додавання до кислотного залишку ще одного атома кисню утворюється сіль ортокислоти Na_3AlO_3 .

Наведені реакції стосуються взаємодії амфотерних оксидів з основними сполуками (оксидами та гідроксидами) у розплавлених середовищах. Однак якщо такі реакції з лугами відбуваються у гарячих водних розчинах, то найчастіше утворюються гідроксокомплекси, наприклад:

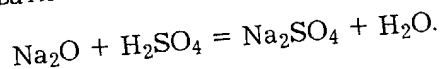


Під час взаємодії амфотерного оксиду з кислотою чи кислотним оксидом він виявляє свою основну функцію і в утвореній солі метал, що входив до його складу, стає катіоном, наприклад:

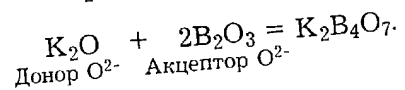
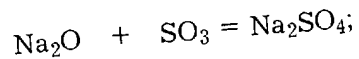
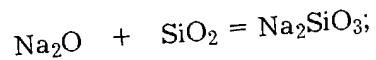


Закономірності зміни кислотно-основних властивостей оксидів. Згідно з викладеним основні оксиди характеризуються переважно іонним зв'язком між атомами металу і кисню, що зумовлює їхню здатність виступати в реакціях кислотно-основної взаємодії донорами іонів кисню. Ця здатність виявляється в

реакціях основних оксидів з кислотами, які є донорами протонів і можуть зв'язувати іони кисню у молекули води, наприклад:

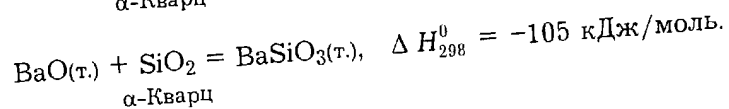
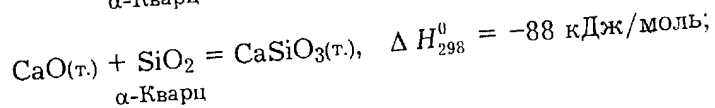
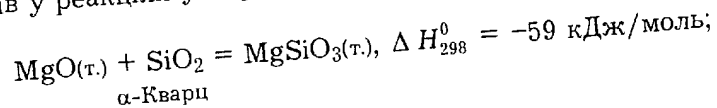


Під час взаємодії з кислотними оксидами іон кисню основного оксиду приєднується до них, внаслідок чого утворюється аніонний комплекс (кислотний залишок) відповідної кислоти, наприклад:



Згідно з уявленнями про основи та кислоти Льюїса ці реакції є не чим іншим, як реакціями нейтралізації. В усіх наведених прикладах першим реагентом є основа Льюїса, другим — кислота Льюїса.

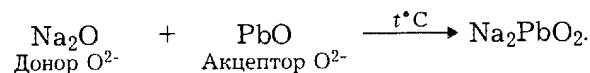
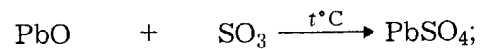
Природно, що в разі зростання іонності зв'язків між атомами металу і кисню в основних оксидах процес віддавання ними іонів кисню має полегшуватися. Про це свідчить збільшення екзотермічного ефекту в разі посилення основних властивостей оксидів у реакціях утворення однотипних солей:



Аналогічно змінюватимуться і значення ΔG_{298}^0 , оскільки для наведених реакцій $\Delta S^0 \approx \text{const}$.

Оксиди неметалів, а також вищі оксиди металів, які мають кислотні властивості, характеризуються високими потенціалами іонізації елементів з позитивним ступенем окиснення та наявністю ковалентних зв'язків у молекулах. Вони здатні виступати акцепторами іонів кисню і приєднувати (координувати) їх у разі утворення кислотного залишку відповідної кислоти.

Проміжне становище займають амфотерні оксиди, метал у молекулах яких характеризується середніми значеннями потенціалу іонізації, а зв'язки є іонно-ковалентними. Такі оксиди можуть бути як донорами іонів кисню в реакціях з кислотними речовинами (основна функція), так і їх акцепторами в реакціях з основними речовинами (кислотна функція). Наприклад, амфотерний оксид PbO утворює солі під час сплавлення з кислотними та основними оксидами:



На цій підставі стає зрозумілою послідовність зміни характеру оксидів залежно від природи елемента з позитивним ступенем окиснення. В разі зростання потенціалу іонізації і зменшення полярності зв'язку E-O посилюється здатність оксидів до приєднання (координування) іонів кисню. З цієї причини закономірно послаблюються їхні основні властивості та посилюються кислотні. Таку залежність можна простежити на прикладі вищих оксидів елементів III періоду, де відбувається поступовий перехід від основних через амфотерні до кислотних оксидів у разі зростання ступеня окиснення елементів:

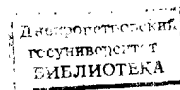
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
Ефективний заряд δ на атомі кисню	-0,81	-0,42	-0,31	-0,23	-0,13	-0,06	-0,01
Кислотно-основні властивості оксиду		Основні	Амфотерний			Кислотні	

Зазначена закономірність має загальний характер і простежується як у рядах вищих оксидів різних елементів одного періоду, так і в рядах оксидів одного й того самого елемента з різними ступенями окиснення, наприклад:

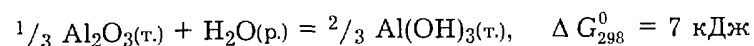
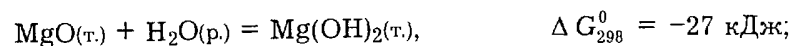
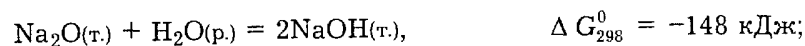
K ₂ O	CaO	Sc ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	CrO ₃	Mn ₂ O ₇
Основні		Амфотерні			Кислотні	
MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂		(MnO ₃)		Mn ₂ O ₇
Основні		Амфотерний			Кислотні	

Цим уявленням відповідають значення енергії Гіббса (ΔG_{298}^0) в однотипних реакціях оксидів. Чим більше від'ємне значення ΔG_{298}^0 , тим сильніше оксид виявляє свої основні або кислотні

1648450

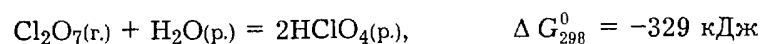
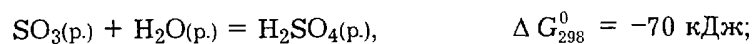
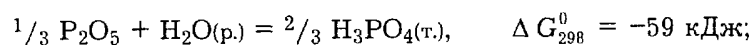


властивості. Так, зменшення від'ємних значень ΔG_{298}^0 у реакціях



узгоджується з послабленням основних властивостей у ряду оксидів $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Al_2O_3 з водою вже не реагує, оскільки $\Delta G_{298}^0 > 0$).

У реакціях наступних оксидів з водою

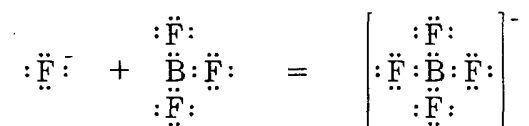


простежується зростання від'ємних значень ΔG_{298}^0 в ряду $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{Cl}_2\text{O}_7$, що свідчить про збільшення акцепторної здатності оксидів і відповідає посиленню їхніх кислотних властивостей.

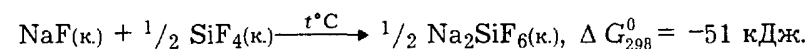
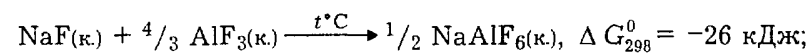
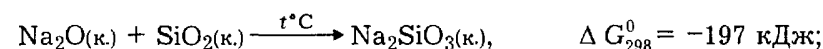
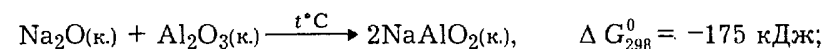
Кисотно-основні властивості бінарних сполук. Подібно до оксидів виявляти функції основ і кислот Льюїса та взаємодіяти між собою здатні також інші однотипні бінарні сполуки, наприклад:



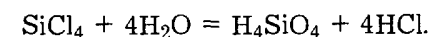
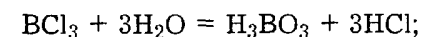
У цих реакціях LiF , Li_2S , LiH , Li_3N , KCl , подібно до Li_2O , є основними сполуками, а BF_3 , CS_2 , B_2H_6 , AlN , AlCl_3 , подібно до CO_2 , — кислотними. Іонні сполуки літію та калію є донорами електронних пар аніонів, тобто виконують функцію основних речовин (за Льюїсом), а ковалентні та іонно-ковалентні сполуки бору, вуглецю і алюмінію — акцепторами електронних пар аніонів і виявляють властивості кислот Льюїса, наприклад:



Подібно до оксидів, у рядах інших бінарних сполук також послаблюються основні і посилюються кислотні властивості цих сполук у разі послаблення металічних і наростання неметалічних ознак елементів. Характерно, що в аналогічній послідовності змінюються величини ΔG_{298}^0 кислотно-основних (за Льюїсом) реакцій. Так, у разі посилення кислотної функції бінарних сполук (зростання акцепторної здатності відносно аніонів основ) закономірно збільшується абсолютне значення від'ємної величини ΔG_{298}^0 у реакціях їх взаємодії з аналогічними бінарними речовинами, наприклад:



Подібність бінарних сполук однотипних елементів виявляється також в інших їхніх реакціях, зокрема в реакціях гідролізу. Так, хлориди лужних і лужноземельних металів, катіони яких мають низькі потенціали іонізації та здатність до поляризації, практично не виявляють акцепторних властивостей відносно OH^- -іонів і гідролізу не піддаються. Навпаки, хлориди неметалів та металів з високими ступенями окиснення (BCl_3 , SiCl_4 , NbCl_5), які належать до кислотних бінарних сполук, гідролізують повністю з утворенням кислот (*хлорангідриди*):



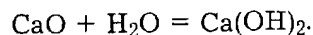
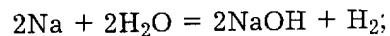
1.2. ОСНОВИ

Згідно з теорією електролітичної дисоціації *основи* — це складні сполуки, які внаслідок дисоціації у воді утворюють гідроксид-іони. Відсутність серед продуктів дисоціації інших негативно заряджених іонів (аніонів) є їхньою характерною особливістю. У хімічних реакціях OH^- -групи основ здатні замінюватися на кислотні залишки. Основи поділяють на *сильні* й *слабкі*. Сильні основи характеризуються практично повною дисоціацією, і концентрація гідроксильних іонів у розчині близька до концентрації електроліту. Залежно від числа гідроксильних груп у молекулі, основи поділяють на *однокислотні* (NaOH , NH_4OH , TlOH тощо) та *багатокислотні* (Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , La(OH)_3 тощо). Це відбивається у назві основи, наприклад Fe(OH)_2 — гідроксид заліза(II), Fe(OH)_3 — гідроксид заліза(III). Багатокислотні слабкі основи зазнають ступінчастої дисоціації у розчинах.

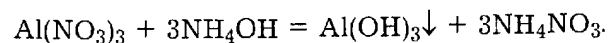
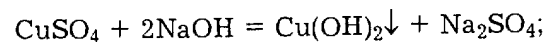
Подібно до основних оксидів, до основ належать гідроксиди металів з низькими ступенями окиснення (+1, +2, +3). У молекулах основних гідроксидів атом металу сполучений з атомом кисню переважно іонним зв'язком (відносно слабкий поляризаційний вплив великих за розміром катіонів), а атоми водню і кисню — переважно ковалентним.

Розчинні у воді основи називають *лугами*. До них належать гідроксиди лужних, лужноземельних металів, талію(I) та деякі інші. Більшість основ — важкорозчинні сполуки.

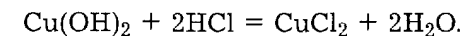
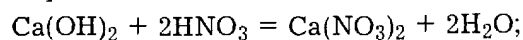
Гідроксиди найактивніших металів можуть утворюватися під час взаємодії простих речовин або їхніх оксидів з водою, наприклад:



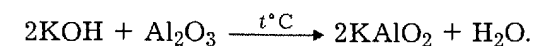
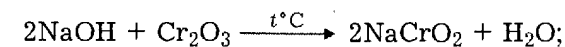
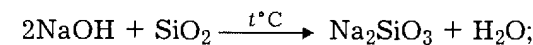
Важкорозчинні основи зазвичай добувають за реакціями обміну, наприклад:



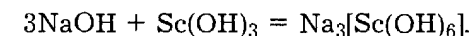
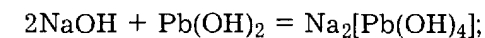
Властивості основ визначають гідроксид-іони. Всі основи реагують з кислотами з утворенням солей (реакція *нейтралізації*), наприклад:



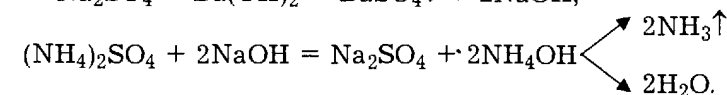
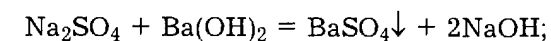
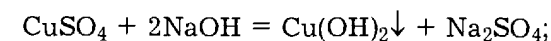
Під час сплавлення основи реагують з кислотними або амфотерними оксидами також з утворенням солей:



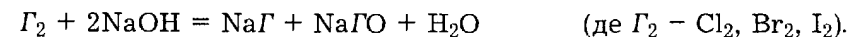
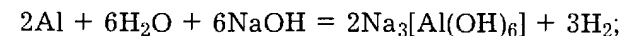
Амфотерні оксиди і гідроксиди розчиняються у лужних розчинах з утворенням гідросокомплексів. Наприклад, білі осадки важкорозчинних амфотерних гідроксидів Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Sc(OH)_3 та інших, які випадають у разі додавання лугів до розчинів солей цих металів, швидко розчиняються у надлишку луку:



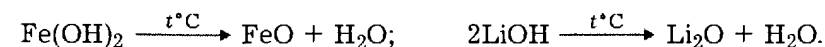
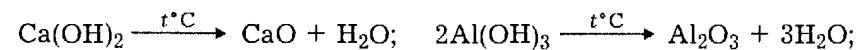
Луги реагують із солями з утворенням важкорозчинних або газоподібних продуктів:



Під час взаємодії з амфотерними металами та деякими неметалами луги можуть утворювати солі:



Під час нагрівання гідроксидів (за винятком гідроксидів лужних металів, починаючи з NaOH) вони розкладаються на оксид і воду:

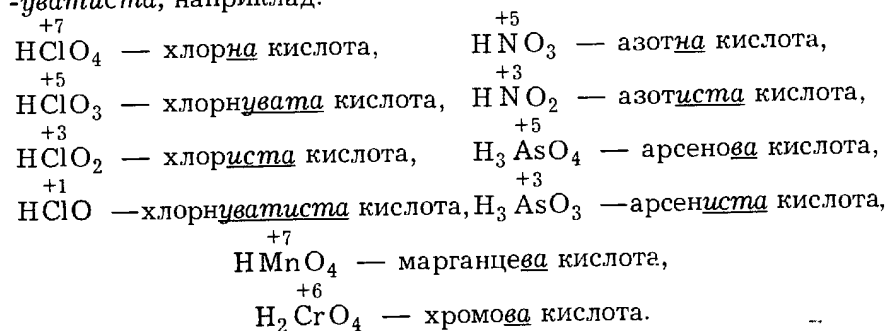


1.3. КИСЛОТИ

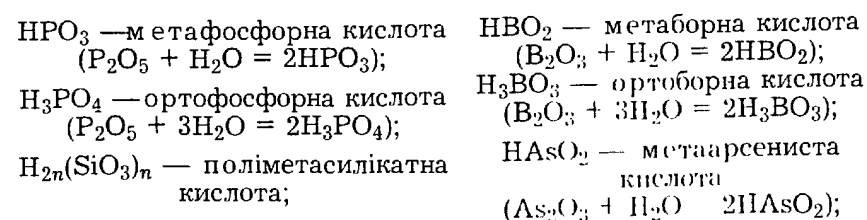
До *кислот* належать складні речовини, які дисоціюють у воді з утворенням іонів водню. Молекули кислот складаються з кислотного залишку та атомів водню, які можуть заміщуватися на метал. За кількістю атомів водню, що входять до складу молекули кислоти, останні поділяють на *одноосновні* (HCl, HNO₃, HCN, HClO₄, HMnO₄ тощо), *двохосновні* (H₂SO₄, H₂CO₃, H₂S, H₂CrO₄ тощо), та *багатоосновні* (H₃PO₄, H₃AsO₄). Розрізняють *кисневмісні* (наприклад, H₂SO₄, HNO₃, H₂CO₃, H₂SiO₃, H₂CrO₄, HMnO₄) та *безкисневі* (HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂Se, H₂Te, HCN) кислоти.

У кисневмісних кислотах кислотоутворювачами є неметали або метали з високими ступенями окиснення (+5, +6, +7). Зв'язки кислотоутворювача з атомами кисню мають ковалентний характер.

Назву кисневмісної кислоти визначає центральний атом — кислотоутворювач. Якщо ступінь його окиснення відповідає номеру групи в періодичній системі, то назва кислоти має закінчення *-на*, *-ва*. У разі зниження ступеня окиснення кислотоутворювача суфікси послідовно змінюються на: *-увата*, *-иста*, *-уватиста*, наприклад:



Якщо дві кислоти утворені елементом, що має один і той самий ступінь окиснення, але до складу їхніх молекул входять різні кількості атомів водню, то до назви кислоти з меншим вмістом цих атомів додають слово *мета-*, а до назви кислоти з більшим їх вмістом — слово *орто-*, наприклад:



H₄SiO₄ — ортосилікатна кислота;

H₃AsO₃ — ортоарсениста кислота.

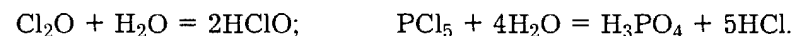
Назви безкисневих кислот походять від назв елементів, які їх утворюють, наприклад:

HCl — хлороводнева кислота; H₂S — сірководнева кислота;
HBr — бромоводнева кислота; HCN — ціановоднева кислота.

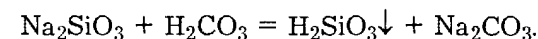
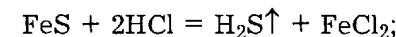
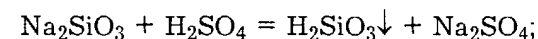
За деякими кислотами збереглися історичні (тривіальні) назви:

HCl — соляна кислота; H₂SO₄(конц.) — купоросне масло;
HF — плавикова кислота; HCN — синильна кислота.

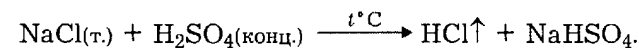
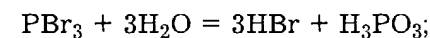
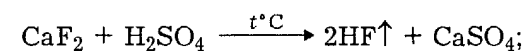
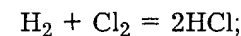
Більшість кисневмісних кислот можна добувати за реакціями їхніх ангідридів (кислотних оксидів) або галогенангідридів з водою, наприклад:



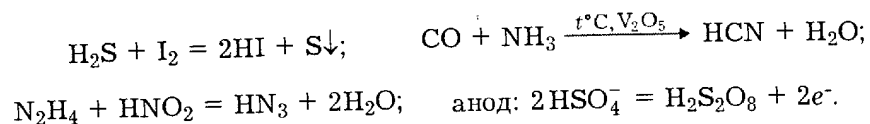
Проте не всі кислотні оксиди реагують з водою. У цьому разі відповідні їм кислоти добувають із солей за реакціями обміну витісненням їх сильнішими кислотами. Такі реакції у розчинах електролітів відбуваються у напрямку утворення важкорозчинних речовин, газів, а також слабкіших електролітів, наприклад:



Безкисневі кислоти добувають за реакціями прямої взаємодії між воднем та неметалом, гідролізом галогенангідридів або витісненням їх із солей:



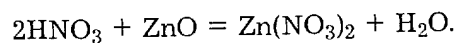
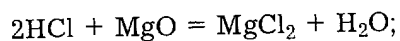
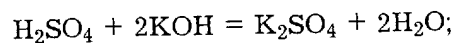
Є багато специфічних методів добування деяких кислот, включаючи електрохімічні процеси (вони наведені у відповідних розділах хімії елементів), наприклад:



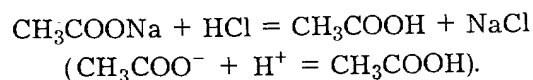
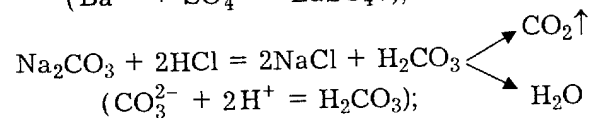
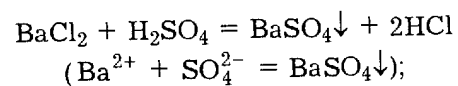
За теорією електролітичної дисоціації, всі загальні властивості кислот у розчинах визначаються наявністю іонів водню, точніше, гідратованою формою цих іонів — іонами гідроксонію H_3O^+ . Вони зумовлюють кислий смак кислот, зміну забарвлення індикаторів, взаємодію з основами, основними та амфотерними оксидами, солями тощо.

У водних розчинах сильні кислоти (HClO_4 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HMnO_4 тощо) повністю дисоціюють на іони, слабкі (H_2CO_3 , CH_3COOH , HCN тощо) — частково, оборотно і ступінчасто.

Продуктами взаємодії кислот з основами та оксидами (основними й амфотерними) є відповідна сіль і вода. Саме утворення дуже слабого електроліту — води ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$) зумовлює практично повний перебіг таких реакцій, наприклад:

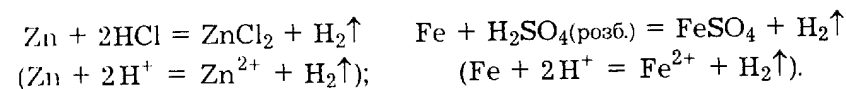


Кислоти реагують із солями з утворенням важкорозчинних, летких речовин або слабкіших кислот:



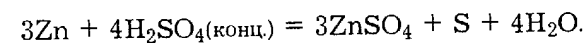
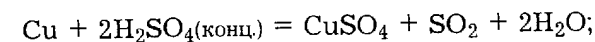
Кислоти здатні окиснювати метали з утворенням їхніх солей. Характер перебігу таких реакцій залежить від відновної активності металу, окиснювальної здатності кислоти, температури тощо.

Активні метали, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені до водню, тобто метали, яким відповідають від'ємні величини стандартних електродних потенціалів, здатні витіснити водень з розбавлених розчинів їхніх кислот. Суть таких реакцій полягає в окисненні металу іонами водню з утворенням солей та молекулярного водню, наприклад:

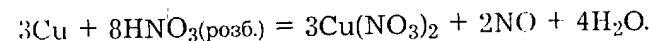
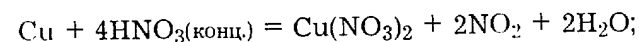


Природно, що малоактивні метали, які у ряду електрохімічних потенціалів розміщені після водню, не розчинятимуться у розчинах кислот за відсутності інших окисників.

Якщо у кислотному залишку кислоти міститься елемент-окисник, то електрони від металу можуть переходити безпосередньо до нього і водень не виділятиметься. Так, на відміну від розбавленого розчину сірчаної кислоти під дією концентрованої H_2SO_4 на метали відбувається приєднання електронів до сірки з утворенням продуктів відновлення окисника (SO_2 , S , H_2S), сульфату металу та води. Чим активніший метал, тим більше утворюється продуктів, які містять сірку з низькими ступенями окиснення, наприклад:



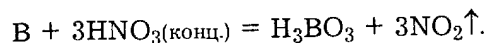
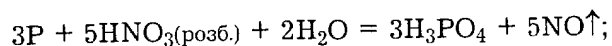
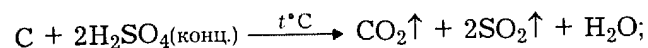
Під час взаємодії металів з концентрованою азотною кислотою азот відновлюється до оксиду азоту(IV) NO_2 , з розбавленим розчином азотної кислоти — до суміші продуктів глибшого відновлення окисника (NO , N_2O , N_2 та NH_4NO_3). Чим більш активний метал і менша концентрація кислоти, тим сильніше вона відновлюється, наприклад:



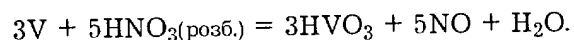
Такий перебіг реакцій окиснення металів у розчинах азотної кислоти зумовлений тим, що окиснювальна здатність іона NO_3^-

($E_{\text{NO}_3^-/\text{NO}, \text{H}_2\text{O}}^0 = 0,96 \text{ В}$) перевищує активність іонів водню ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$).

Азотна та концентрована сірчана кислоти мають високу окиснювальну здатність і можуть окиснювати також окремі неметали з утворенням відповідних їм кислотних оксидів або кислот, наприклад:



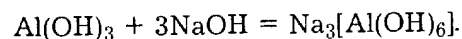
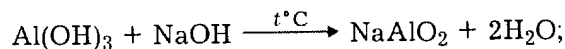
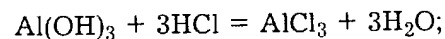
Кислоти можуть утворюватися і в разі окиснення азотною кислотою деяких металів, коли у продукті реакції вони досягають високих ступенів окиснення, наприклад:



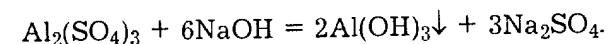
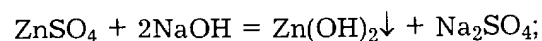
1.4. АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ

Амфотерні гідроксиди відповідають амфотерним оксидам і залежно від умов здатні відщеплювати іони OH^- або H^+ і виявляти відповідно основні або кислотні властивості (наприклад, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$). Зв'язки $\text{Me}-\text{OH}$ і $\text{MeO}-\text{H}$ мають іонно-ковалентний характер.

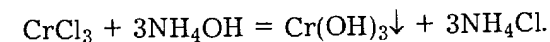
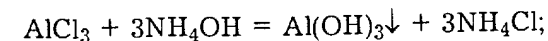
Всі амфотерні гідроксиди практично не розчинні у воді. З кислотами вони реагують як основи, а з основами — як кислоти. У першому випадку метал стає катіоном солі, а в другому — входить до складу кислотного залишку солі як кислотоутворювач, наприклад:



Оскільки амфотерні гідроксиди не розчинні у воді, їх добувають за реакціями обміну, поступово додаючи до розчинів солей луги, наприклад:

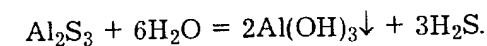


Зручним основним реагентом є розчин аміаку у воді. Оскільки аміак є відносно слабкою основою ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$), це дає змогу запобігати подальшому розчиненню гідроксиду металу з утворенням гідроксокомплексу:

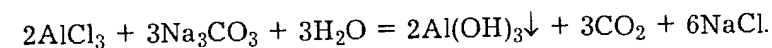
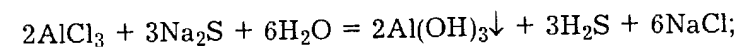


Природно, що аміачну воду можна використовувати лише тоді, коли не утворюються аміачні комплекси.

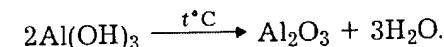
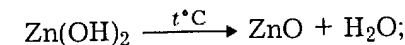
Гідроксиди багатозарядних іонів металів утворюються за повного гідролізу деяких їхніх солей слабких кислот, наприклад:



З цієї причини широко використовують гідролізуючі реагенти ($\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ тощо), що забезпечують кількісне добування амфотерних гідроксидів, наприклад:

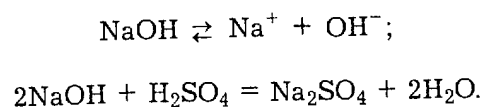


Під час нагрівання амфотерні гідроксиди втрачають воду і перетворюються на відповідні амфотерні оксиди:

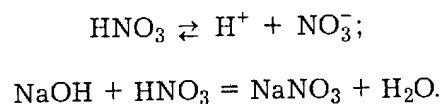


Закономірності зміни кислотно-основних властивостей гідроксидів. У молекулах основних гідроксидів катіон активного металу має великий розмір і спричиняє відносно малий поляризаційний вплив на електронну систему атома кисню, тому в таких сполуках зв'язки металу з киснем гідроксильної групи переважно іонні, а водню з киснем — ковалентні. Це створює умови для електролітичної дисоціації гідроксидів за місцем іонного зв'язку, тобто за типом основи, а також зумовлює їхню

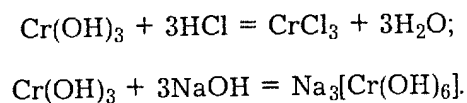
здатність у реакціях з кислотами виступати донорами OH^- -іонів для зв'язування H^+ -іонів у молекули води:



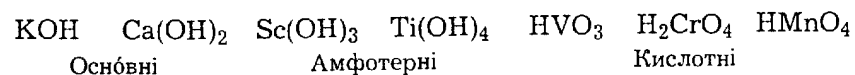
У молекулах кислотних гідроксидів, навпаки, зв'язок атомів водню і кисню сильно полярний, а зв'язок атома кисню з кислотоутворювачем — ковалентний. Внаслідок цього дисоціація молекули кислоти відбувається в напрямку найполярнішого зв'язку EO-H , а в розчині утворюються іони водню, які в реакціях з основами зв'язують OH^- -іони в молекули води:



Амфотерні гідроксиди займають проміжне положення. Як основи вони здатні виступати донорами OH^- -іонів і приєднувати H^+ -іони кислот з утворенням молекул води, а як кислоти вони можуть координувати OH^- -іони основ з утворенням гідроксокомплексів:

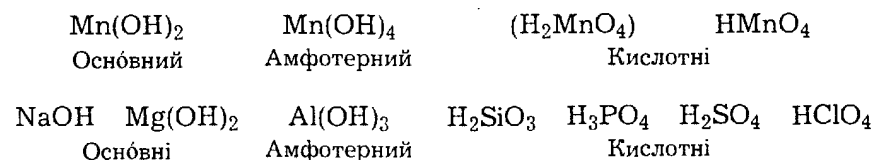


Зміну складу і властивостей гідроксидів елементів можна спостерігати на прикладі сполук елементів початку IV періоду, які мають вищий ступінь окиснення:



У разі збільшення ступеня окиснення металу простежується поступовий перехід від типових основ до амфотерних гідроксидів і далі до кислот. Зростання ковалентності зв'язку Me-OH зумовлене посиленням поляризаційного впливу центрального атома металу на атом кисню. Одночасно зростають іонність зв'язку MeO-H та його здатність до дисоціації у розчині за типом кислоти з утворенням іонів водню.

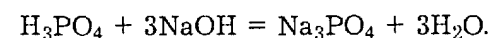
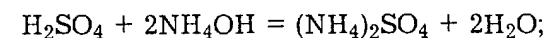
Така закономірність має загальний характер і спостерігається у рядах гідроксидів одного й того самого металу в разі збільшення його ступеня окиснення, а також у рядах за участю гідроксидів металів і неметалів, які розміщені в одному періоді:



1.5. СОЛІ

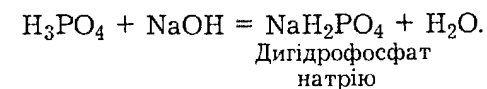
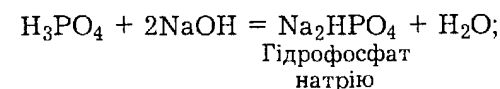
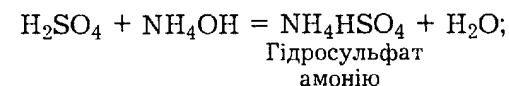
До *солей* належать електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони металів (і амонію NH_4^+) та аніони кислотних залишків. З погляду процесів утворення солей їх визначають як продукти заміщення атомів водню у молекулах кислот на атоми металу або як продукти нейтралізації кислот основами. Отже, солі складаються з катіона металу й аніона кислотного залишку. Залежно від складу розрізняють такі типи солей: *середні* (або нормальні), *кислі*, *оснóвні*, *подвійні*, *змішані* та *комплексні*.

Середні солі — це продукти повної нейтралізації кислот основами, наприклад:



Назви солей утворюють з назв кислотного залишку та металу, наприклад: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — сульфат амонію, Na_3PO_4 — фосфат натрію, Na_2CO_3 — карбонат натрію, NaNO_2 — нітри т натрію, Na_2S — сульфід натрію.

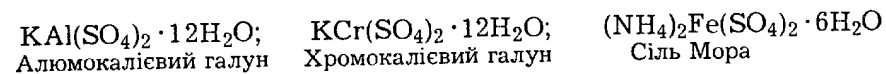
Кислі солі — це продукти неповної нейтралізації багатооснóвних кислот основами:



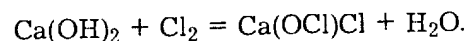
Кислі солі утворюються за умови нестачі основи відносно її кількості, необхідної для повної нейтралізації кислоти. Цьому сприяє велика різниця між константами ступінчастої дисоціації багатоосновних кислот (величина константи дисоціації за другим та подальшими ступенями дисоціації щоразу зменшується приблизно у 10^5 разів).

Оснóвні солі можна розглядати як продукти неповної нейтралізації багатокислотних основ кислотами. У назвах таких солей зазначають наявність незаміщеного гідроксилу, наприклад: $MgOHCl$ — гідроксохлорид магнію, $Al(OH)_2Cl$ — дигідроксохлорид алюмінію.

Подвійні солі — це продукти нейтралізації багатоосновної кислоти двома різними основами. До складу їхніх молекул входять і два різних катіони. Кристали таких солей утворюються в разі сумісної кристалізації двох солей однієї кислоти, наприклад:



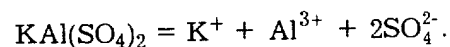
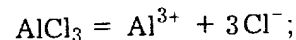
До складу молекули **змішаної солі** входять катіон багатокислотної основи і два різні кислотні залишки, наприклад:



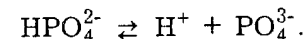
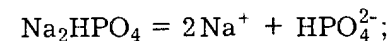
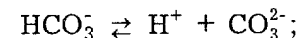
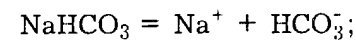
Оскільки в утворенні солі беруть участь кислотні залишки соляної та хлорноватистої кислот, то вона має назву *хлоридгіпохлорит* кальцію.

Комплексні солі у своєму складі мають комплексний аніон або катіон, наприклад: $K_4[Fe(CN)_6]$ — гексаціаноферат(II) калію, $Na_3[AlF_6]$ — гексафтороалюмінат натрію, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ — хлорид гексаакваалюмінію. Такі солі можуть одночасно містити комплексні катіон і аніон, наприклад: $[Pt(NH_3)_4][PdCl_4]$, $[Pd(NH_3)_4][PtCl_4]$.

У молекулах більшості солей зв'язок між атомом металу і кислотним залишком переважно іонний, тому у водних розчинах вони повністю дисоціюють на іони і є сильними електролітами:

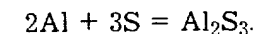
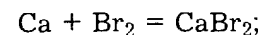
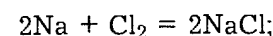


Відмінність дисоціації кислих солей полягає у тому, що вони спочатку повністю розкладаються на катіон металу та кислотний залишок, після чого останній частково дисоціює як слабкий електроліт:

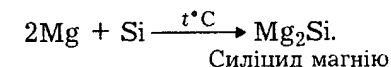
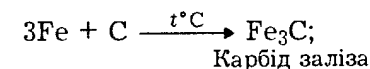
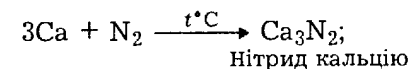


До важливих реакцій утворення солей належать реакції кислот з основами, основними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, металами і солями; основ з кислотними та амфотерними оксидами, амфотерними гідроксидами, окремими неметалами, солями основних оксидів з кислотними та амфотерними оксидами.

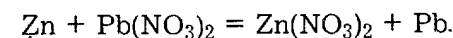
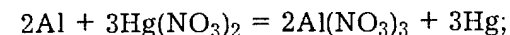
Солі також можуть утворюватися за безпосередньої взаємодії металів з неметалами, але лише у тому разі, коли неметалом є галогени або халькогени (S, Se, Te), наприклад:



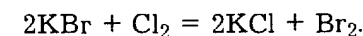
В інших випадках утворюються бінарні сполуки, які не належать до класу солей, наприклад:



Метали можуть взаємодіяти із солями, оскільки більш активний метал здатний витіснити менш активний з його солей, наприклад:

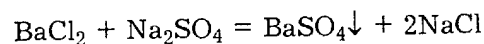
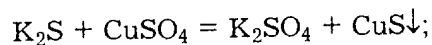
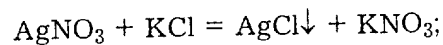


Солі також можна добувати під час взаємодії інших солей з неметалами:

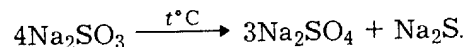
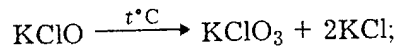


Термодинамічна можливість перебігу таких реакцій визначається за загальним критерієм самочинного перебігу окисно-відновних процесів.

Солі добувають з інших солей за реакціями обміну:

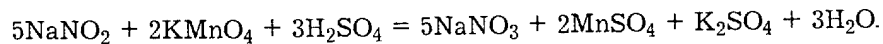
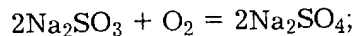
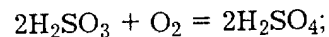


або окисно-відновними реакціями:



1.6. ЗВ'ЯЗОК МІЖ КЛАСАМИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Між простими речовинами та їхніми похідними — оксидами, кислотами, гідроксидами, солями існує взаємозв'язок, який визначає можливість їх взаємних перетворень. Його можна подати схемою (рис. 1.1). Крім наведених реакцій, які відбуваються напрямки взаємних перетворень неорганічних сполук, є багато інших шляхів перетворень одних сполук на інші. Так, окисненням кислот або солей з відносно низькими ступенями окиснення кислотоутворювача можна отримати кислоти або солі з вищими ступенями його окиснення, наприклад:



Навпаки, відновленням можна знову добути вихідні речовини або їх похідні з нижчими ступенями окиснення атомів і т. д.

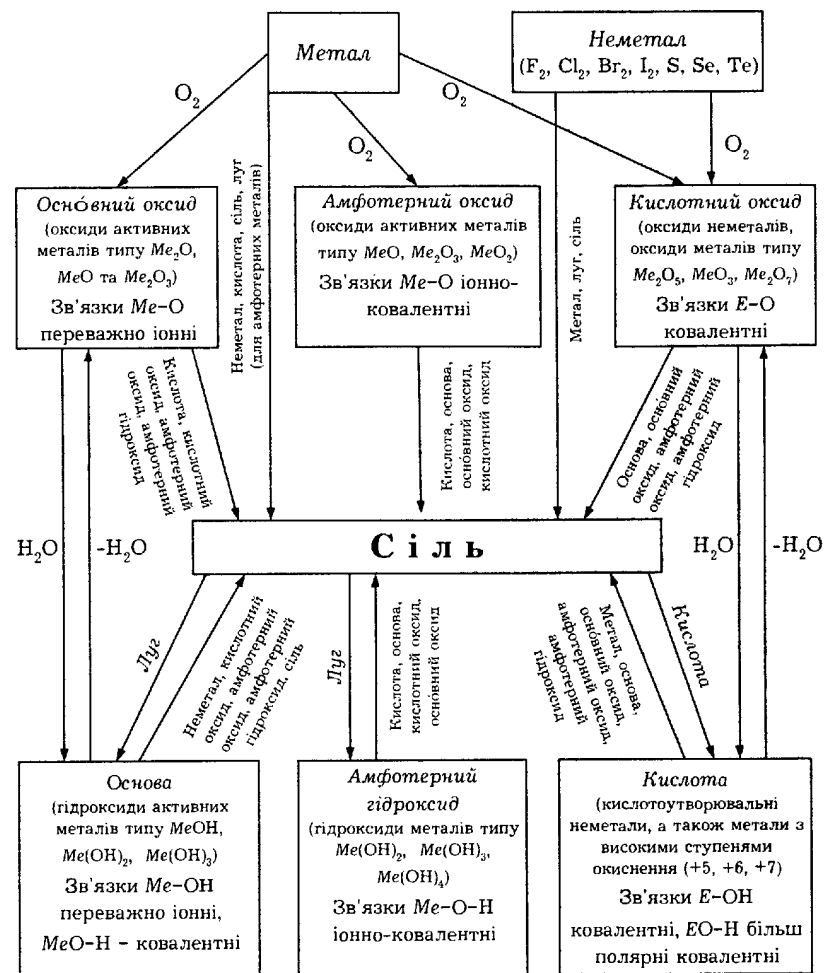


Рис. 1.1. Генетичний зв'язок між найважливішими класами неорганічних сполук

Слід зазначити, що для легких елементів молярна частка переважає масову, а для важких елементів — навпаки. Так, для водню (атомна маса 1,008) масова частка становить 0,15, а молярна — 3,0, тоді як для урану (атомна маса 238,02) масова частка — $3 \cdot 10^{-4}$, а молярна — $2 \cdot 10^{-5}$. Для елементів, атомна маса яких близька до середньої атомної маси земної кори (~ 20), значення молярних і масових часток близькі.

Всього у земній корі міститься 88 хімічних елементів. Крім того, ще близько 20 елементів добуто штучно за ядерними реакціями. Найпоширенішими елементами є кисень (молярна частка 58 %), силіцій (20 %), алюміній (6,6 %), водень (3,0 %), натрій (2,4 %), залізо, кальцій і магній (по 2 %), калій (1,4 %). Сумарний вміст цих дев'яти елементів становить 97,4 %.

Близько 50 елементів є рідкісними або розсіяними. Розсіяні елементи, наприклад германій, рубідій, галій, не утворюють скупчень (мінералів), які мали б промислове значення. Їх добувають під час комплексної переробки поліметалічних руд або іншої сировини як супутні продукти.

Рідкісні елементи або мало поширені у земній корі (наприклад, золото — $5 \cdot 10^{-9}$ %, реній — $9 \cdot 10^{-9}$ %), або є важкими для промислового добування. Останній чинник нерідко має вирішальне значення. Так, ртуть або йод, незважаючи на малий вміст у земній корі ($7 \cdot 10^{-7}$ і $4 \cdot 10^{-6}$ % відповідно), не відносять до рідкісних елементів, а цирконій і лантан ($4 \cdot 10^{-3}$ і $3 \cdot 10^{-4}$ % відповідно) такими вважають. Тривалий час до рідкісних елементів відносили навіть титан, хоча його вміст у земній корі більший, ніж вуглецю.

Величини кларків хімічних елементів класифікують за декадами (табл. 2.2).

Таблиця 2.2. Кларки хімічних елементів за декадами (за О. Є. Ферсманом)

Номер декади	Порядок кларка, %	Хімічні елементи, що входять до складу декади	
		% (мас.)	% (ат.)
1	2	3	4
I	10	O, Si	O, H, Si
II	1-10	Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H	Al, Na, Mg, Ca, Fe, K
III	$10^{-1} - 10^0$	Ti, C, Cl, P, S, Mn	C, Ti, Cl, H
IV	$10^{-2} - 10^{-1}$	Ba, F, N, Sr, Cr, Zr, V, Ni, Zn, B, Cu	F, P, N, S, Mn, B, Li
V	$10^{-3} - 10^{-2}$	Rb, Li, Y, Be, Ce, Co, Th, Nd, Pb, Ga, Mo, Br	Cr, V, Sr, Be, Ni, Ba, Zr, Zn, Cu, Rb, Y
VI	$10^{-4} - 10^{-3}$	U, Yb, Dy, Gd, Sm, Er, La, Sn, Sc, W, Cs, Cd, As, Pr, Hf, Ar, Lu, Hg, Tu, Ho, Tb, I, Ge	Co, Ce, Sc, Ga, Br, Mo, Nd, Ar, Th, As, Pb

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4
VII	$10^{-5} - 10^{-4}$	Se, Sb, Nb, Ta, Eu, In, Bi, Tl, Ag	Cd, Sn, La, Sm, Gd, Dy, Yb, Er, U, Cs, Pr, W, Hf, Ge, Lu, Se, I, Tl, Ho, Tu
VIII	$10^{-6} - 10^{-5}$	Pd, Pt, Ru, Os, Po, Au, Rh, Ir, Te, He	Sb, Hg, Nd, He, Eu, Ta, Ag, In, Pd, Ru
IX	$10^{-7} - 10^{-6}$	Ne, Re, Tc	Tl, Bi, Os, Ne, Pt, Au, Po, Rh, Te, Ir
X	$10^{-8} - 10^{-7}$	Kr	Tc, Re
XI	$10^{-9} - 10^{-8}$	Xe	Kr
XII	$10^{-10} - 10^{-9}$	Ra	Xe
XIII	$10^{-11} - 10^{-10}$	Pa	Ra
XIV	10^{-12}		Pa

Слід зазначити, що навіть дуже малий кларк (10^{-10} %) свідчить про значний сумарний вміст елемента в земній корі, оскільки маса останньої дуже велика. Наприклад, у земній корі міститься 3 млн т радю (XII декада).

Україна загалом добре забезпечена мінеральними сировинними ресурсами не тільки для задоволення власних потреб, а й для їх експорту. До таких мінеральних ресурсів належать залізні та манганові руди, графіт, вугілля, кухонна сіль, сировина для виробництва скла, цементу, фарфоро-фаянсових виробів, титану, алюмінію, ртуті та ін.

Дані про запаси деяких таких корисних копалин в Україні наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Запаси деяких корисних копалин в Україні

Корисні копалини	Промисловий балансовий запас	Забезпеченість запасами, роки
Вугілля, млрд т	48,6	200
Залізні руди, млрд т	27,4	90-100
Манганові руди, млн т	2193	90-100
Вапняки, млн т	2843	60-70
Вогнетривкі глини, млн т	498	80-100
Каоліни, млн т	420	70-80
Калійні солі (у перерахунку на K_2O), млн т	297	200
Кухонна сіль, млрд т	9,17	100
Цементна сировина, млн т	2800	90-100

Україна має також великі запаси сполук сірки (zinc $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангідрит $CaSO_4$, целестин $SrSO_4$), багата на ре-

сурси самородної сірки. Деякі території України є перспективними щодо запасів золота, трапляються поліметалічні руди.

Водночас деякими мінералами (хромові руди, фосфорні мінерали та ін.) Україна забезпечена недостатньою мірою, тому їх завозять із-за кордону.

У хімічній промисловості головну увагу приділяють одержанню неметалів та їхніх сполук. Добування металів є завданням окремої галузі — металургії, хоча сама металургія є гілкою хімії, а металургійні комбінати — це величезні хіміко-технологічні комплекси.

Найбільше значення для хімічної промисловості мають сполуки водню і кисню (насамперед вода), вуглецю (органічні сполуки — нафтопродукти, полімери, папір, лаки, фарби, барвники, ліки та ін.), сполуки сірки, азоту, фосфору і калію (неорганічні добрива), силіцію (будівельні матеріали, фарфор, фаянс, кремнійорганічні сполуки).

Розвиток сучасної науки та технології потребує широкого застосування новітніх матеріалів, які містять практично всі елементи періодичної системи. Застосування окремих хімічних елементів та їхніх сполук розглянуто у відповідних розділах.

Розділ 3 ВОДЕНЬ

Загальна характеристика

Водень — перший елемент періодичної системи. Це найлегший газ, його атом і молекула мають найпростішу будову. Саме атом водню був використаний Н. Бором (1885–1962) як модель при створенні перших уявлень про будову атома, які в подальшому були розвинені в сучасну теорію будови атома.

Водень важко віднести до певної групи періодичної системи. Його особливе положення в ній пов'язане з тим, що своєрідний перший період складається лише з двох елементів — водню та гелію на відміну від наступних, які містять по вісім і більше елементів. Водень виявляє властивості елементів і першої, і сьомої груп. Це зумовлено тим, що, віддаючи один електрон, він стає подібним до металів першої групи періодичної системи, а приєднуючи електрон, — до неметалів сьомої групи. Саме тому водень у періодичній системі одночасно розміщують і в сьомій, і (в дужках) у першій групі або навпаки. Водночас є багато відмінностей його поведінки від елементів як першої, так і сьомої груп.

Отже, водень — це елемент з особливими властивостями, які необхідно розглядати окремо. Однозначним є лише той факт, що в усіх своїх сполуках водень завжди поводить себе як одновалентний елемент.

Поширення в природі

Водень є дуже поширеним у природі елементом. У земній корі, включаючи атмосферу, гідросферу й літосферу, його вміст становить 0,15 % (мас.) або 3,0 % за числом атомів (мольних часток у відсотках). Водночас він надзвичайно поширений у Всесвіті. Спектральним аналізом доведено, що у фотосфері Сонця міститься близько 84 % водню. Він є головним компонентом поверхневих речовин великих планет Сонячної системи — Юпітера, Сатурна, Урана, а також білих і блакитних зір. Водень —

це «космічне атомне паливо», джерело енергії Сонця і зір. За оцінками поширеності елементів у Всесвіті, його вміст перевищує 70 % (мас.).

У вільному стані в природних умовах Землі водень майже не трапляється. Значні кількості (до 70 %) водню містяться у вулканічних газах, порівняно невеликі кількості водню утворюються під час розкладу органічних речовин, наприклад клітковини й білків, під дією деяких бактерій. Водень, маючи низьку хімічну активність, підіймається у високі шари атмосфери й може зовсім залишити нашу планету. Дуже розріджена атмосфера Землі на висотах понад 100 км складається переважно з водню, що перебуває здебільшого в атомарному стані й має в основному неземне походження. Під час досить частих вибухів на Сонці у космічний простір потрапляють колосальні маси водню і гелію, які з «космічним вітром» досягають нашої планети. Водень у ньому перебуває в атомарному стані й хімічно є дуже активним. Він повністю, ще у високих шарах атмосфери, реагує з киснем і потрапляє на Землю у вигляді води. Дослідженнями водних мас Землі доведено, що вони залишаються незмінними упродовж тривалої історії існування нашої планети.

В організмі людини міститься близько 60 % води, тому зрозуміло, що вона є найціннішою речовиною і для людини, і для всього живого.

У вигляді води та органічних сполук в організмі людини масою 70 кг міститься близько 7 кг (3500 моль) водню.

Вода займає більшу частину поверхні земної кулі, перебуваючи на ній у трьох агрегатних станах: твердому (крига полюсів та високогірні сніги), рідкому (океани, моря, ріки, озера тощо) і газоподібному (атмосферна волога, пара). Крім того, величезні маси води входять до складу мінералів і гірських порід.

Водень є також компонентом речовин органічного походження, рослинного і тваринного світу, газу, нафти, горючих копалин.

Історична довідка

Античні мислителі, аналізуючи причини виникнення вітрів, відкрили повітря. Їхнє переконання в тому, що крім повітря існують також інші, абсолютно не схожі ні на повітря, ні одна на одну речовини, які не можна бачити чи сприймати на дотик, — це дуже важливе досягнення людського розуму.

Заслуга впровадження терміна «газ» належить голландському алхіміку Я. Б. ван Гельмонту, який запропонував називати так речовини, що утворюються за різних умов і які «неможливо замкнути в посудині та перетворити на видиме тіло».



Ян Баптист
ван Гельмонт

Ян Баптист ван Гельмонт (1579–1644) — голландський природознавець, визначний представник віталізму та ятрохімії (напрямку в медицині XVI–XVIII ст., представники якого розглядали процеси в живому організмі як хімічні явища, а хвороби — як результат порушення хімічної рівноваги). Він відкрив газ, зокрема вуглекислий газ, з'ясував роль шлункового соку в травленні, запровадив у практику досліджень ваги. Досліджував живлення рослин, на підставі чого запропонував водну теорію живлення, якою довго користувалися ботаніки.

Першим порушив «заборону» Я. Б. ван Гельмонта та вказав простий спосіб збирання і зберігання газів, які утворюються в хімічних реакціях, англійський учений Р. Бойль (1627–1691). Йому вдалося зібрати газ, що утворювався під час взаємодії залізних ошурків з розбавленим розчином сірчаної кислоти. Зручний спосіб збирання газів запропонував С. Гейлс (1677–1761), який сконструював для цього спеціальний апарат, так звану пневматичну ванну, в якій уперше місця утворення і нагромадження газів були роз'єднані. Серед різноманітних газів, які одержував і збирав у своєму апараті С. Гейлс, був і водень. Проте ні Р. Бойль, ні С. Гейлс не змогли відрізнити водень від повітря. Це невдовзі зробив французький хімік Н. Лемері (1645–1715).

Н. Лемері встановив, що безбарвний газ, який утворюється під час взаємодії залізних ошурків з розбавленим розчином сірчаної кислоти, дуже добре горить і назвав його «горючим повітрям». Однак і для нього «горюче повітря» залишилося повітрям, яке набуло лише нової якості — горючості (подібно до того, як повітря над квітучими луками, вбираючи в себе аромати квітів, набуває невластивої йому духмяності). Водень визнав за газ, відмінний від повітря, лише Г. Кавендіш, який виділив його дією розчинів соляної і сірчаної кислот на цинк, залізо та олово.

Дослідження Г. Кавендіша залишили без відповідей два важливих запитання: звідки береться водень — з кислоти чи з металу? на що він перетворюється під час згоряння? Дослід, який дав відповідь на ці запитання, був здійснений англійським вченим Дж. Прістлі (1733–1804). Він полягав у дослідженні продуктів вибуху сумішей водню з повітрям у закритій посудині за допомогою електричної іскри. Після кожного вибуху стінки попередньо сухої посудини ставали вологими. Деяко подібне трохи



Генрі Кавендіш

Генрі Кавендіш (1731–1810) — англійський хімік і фізик. Останній нащадок старовинного знатного роду, лорд, «найбагатший серед учених і найученіший серед багатіїв», — за висловом його біографа. Усе своє життя він прожив, цураючись людей (навіть челяді в його палаці було заборонено потрапляти йому на очі), і помер у самоті. Він дуже добре обладнав свою лабораторію, де, зокрема, вивчав властивості багатьох газів, одержав вуглекислий газ, визначив склад повітря та води. За допомогою сконструйованих ним крутильних ваг підтвердив закон всесвітнього тяжіння І. Ньютона. Він також визначив масу Землі, встановив закон взаємодії електричних зарядів (це відкриття Г. Кавендіша було оприлюднено лише в 1879 р.).

раніше спостерігав французький хімік П. Ж. Макер (1718–1784). Він помітив, що шматок білого фарфору, внесений у полум'я водню, завжди покривається краплями безбарвної рідини, яку П. Ж. Макер визнав за воду.

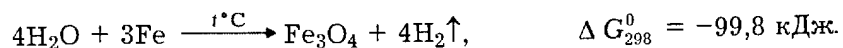
Ні П. Ж. Макер, ні Дж. Прістлі не надали особливого значення утворенню води під час згоряння водню, проте дослід Дж. Прістлі знову привернув увагу Г. Кавендіша до цього питання. Він кількісно визначив, що під час вибуху водень і п'ята частина звичайного повітря перетворюються на чисту воду, однак жодних висновків щодо складу води не зробив.

Остаточо хімічний склад води визначив великий французький хімік А. Лавуазьє.

Проста речовина

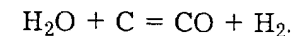
Добування. Сировинна база для добування водню практично невичерпна, тому обсяги його одержання зумовлюються лише попитом та енергетичними можливостями. Розроблено кілька різних способів його добування у промисловості, причому відповідно до потреб використовують найдоцільніші і найдешевші з них. Переважна більшість способів добування водню ґрунтується на принципі його відновлення з хімічних сполук.

Залізопаровий спосіб був розроблений у 1783 р. французьким хіміком А. Лавуазьє й історично є першим способом добування водню. Він полягає у відновленні водню з водяної пари залізом за високої температури:



Хоча величина ΔG_{298}^0 процесу має від'ємне значення і, здавалося б, він може відбуватися і за звичайних умов, однак з достатньою швидкістю він відбувається лише за високої температури. А. Лавуазьє вперше реалізував цей спосіб, пропустивши водяну пару крізь розжарене до червоного кольору дуло рушниці. Він досить довго залишався головним промисловим способом добування водню, але нині йому на зміну прийшли дешевші і зручніші способи.

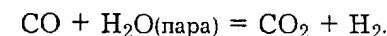
Відновлення води вуглецем. За температури понад 1000 °С водяна пара взаємодіє з розжареним коксом з утворенням водяного газу, який є сумішшю водню з оксидом вуглецю(II):



Водень відокремлюють від домішок (CO_2 , N_2 , CO) охолодженням одержаної газової суміші скрапленням повітрям за температури -200 °С. При цьому водень залишається у газоподібному стані, оскільки має значно нижчу температуру скраплення, а інші складові газової суміші переходять у рідкий стан.

За цим способом добувають дуже чистий водень, який використовують у харчовій промисловості для гідрогенізації жирів.

Найчастіше водяний газ разом з водяною парою за температури 400 °С пропускають над каталізатором (оксид заліза чи кобальту), внаслідок чого оксид вуглецю(II) взаємодіє з водою і перетворюється на вуглекислий газ (так звана *конверсія CO*):



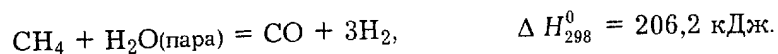
Вуглекислий газ легко відокремлюють від водню пропусканням газової суміші крізь воду під тиском, а залишки CO поглинають аміачним розчином хлориду міді(I).

Скраплення коксового газу. Коксовий газ утворюється під час високотемпературного процесу коксування кам'яного вугілля, яке разом із вуглецем містить значну кількість різноманітних вуглеводнів. За температури коксування відбувається розклад (*піроліз*) вуглеводнів і утворюється величезна кількість вільного водню. Коксовий газ містить (за об'ємом): 55 % водню, 25 % метану, 2 % етану, 4–6 % оксиду вуглецю(II), 2 % вуглекислого газу і 10–12 % азоту. Слід зазначити, що чим вища температура прожарювання вугілля, тим більше утворюється водню і менше залишається вуглеводнів.

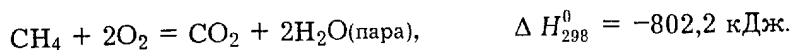
За цим способом одержують величезні об'єми водню і використовують його для синтезу аміаку.

Взаємодія метану з водяною парою. Для синтезу аміаку і гідрування вугілля водень добувають також за реакцією високо-

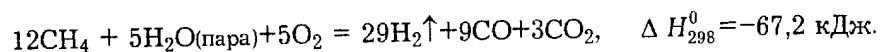
температурної (~1100 °С) взаємодії метану з водяною парою за сталого тиску:



Ця реакція ендотермічна і потребує затрат теплоти. Водень одержують, застосовуючи «внутрішнє згоряння», для чого до суміші газів додають кисень, щоб частина метану згоріла до CO_2 :



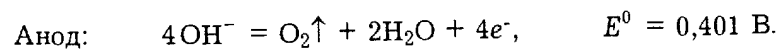
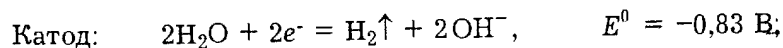
Врешті-решт співвідношення між компонентами реакційної суміші добирають таким, щоб процес був слабо екзотермічним:



Конверсією CO одержують додаткові кількості водню, а CO_2 відокремлюють, пропускаючи суміш газів під тиском крізь воду.

Конверсія метану відбувається за температури 800 °С та за наявності нікелевого каталізатора. Конверсія оксиду вуглецю(II) відбувається за температури 550 °С і наявності каталізатора, що містить активуючі домішки магнію чи хрому.

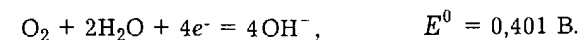
Електрохімічний розклад води. Вода має дуже низьку електропровідність, тому з метою зменшення енерговитрат у промисловості для проведення електролізу використовують лужні розчини. При цьому на електродах, які виготовляють із заліза або нікелю, відбуваються такі процеси:



Вода — дуже слабкий електроліт і малою мірою дисоціює на іони ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$), що зумовлює дуже низьку її електропровідність. Електропровідність води можна підвищити розчиненням у ній сильних електролітів — кислот, лугів або солей, які здатні забезпечити високу концентрацію носіїв електричного струму в розчинах. Розчини кислот зазвичай характеризуються вищою електропровідністю порівняно з розчинами лугів і, особливо, солей, але вони виявляють велику агресивність до матеріалів електродів — заліза і нікелю. З цієї причини у промисловості для електролізу води використовують тільки лужні розчини.

Вибір оптимальної концентрації лугів зумовлений залежністю питомої електропровідності розчинів від їхньої концентрації за різних температур. За температури 70 °С, яка є робочою температурою промислових електролізерів, максимальну електропровідність мають 22 %-й розчин NaOH і 32 %-й розчин KOH . У реальних процесах використовують 16–18 %-й розчин NaOH і 25–29 %-й розчин KOH .

У лужних розчинах відсутні катіони, які могли б відновлюватися, тому єдиним продуктом, що утворюється на катоді, є водень. Побічною катодною реакцією є електрохімічне відновлення розчиненого у воді молекулярного кисню:



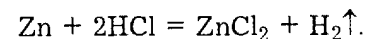
Проте її швидкість значно обмежена малою розчинністю кисню в лужних розчинах, особливо за підвищених температур. Тому на неї витрачається дуже мала частка струму, що подається на електролізер. На аноді побічні реакції відсутні. З цих причин електролізери завжди працюють з дуже високим виходом за струмом (97–98 %).

Процес електрохімічного розкладу води дуже енергомісткий. Теоретично для добування 1 м³ водню за нормальних умов потрібно затратити близько 2,8 кВт·год електроенергії. Насправді ж її затрати майже вдвічі більші внаслідок перенапруги на електродах та омичного опору електроліту й діафрагми.

Водень, одержаний за цим способом, дуже чистий, тому його застосовують для гідрогенізації жирів, а також в інших процесах каталітичного гідрування. За цим способом у промисловості добувають близько 20 % усієї кількості водню.

Інші способи добування водню з води мають лабораторне значення, оскільки їх використовують за умов, коли потрібні невеликі його об'єми.

Взаємодія деяких металів з розчинами кислот. Ці реакції найпростіші для лабораторного добування водню, їх використовував ще Г. Кавендіш. Прикладом є взаємодія цинку з розчином соляної кислоти:



Водень за цим способом добувають в апараті Кіппа (рис. 3.1), у середню кулю якого завантажують гранульований цинк. Для очищення водень пропускають крізь підкислений

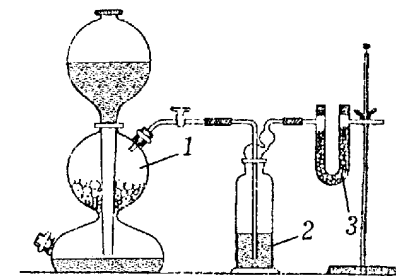
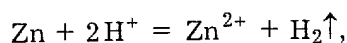


Рис. 3.1. Апарат Кіппа 1, сполучений з посудиною для промивання газу 2 та U-подібною трубкою 3 з осушником

розчин KMnO_4 або $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а для висушування — крізь концентровану H_2SO_4 .

Чистий цинк досить повільно реагує з кислотою, тому для прискорення реакції у цьому разі до кислоти додають кілька крапель розчину сульфату міді. Мідь виділяється на поверхні цинку й утворює з ним електрохімічну контактну пару, що прискорює реакцію. Якщо цинк недостатньо чистий, то разом з воднем виділятимуться газоподібні арсин AsH_3 , фосфін PH_3 , які забруднюють водень і надають йому різкого неприємного запаху.

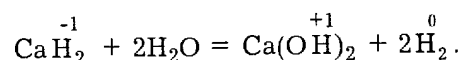
У разі добування водню за цим способом застосовують розчини сильних кислот (крім азотної), з високою концентрацією іонів водню, оскільки саме великим вмістом останніх зумовлюється швидкість таких реакцій:



$$v = k [\text{H}^+]^2.$$

Для одержання 1 м^3 водню за таким способом потрібно 2,9 кг цинку або 2,5 кг заліза.

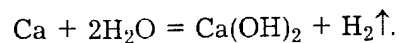
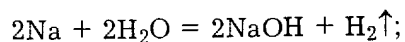
Взаємодія гідриду кальцію з водою належить до окисно-відновних реакцій диспропорціонування, оскільки відновником катіона водню виступає негативно заряджений гідрид-іон H^- :



Для добування 1 м^3 водню за цією реакцією потрібно всього 0,94 кг гідриду кальцію CaH_2 .

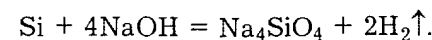
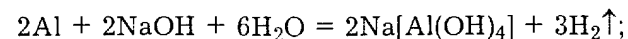
Ще менше, всього 0,357 кг гідриду літію під час взаємодії з водою утворюють 1 м^3 водню. З цієї причини його застосовують у рятувальних жилетах пілотів морської авіації.

Взаємодію лужних і лужноземельних металів із водою можна подати такими реакціями:



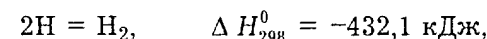
Оскільки натрій надзвичайно енергійно взаємодіє з водою, то його вводять у реакцію у вигляді амальгам натрію, яка реагує значно спокійніше. Цей спосіб добування водню використовують для відновлення в момент його виділення (*in statu nascendi*).

Взаємодію алюмінію або силіцію з їдкими лугами описують такі реакції:



Для добування 1 м^3 водню за цими способами потрібно 0,81 кг алюмінію або 0,63 кг силіцію, тому останній спосіб економічніший.

Фізичні властивості. Газоподібний водень складається з двохатомних молекул H_2 . Він безбарвний і не має запаху. Утворення молекул водню з атомів супроводжується виділенням великої кількості теплоти:



що є свідченням великої енергії зв'язку $\text{H}-\text{H}$ і значної стійкості цієї молекули.

Побудова моделі утворення молекули водню з атомів, яка була запропонована у 1927 р. німецькими фізиками В. Г. Гайтлером (1904–1989) і Ф. Лондоном (1900–1954), започаткувала сучасний етап квантово-механічного підходу до розуміння хімічного зв'язку.

Атомізація молекулярного водню відбувається під час пропускання крізь нього електричного розряду (рис. 3.2).

На рис. 3.2 подано схему установки американського фізика Р. Вуда (1868–1955), яку застосовували із цією метою. Атомарний водень утворюється в трубці С, різниця потенціалів між двома алюмінієвими електродами Е становить близько 3000–4000 В за сили струму близько 0,4 А. У трубці D

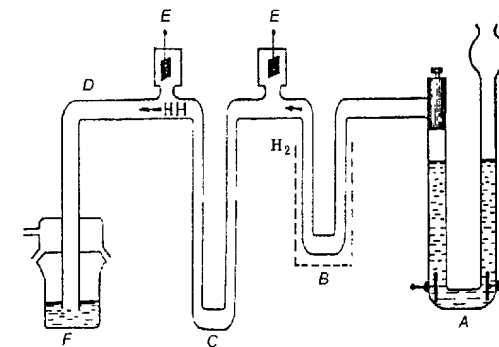


Рис. 3.2. Схема установки для одержання атомарного водню (за Р. Вудом)

міститься речовина, яка піддається дії атомів водню; справа — електролизер А та U-подібна трубка В, що міститься в середовищі, яке охолоджується, і призначена для виморожування домішок водню. Продукти реакції конденсуються в посудині F, яка також охолоджується.

Атомарний водень можна одержати і термічно — нагріванням водню розжареною електричним струмом вольфрамовою (платиновою) ниткою або пропусканням струменя водню крізь зону вольтової дуги.

У разі зіткнення двох атомів водню в газовому середовищі за високої температури вони розлітаються, як більярдні кулі, і молекула H_2 не утворюється. Це пояснюється тим, що енергія двох атомів водню перевищує енергію дисоціації молекули H_2 . За умови відведення надлишку енергії у момент зіткнення атомів водню відбувається їх взаємодія (*рекомбінація*). Цей надлишок енергії можна відвести за допомогою будь-якого твердого тіла (часточок домішок або поверхні металу), яке за цих умов нагріватиметься. На цьому явищі ґрунтується дія запропонованого американським фізиком і фізико-хіміком І. Ленгмюром (1881–1957) так званого *атомного пальника*. Потік молекул водню проходить крізь зону вольтової дуги і потрапляє на місце нагрівання (наприклад, місце зварювання двох шматків металу), захищене середовищем водню від контакту із зовнішнім середовищем. Метал нагрівається до дуже високих температур (близько $4000\text{ }^\circ\text{C}$) за рахунок рекомбінації атомів водню на його поверхні.

Молекула водню має дуже малі розміри: між'ядерна відстань у ній становить 74 пм. Це зумовлює той факт, що за звичайної температури і не дуже високого тиску водень поводить себе майже як ідеальний газ, підпорядковується законам Бойля—Маріотта і Гей-Люссака, а отже, і рівнянню газового стану $pV=nRT$. Оскільки малі молекули водню не здатні до значної деформації, то між ними не виникають помітні сили взаємодії. Наслідком цього є надзвичайно низька температура кипіння водню, яка становить лише $-252,8\text{ }^\circ\text{C}$ ($20,4\text{ K}$). У значних кількостях скраплений водень вдалося одержати лише у 1898 р. (через 130 років після його відкриття) англійському фізику Дж. Дьюару (1842–1923), чим ім'ям було названо посудину для зберігання скраплених газів.

У разі самочинного випаровування безбарвного рідкого водню за рахунок вбирання власної теплоти він кристалізується з утворенням прозорих світло-блакитних кристалів, які мають гексагональну щільну упаковку з молекулярною кристалічною ґраткою. Температура кристалізації рідкого водню становить $-257,3\text{ }^\circ\text{C}$ ($15,9\text{ K}$).

Молекулярний водень дуже погано розчиняється у воді та інших розчинниках. За температури $18\text{ }^\circ\text{C}$ його розчинність становить 1,85 об'єму в 100 об'ємах води.

Водень — найлегший з відомих газів: маса 1 м^3 водню становить 0,09 кг (для порівняння: 1 м^3 гелію вдвічі важчий).

Підймальну силу водню можна обчислити за законом Архімеда як різницю між масами куль, заповнених повітрям і воднем. Оскільки 1 м^3 повітря має масу 1,29 кг, то підймальна сила водню становить $1,29\text{ кг/м}^3$. Цим користувалися раніше, застосовуючи водень для наповнення повітряних куль та аеростатів.

Молекули водню мають велику рухливість і проникну здатність, що пояснює значну теплопровідність водню, яка перевищує теплопровідність повітря більш як у 7 разів. Цю властивість водню використовують для заповнення простору всередині електрогенераторів для прискорення охолодження ротора, який обертається з великою швидкістю, і зменшення його опору під час обертання.

Водень легко дифундує крізь різні перетинки. За високої температури він проникає навіть крізь кварц. Пропусканням його крізь тонкі металічні пластинки (фільтри) можна одержати водень практично абсолютного ступеня чистоти. У багатьох металах водень розчиняється з утворенням твердих розчинів вкоропіння. Найяскравішим прикладом цього є розчинення водню в паладії. Один об'єм паладію розчиняє до 700 об'ємів водню, що в решті-решт призводить до розтріскування паладію. Обчислено, що розчинений у паладії водень створює в ньому такий тиск, за якого за звичайних умов він перебував би у рідкому стані.

Спіни ядер атомів у молекулі водню можуть бути направлені в один бік $\uparrow\uparrow$ (паралельні спіни) або в протилежні боки $\uparrow\downarrow$ (антипаралельні спіни). Запас енергії в молекулах, що мають різні взаємні орієнтації спінів, різний, тому хімічні й фізичні властивості молекул цих двох типів також відрізняються (рис. 3.3).

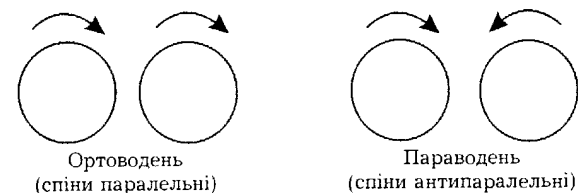
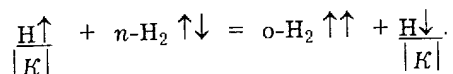


Рис. 3.3. Схема утворення молекул орто- та параводню з паралельною та антипаралельною орієнтаціями ядерних спінів

Водень, молекули якого мають паралельні ядерні спіни, називають *ортоводнем* (*o-H₂*); водень, який характеризується антипаралельними спінами, називають *параводнем* (*p-H₂*). За звичайних умов водень містить три частини ортоформи та одну параформи, але за низьких температур відносний вміст параводню зростає і за $-253\text{ }^\circ\text{C}$ можна отримати практично чистий параводень.

Орто- і параформи водню можуть переходити одна в одну під впливом парамагнітних іонів металів і молекул O_2 , NO , NO_2 , V_2O_5 та ін. Орто- і параперетворення водню виявилися дуже зручним засобом для дослідження механізму реакцій, передусім каталітичних. Так, якщо каталізатор прискорює це перетворення, то можна припустити, що водень на поверхні каталізатора (K) перебуває в атомарній формі. У цьому разі можлива реакція



Такий механізм є типовим для реакцій, які відбуваються за підвищеної температури. За низьких температур під впливом парамагнітних каталізаторів орто- і параперетворення зумовлюються змінною орієнтацією спіну в неоднорідному полі парамагнітної частинки.

Природний водень складається з трьох нуклідів: протію 1_1H , дейтерію 2_1D і тритію 3_1T . Вміст дейтерію становить близько 0,02 % (об.) порівняно з протієм і мало впливає на фізичні властивості водню. Тритій є радіоактивним нуклідом з періодом піврозпаду 12,5 року і в природному водні відсутній.

Дейтерій відкрив спектральним методом у 1932 р. американський фізико-хімік Г. К. Юрі (1893–1981) із співробітниками. Маса дейтерію дорівнює 2,01474, тобто вдвічі перевищує масу атома протію. Деякі властивості цих нуклідів наведено нижче.

Властивість	Протій	Дейтерій
Температура кипіння, К	20,39	23,57
Температура плавлення, К (у потрійній точці)	13,96	18,72
Теплота випаровування, Дж/моль (за тиску 25,9 кПа)	922,7	1269,6

Атоми водню в молекулі протію коливаються з високою швидкістю — близько $1,32 \cdot 10^{14}$ коливань за секунду ($4405,3 \text{ см}^{-1}$). Частота коливань атомів у молекулі дейтерію менша ($3118,8 \text{ см}^{-1}$), ще повільніше коливаються атоми в молекулі тритію ($2446,5 \text{ см}^{-1}$).

З погляду хімічної кінетики протій і дейтерій нерівноцінні. Дейтерій зазвичай реагує повільніше від протію, хоча відомі деякі реакції (наприклад, утворення аміаку з водню та азоту за наявності пари ртуті), швидкість яких зростає в разі заміни протію на дейтерій.

Хімічні властивості. Атом водню в основному стані має електронну конфігурацію $1s^1$, яка є найпростішою. Наявність тільки одного валентного електрона на одній валентній орбіталі відповідає його здатності в усіх сполуках бути одновалентним. Сполуки, число яких у водню найбільше порівняно з іншими елементами, можуть утворюватися з виникненням ковалентного

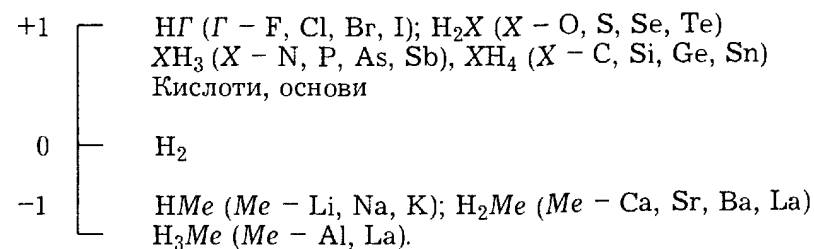
зв'язку, коли спільна електронна пара з атомом якогось неметалу певною мірою зміщується у бік більш електронегативного елемента. Можуть також утворюватися іонні сполуки з найактивнішими металами — лужними, лужноземельними, а також лантаноїдами, з якими водень, присднуючи електрон, перетворюється на однозарядний негативний іон. Із d -металами він утворює металоподібні сполуки, в яких електрони водню залучаються до спільної системи металічного зв'язку.

Водневі сполуки мають низку цікавих особливостей та аномалій, пов'язаних, зокрема, з утворенням водневого зв'язку, донорно-акцепторними взаємодіями, трицентровим зв'язком тощо.

Високий потенціал іонізації (13,6 еВ) і низька спорідненість до електрона (0,715 еВ) свідчать про порівняно невелику хімічну активність цього елемента. У хімічних реакціях водень поводить себе як неметал. Його електронегативність становить 2,1. У сполуках з найтипівішими неметалами його атом поляризований позитивно й, отже, йому відповідає ступінь окиснення +1. У сполуках з металами та слабко електронегативними неметалами атом водню поляризований негативно і має ступінь окиснення -1.

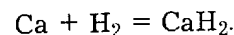
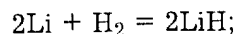
Сполуки водню з іншими елементами називають просто водневими сполуками, або *оводнями*. У межах оводнів, утворених елементами однієї групи періодичної системи, існують як такі, в яких атом водню поляризований позитивно і йому відповідає ступінь окиснення +1, так і такі, в яких він поляризований негативно і має ступінь окиснення -1. Оскільки ступінь окиснення — це умовний заряд, формальна величина, можна вважати, що у водневих сполуках з неметалами водень має ступінь окиснення +1, а з металами -1. За такого підходу дещо спрощується якісна картина зіставлення подібних за складом хімічних сполук.

Можливі ступені окиснення водню та його найхарактерніші сполуки можна подати такою схемою:



Сполуки

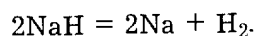
Бінарні сполуки. У реакціях з найактивнішими металами молекулярний водень поводить себе як окисник, відновлюючись, приєднує електрон і перетворюється на негативно заряджений гідрид-іон H^- , який разом із катіоном металу утворює кристалічну іонну солеподібну сполуку. Слід зазначити, що окиснювальна функція для водню малохарактерна. Гідриди металів утворюються під час нагрівання реагентів:



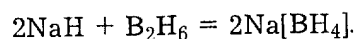
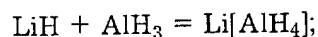
Найстійкішим до нагрівання в інертному середовищі серед гідридів лужних металів є LiH , що видно з порівняння наведених нижче значень теплот їх утворення:

Гідрид	LiH	NaH	KH
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	90,4	53,6	41,0

Для s-елементів другої групи періодичної системи не спостерігається закономірної зміни стійкості гідридів. Від берилію до кальцію їх стійкість наростає, а далі зменшується у напрямку до барію. Взагалі ж гідриди порівняно легко розщеплюються під час нагрівання на метал і водень:

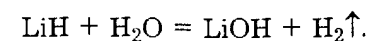


Гідрид-іон H^- порівняно з атомом H водню має дуже великі розміри, його іонний радіус (136 пм) перевищує іонний радіус фтору (133 пм). Електронна пара гідрид-іона в гідридах металів слабо стабілізована і легко руйнується, але інколи вона може брати участь в утворенні донорно-акцепторного зв'язку, наприклад:



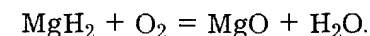
Добуті комплексні гідриди також нестійкі. Гідрид $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ широко застосовують в органічній хімії як один з найактивніших гідрувальних агентів.

Гідриди надзвичайно чутливі до вологи і швидко руйнуються за її наявності. Це зумовлено дуже сильно вираженими відновними властивостями гідрид-іонів. За величиною стандартного електродного потенціалу ($\Delta E_{\text{H}_2/\text{H}^-}^0 = -2,34 \text{ В}$) гідрид-іон розміщений серед таких найактивніших відновників, як лужні та лужноземельні метали, тому гідриди легко взаємодіють із водою:



Ще легше, з вибухом, вони взаємодіють із кислотами.

Деякі з гідридів займаються на повітрі:

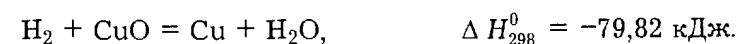
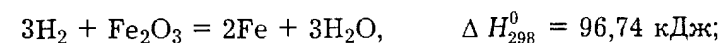
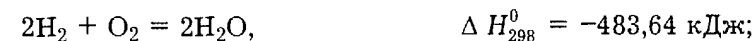


Найхарактернішими для водню є відновні властивості. Вони виявляються переважно відносно металів і деяких оксидів.

Молекулярний водень за звичайних умов малоактивний. Лише зі фтором за будь-яких умов він взаємодіє з вибухом.

Цікаво, що швидкість реакції взаємодії фтору з воднем значною мірою залежить від матеріалу, з якого виготовлена посудина, де відбувається реакція. У магнісній посудині на холоді й у темряві водень і фтор не взаємодіють.

Із хлором водень взаємодіє при освітленні, з киснем — у разі нагрівання. Він реагує також із бромом, сіркою, йодом, селеном і телуrom. З азотом водень реагує лише за нагрівання, високого тиску і наявності каталізатора з утворенням аміаку. Аналогічно він реагує і з вуглецем з утворенням вуглеводнів. Безліч найрізноманітніших органічних сполук утворюється під час взаємодії водню з оксидом вуглецю(II). У цьому разі утворення певної сполуки залежить від умов перебігу реакції.



У водному розчині відновні властивості газоподібного молекулярного водню виражені слабко. Саме тому його легко очистити від домішок газів (H_2S , PH_3 , AsH_3) пропусканням крізь підкислені розчини перманганату або дихромату калію.

Відновні властивості атомарного водню або водню в момент виділення виражені значно сильніше. Вже за звичайної температури він відновлює деякі оксиди (CuO , PbO , HgO , Ag_2O , Bi_2O_3), сульфід та галогеніди. Такий водень утворюється під час пропускання газоподібного молекулярного водню крізь електричну дугу, виділяється з розчинів на поверхні металів у разі взаємодії їх з кислотами або амальгами натрію з водою, а також на катоді під час електролізу водних розчинів електролітів. Атомарний водень може існувати дуже короткий час (0,3–0,5 с), але й цього часу достатньо, щоб взаємодія з реагентом відбулася. Так, якщо в розчин сірчаної кислоти вмістити кілька шматочків металічного цинку, а потім додати розчин перманганату калію, то активний атомарний водень відновлюватиме перманганат, і розчин швидко знебарвиться. Водночас пропускання молекулярного водню крізь підкислений розчин перманганату калію не призводить до відновлення останнього, тому колір розчину не змінюється.

Взагалі хімічна активність атомарного водню настільки висока, що він здатний взаємодіяти із сіркою та азотом уже за звичайної температури.

Швидкість реакцій, що відбуваються за участю водню визначається його станом. Наприклад, процес взаємодії оксиду міді(II) CuO з атомарним воднем відбувається з великою швидкістю за звичайних умов, а з молекулярним воднем за аналогічних умов ця реакція йде надзвичайно повільно, достатню швидкість вона має лише в разі нагрівання.

Умовно водневі сполуки елементів поділяють на наведені нижче групи.

Гідриди сольової природи тверді, утворюються найактивнішими металами (лужними, лужноземельними, лантаноїдами) під час безпосередньої взаємодії з воднем. Вони легко руйнуються водою з виділенням водню й утворенням луку.

Полімерні гідриди (наприклад, $(\text{AlH}_3)_x$, $(\text{BeH}_2)_x$, $(\text{GaH}_3)_x$ та ін.) у разі безпосередньої взаємодії елементів не утворюються, їх можна добути лише непрямим шляхом. Вони бувають твердими (наприклад, $(\text{AlH}_3)_x$, $(\text{ZnH}_2)_4$, $(\text{GaH}_3)_x$ та ін.) і рідкими (Ga_2H_6). Водою вони руйнуються з виділенням водню та осаду гідроксиду, а також здатні до утворення гібридних комплексів.

Гідриди d-елементів тверді, металопоподібні, часто не мають певного стехіометричного складу (NbH , TiH_{1-2}), водою не розкладаються.

Водневі сполуки бору і р-елементів IV групи леткі, утворюються лише непрямим шляхом. Сполуки вуглецю водою не

розкладаються, відщеплюють водень тільки за високої температури. Бінарні водневі сполуки з рештою елементів цієї групи розкладаються водою подібно до полімерних гідридів.

Водневі сполуки р-елементів V групи леткі, їх можна добути переважно непрямим шляхом. Ці сполуки, а також їхні органічні похідні з кислотами утворюють солі типу амонійних.

Водневі сполуки р-елементів VI та VII груп леткі, утворюються під час безпосередньої взаємодії елементів. Їхні водні розчини є кислотами.

Спільним для всіх типів водневих сполук є зменшення термічної стійкості аналогічних за складом речовин у групі згори вниз. У цьому самому напрямку зменшується стійкість до води і зростає їхня відновна здатність.

Вода. Найпоширенішою в природі й найважливішою для людини сполукою водню є вода. Нашу планету без перебільшення можна назвати планетою води. Вода вкриває $\frac{3}{4}$ поверхні земної кулі. Загальна кількість води на Землі становить близько 1500 млн км^3 ($1,45 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$), або $\frac{1}{4500}$ маси земної кулі. З води зародилося життя на Землі, вода його розвиває і підтримує.

Водні ресурси земної кулі складаються з води морів та океанів (1350 млн км^3) мінералізацією близько 35 г/л; води полярних льодовиків (30–50 млн км^3) прісної, але недоступної для використання; води річок та озер (0,4 млн км^3) прісної і доступної для використання; підземної води, яка залягає до глибини 800 м (4 млн км^3) та до 1600 м (4 млн км^3) прісної або мінералізованої.

Вода є надзвичайно важливою технологічною речовиною. Жодне виробництво не обходиться без використання величезних мас води. Наприклад, для добування 1 т заліза використовують 300 т води. Загальні витрати чистої води в Україні становлять близько 0,01 км^3 щодоби. Це стільки, скільки її є приблизно в двох кілометрах течії Дніпра. Найкращою для споживання людиною є вода глибоких артезіанських свердловин. Вона чиста, достатню мінералізована і містить переважно потрібні людині розчинені солі.

Прийнятною є очищена вода річок. Очищення річкової води — це складний технологічний процес, який включає фільтрування та обробку спеціальними речовинами (хлором, озоном) для знешкодження шкідливих бактерій, що містяться в ній. Іноді воду додатково опромінюють ультрафіолетовим світлом. Для вилучення розчинених солей воду переганяють або дистилують.

Як з фізичного, так і з хімічного поглядів вода є однією з найскладніших речовин, яку до того ж дуже важко виділити в чистому вигляді.

Фізичні властивості води. Чиста вода — прозора, рухома, безбарвна за звичайних умов рідина, яка не має ні запаху, ні

смаку. Вона складається з кутових молекул H_2O , кут між двома зв'язками $\text{H}-\text{O}$, становить $104,5^\circ$ (рис. 3.4).

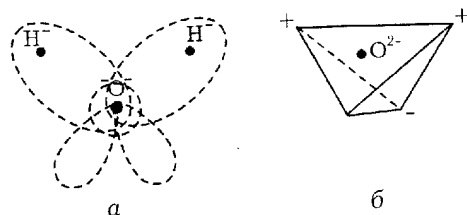


Рис. 3.4. Будова молекули води:
а — електронні орбітали;
б — тетраедричне розміщення зарядів навколо атома кисню

Молекули води полярні (диполі). Дипольний момент $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл · м (1,84 D). У конденсованому стані (рідкому або твердому) вода значною мірою асоційована, кожна її молекула утворює із сусідніми по два міжмолекулярні водневі зв'язки, тому в просторі кожен атом кисню оточений чотирма найближчими атомами водню — двома «своїми», з коротшими зв'язками, і двома «чужими», з довгими зв'язками. Водневі зв'язки між молекулами води набагато міцніші порівняно з іншими подібними речовинами. Навіть у «холодній» парі вода перебуває у досить асоційованому стані. В органічних розчинниках її молекули димеризовані $(\text{H}_2\text{O})_2$.

Будова рідкої води остаточно ще не з'ясована. Рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що молекули води у рідкій розміщені так, що між ними утворюються порожнини, не зайняті молекулами канали мікроскопічних розмірів. Внаслідок теплового руху ці фрагменти весь час розпадаються, перегруповуються й утворюються знову. Окремі молекули, які в даний момент не беруть участі в утворенні водневих зв'язків, потрапляють до цих каналів і набувають більшої рухливості, ніж інші. Це свідчить про те, що в рідкій воді не всі молекули відіграють однакову роль: одні — потрапляють до порожнин, інші — займають місця у «стінках» порожнин. Внаслідок цього вода набуває різних аномальних властивостей. Під час охолодження води розміри асоціатів збільшуються, але водночас порожнини заповнюються, оскільки уповільнюється рух молекул, зростає густина води. За температури 4°C (точніше, $3,98^\circ\text{C}$) вода має найбільшу густину, яка умовно прийнята за одиницю густини 1 г/см^3 . У разі охолодження води до температури 0°C утворюються восьмимолекулярні асоціати. Такі агрегати з 8 молекул уже мають виражену «кригову» структуру. Порожнини вивільнюються, й об'єм рідини збільшується. В упорядкованій кристалічній структурі льоду кожна молекула води тетраедрично оточена чотирма іншими сусідніми молекулами (рис. 3.5). У результаті утворюється ажурна гексагональна кристалічна ґратка (типу три-

диміту), в якій є порівняно великі порожнини діаметром 520–690 пм. Здатність води розширюватись під час кристалізації треба завжди брати до уваги в практичній діяльності, оскільки при цьому створюються значні тиски, і ємкості, в яких вона перебуває, можуть легко зруйнуватися. За рахунок цього вода, зокрема, руйнує камінь, шляхове покриття.

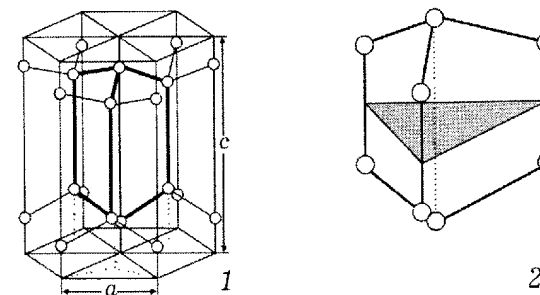


Рис. 3.5. Кристалічна ґратка льоду (1) та структура асоціату $(\text{H}_2\text{O})_8$ — «кригової» молекули (2); ($a = 450$ пм, $c = 730$ пм). Елементарну комірку виділено темними лініями

Отже, розширення води під час замерзання пов'язане з тим, що в разі нерегулярного розміщення в просторі молекули у рідкій воді займають менший об'єм порівняно з цілком регулярною орієнтацією в разі утворення кристалічної структури. Наслідком збільшення об'єму води під час кристалізації, згідно з принципом Ле Шательє, є зниження температури кристалізації при підвищенні зовнішнього тиску.

За високих тисків можуть утворюватись інші форми льоду з більшою густиною. Звичайний лід існує до тиску 200 МПа. За тиску понад 220 МПа утворюється лід III густиною $1,5 \text{ г/см}^3$. Такий лід тоне у воді. В разі охолодження до температури -50°C і за тиску 300 МПа утворюється лід II, який має ще більшу густину, ніж лід III. За тиску 500 МПа можна добути лід V. Він тоне у воді і не тоне за температури 0°C . За тиску 2000 МПа існує лід VI. Він плавиться під зазначеним тиском за температури 80°C . Нарешті, за тиску 4000 МПа утворюється лід VII, густина якого ще вища, а температура плавлення за таких умов становить 175°C . У природі такі різновиди льоду не виявлено.

Електропровідність води залежить від ступеня її очищення. Теоретичне значення цього параметра за температури $20-25^\circ\text{C}$ становить $3,8 \cdot 10^{-6}$ См/м. Найчистішу воду зі значенням електропровідності $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-6}$ См/м одержав у 1894 р. німецький хімік Ф. Ф. Г. Кольрауш (1840–1910) шляхом 42-разової вакуум-

ної перегонки в спеціальній апаратурі. Електропровідність звичайної дистильованої води внаслідок вбирання нею вуглекислого газу з повітря та утворення іонів H^+ і HCO_3^- дорівнює $(80-100) \cdot 10^{-6}$ См/м (так звана *рівноважна вода*).

Вода має величезну теплоємність. Теплоємність речовини визначають за зміною температури речовини в разі поглинання нею певної кількості теплоти. Якщо до кількох різних речовин підвести однаково кількість теплоти, то більше нагріється та з них, яка має меншу теплоємність. Теплоємність речовини у розрахунку на одиницю її маси називають *питомою теплоємністю*. Якщо останню виразити як відношення теплоємності речовини до теплоємності еквівалентної маси води за температури $15^\circ C$, то дістанемо безрозмірне значення *відносної теплоємності*:

Речовина	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	Al(r.)	Fe(r.)	C(r.)	Hg(r.)	$CaCO_3(r.)$	MgO(r.)	HgS(r.)
Відносна теплоємність	1	0,485	0,212	0,11	0,17	0,033	0,2	0,21	0,05

Кількістю теплоти, що виділяється під час охолодження 1 м^3 води на $1^\circ C$, можна нагріти 1000 м^3 повітря на $3^\circ C$. Цей процес відбувається в природі, коли настає холодна пора. Нагріта влітку вода океанів і морів, поступово охолоджуючись, нагріває величезні об'єми повітря і перешкоджає різкому зниженню температури. За відсутності у воді цієї властивості клімат Землі був би вкрай несприятливим для життя людини.

Вода має надзвичайно високу *приховану теплоту плавлення*. Щоб розтопити 1 кг льоду необхідно затратити $332,4 \text{ кДж}$ енергії (це вдвічі більше за приховану теплоту плавлення сталі і в 15 разів більше за приховану теплоту плавлення свинцю). Завдяки цьому щедре весняне тепло повільно зігріває землю, не спричиняє катастрофічних повеней.

Нарешті, вода характеризується надзвичайно високою *теплотою випаровування* (кількість теплоти, необхідна для певного випаровування 1 г речовини). За температури $100^\circ C$ теплота випаровування води становить $2,225 \text{ кДж/г}$, за $25^\circ C$ — $2,44 \text{ кДж/г}$. Отже, щоб випарувати 1 л води, потрібно затратити понад 2000 кДж енергії. Величезне значення теплоти випаровування води зумовлює її високу температуру кипіння, оскільки лише за температури $100^\circ C$ пружність водяної пари досягає атмосферного тиску, і вода починає кипіти.

Завдяки високим значенням теплоємності води, прихованої теплоти плавлення льоду та дуже високому значенню теплоти випаровування, які пов'язані з великими витратами теплоти на руйнування асоційованої структури води, вона є регулятором клімату на Землі. Найбільш помірний клімат спостерігається поблизу великих водних басейнів — на берегах морів і океанів.

Влітку моря послаблюють спеку, бо вода повільно нагрівається. Багато теплоти витрачається на випаровування води. Краплі дощу, пронизуючи повітря, вбирають його теплоту й охолоджують атмосферу. Багато теплоти вбирається при таненні вічних снігів і льодовиків.

Взимку, навпаки, атмосфера нагрівається за рахунок замерзання великих мас води, й особливо, коли кристалізація води відбувається в повітряному просторі, — йде сніг.

Вода є прекрасним розчинником багатьох неорганічних та органічних речовин. При цьому розчинність газів, рідин і твердих речовин великою мірою залежить від їхньої природи. Майже всі гази, які складаються з полярних молекул, добре розчиняються у воді. Розчинність газів зростає зі збільшенням їх тиску та зниженням температури. Неполарні гази у воді розчиняються погано, але розчинність кисню, молекули якого парамагнітні, вища, ніж розчинність азоту, хоча парціальний тиск атмосферного азоту вчетверо вищий, ніж кисню. Справді, розчинність кисню в 1 об'єм води за температури $0^\circ C$ становить $0,0491 \text{ об'єм}$, а за $20^\circ C$ — $0,0311 \text{ об'єм}$, тоді як розчинність азоту в 1 об'єм води за $0^\circ C$ досягає лише $0,0236 \text{ об'єм}$. Розчинений у воді кисень відіграє вирішальну роль у житті всіх гідробіонтів (організмів, які живуть у воді).

Розчинність у воді рідин в основному залежить від характеру молекул, з яких вони складаються. Полярні рідини зазвичай добре розчиняються у воді.

З неорганічних солей добре розчиняються у воді нітрати; переважна більшість хлоридів і сульфатів, тому в природній прісній воді завжди є аніони Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- та катіони Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . У морській воді найбільше міститься хлориду натрію, а в аналітичних кількостях містяться ще близько 60 хімічних елементів. Деякі вчені вважають, що у морській воді присутні всі стійкі елементи. Вода є ідеальним середовищем (розчинником) для перебігу різноманітних хімічних реакцій. Часто вона виявляє каталітичну дію.

Деякі фізичні сталі води наведено нижче.

Температура замерзання (за тиску $101,3 \text{ кПа}$)	$0,00^\circ C$ ($273,16 \text{ K}$)
Температура кипіння (за тиску $101,3 \text{ кПа}$)	$100,0^\circ C$ ($373,16 \text{ K}$)
Густина льоду (за температури $0^\circ C$ і тиску $101,3 \text{ кПа}$)	$0,9168 \text{ г/см}^3$
Густина води (г/см^3) за температури, $^\circ C$	0 3,98 20 25
	0,999868 1,000000 0,998230 0,997071
Критична температура	$647,26 \text{ K}$
Критичний тиск	$22,15 \text{ МПа}$
Молярна теплоємність C_p	$34,81 \text{ Дж}$

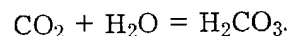
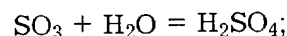
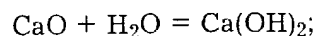
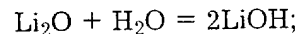
Теплота плавлення льоду	5,98 кДж/моль
Молярне підвищення температури кипіння	0,513
Дипольний момент молекули води	$0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл · м
Між'ядерна відстань О-Н	95,8 пм
Уявний радіус у кристалах молекул H_2O	170 пм
Енергія дисоціації $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	492 кДж/моль
Енергія дисоціації $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}^-$	420,9 кДж/моль

Хімічні властивості води. Відносно нагрівання вода є досить стійкою сполукою. Вона практично не розкладається під час нагрівання до температури 1200°C , і тільки за вищих температур термічно дисоціює на атом Н і групу $-\text{OH}$. За температури 5000°C вода розкладається з вибухом.

Відносно різноманітних хімічних сполук вода поводить себе як досить активний реагент. Вона може реагувати з речовинами як неорганічного, так і органічного походження. Під час взаємодії з ними вона може руйнуватися або залишатися незмінною.

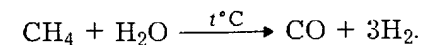
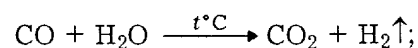
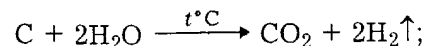
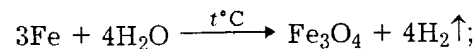
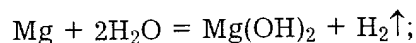
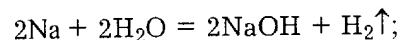
Найхарактернішими для води є хімічні реакції, наведені нижче.

1. Приєднання основних та кислотних оксидів з утворенням основ і кислот:

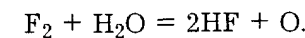


2. Приєднання до основ, кислот і солей з утворенням кристалогідратів, наприклад: $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

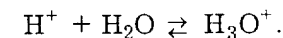
3. Окиснення за рахунок водню в ступені окиснення +1 сильних відновників за звичайних умов або за високої температури:



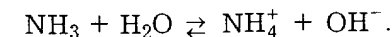
4. Відновлення за рахунок кисню в ступені окиснення -2 . Наприклад, водяна пара горить у середовищі фтору:



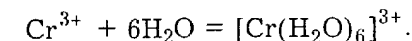
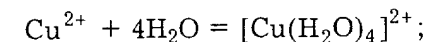
5. Участь у донорно-акцепторних взаємодіях. За рахунок донорних властивостей атома кисню, який має дві неподілені пари електронів, вода часто відіграє роль ліганда в реакціях комплексоутворення. Вона може бути і донором протона, тому в кислотно-основних перетвореннях відіграє роль *амфоліту*:



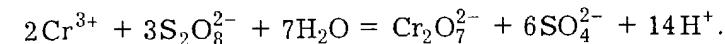
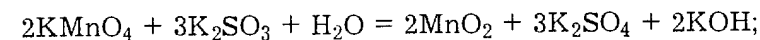
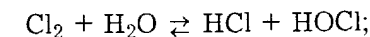
Згідно з протонною теорією кислот і основ Й. Н. Бренстеда (1879–1947) в цій реакції вода є основою. Відносно електролітів, здатних приєднувати протон, вода поводить себе як кислота, наприклад:



Вона утворює велику кількість аквакомплексів:



Вода може не лише створювати середовище, а й бути безпосереднім учасником окисно-відновних реакцій:



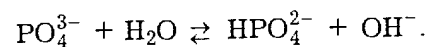
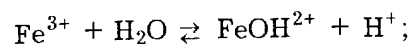
Чиста вода є дуже слабким електролітом і майже не проводить електричний струм. Іонний добуток води за температури 22°C відповідає стану рівноваги:



і дорівнює

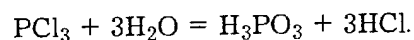
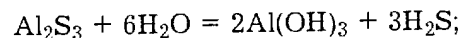
$$K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

У водних розчинах зазначену рівновагу дисоціації можна зміщувати у той чи інший бік не лише розчиненням у воді кислот чи лугів, а й солей слабких кислот або основ (гідроліз солей):



Внаслідок цих реакцій змінюється концентрація протонів або гідроксил-іонів.

Відомо багато сполук, які повністю розкладаються водою, наприклад:



Важка вода. Сполуку D_2O (оксид дейтерію) називають *важкою водою*. Вперше її одержали у 1933 р. американські хіміки Г. Н. Льюїс (1875–1946) та Ф. Г. Спеддінг (1902–1989) електролізом лужного розчину. Вміст її у морській воді становить близько 0,018 %, тому для добування 1 кг важкої води необхідно розкласти 170 т звичайної води. Одержують D_2O електролізом звичайної води (іони дейтерію розряджаються повільніше, ніж іони протію), фракційною дистиляцією рідкого водню та іншими методами. Температура її плавлення становить 3,8 °С, густина — 1,104 г/см³, температура кипіння 101,43 °С, іонний добуток — $0,2 \cdot 10^{-14}$. Біологічні процеси у важкій воді відбуваються дещо повільніше, ніж у звичайній.

Виробляють важку воду у великих кількостях. Її широко використовують в атомній енергетиці. В ядерних реакторах її застосовують для уповільнення нейтронів.

Застосування

Водень і воду використовують дуже широко. Водень у величезних кількостях застосовують для синтезу аміаку та різноманітних органічних речовин. Часто його використовують для відновлення оксидів металів.

Воду широко застосовують у побуті, промисловості та сільському господарстві. Немає жодного виробництва, в якому не застосовувалась би вода, тому вона є надзвичайно цінною речовиною, до якої треба дуже дбайливо ставитися.

Розділ 4 КИСЕНЬ

Загальна характеристика

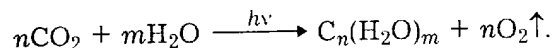
Кисень — найпоширеніший елемент на Землі (вміст 58 % (мол.) або 47,2 % (мас.)). Завдяки високій реакційній здатності він визначає форму існування на Землі всіх інших елементів періодичної системи, утворюючи з ними безліч хімічних сполук. Його значення було особливо великим у період формування земної кори. Існує припущення, що наявність кисню в атмосфері зумовлена вторинними процесами — життєдіяльністю зелених рослин.

Наведені факти визначили провідну роль кисню в становленні й розвитку хімічної науки. Ще видатний шведський хімік Й. Я. Берцеліус (1779–1848) стверджував, що кисень — це та вісь, навколо якої обертається хімія. Слід згадати, що значною мірою на основі кисню та його найважливішої сполуки — води — було засновано класифікацію неорганічних сполук, започатковано вивчення кислотно-основної взаємодії та окисно-відновних реакцій. До 1961 р. використовували кисневу шкалу атомних мас елементів. Кисень відіграє важливу роль у процесах, пов'язаних із забезпеченням життєдіяльності тварин і рослин.

Поширення в природі

Кисень входить до складу більшості природних неорганічних та органічних речовин. Відомо близько 1400 мінералів, які містять кисень. У зв'язаному стані на Землі він є у гідросфері (85,82 % (мас.)) і літосфері (47 % (мас.)). До важливих кисневмісних мінералів належать *кварц* та його модифікації (вміст кисню 53 % (мас.)), алюмосилікати (*польові шпати, слюди, глина* — 56 % (мас.)), *вапняки* тощо, а також речовини тваринного і рослинного походження (наприклад, в організмі людини міститься до 65 % (мас.) кисню).

У вільному стані кисень є в атмосфері (23,1 % (мас.) або 20,95 % (об.)), що становить $1,5 \cdot 10^{15}$ т. Зазначена кількість не перевищує 0,0001 загального вмісту кисню в земній корі. Кисень повітря витрачається на процеси горіння, дихання, гниття, іржавіння й водночас він безперервно регенерується завдяки фотосинтезу:



Для задоволення потреб живих істот у кисні важливим є лише його парціальний тиск. Хоча вміст кисню в повітрі у відсотках залишається без змін, його парціальний тиск на значних висотах стає недостатнім внаслідок розрідженості атмосфери. Саме тому під час підймання на гірські вершини або висотних польотів організм людини зазнає кисневого голодування. Заслуга з'ясування причин шкідливого впливу розрідженого повітря на кисневий обмін в організмі людини належить видатному російському фізіологу І. М. Сеченову (1829–1905).

Історична довідка

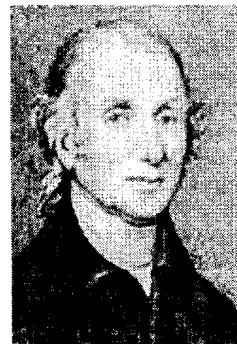
Світовий пріоритет відкриття кисню належить Китаю. Китайський філософ VIII ст. Мао-Хоа уже знав про наявність у складі повітря двох газів, один з яких має властивість підтримувати дихання і горіння.

Аналогічну думку в 1669 р. висловив і англійський лікар Дж. Майов (1640–1679), який помітив, що під час нагрівання металу на повітрі завжди утворюється землисте тіло, яке важче за взятий до нагрівання метал. Однак підтвердити наявність кисню в повітрі жодними прямими дослідженнями ні сам Дж. Майов, ні його попередники не змогли.

У 1772 р. кисень одержав видатний шведський хімік К. В. Шеєле (1742–1786), який зробив це не менш ніж п'ятьма способами: розкладом оксиду ртуті(II), сурику, селітри, азотної кислоти та дією розчину сірчаної кислоти на піролюзит (MnO_2). К. В. Шеєле називав кисень вогняним повітрям, але оскільки він не надавав великого значення своїм дослідженням, то й не квапився друкувати їх результати. Його книжка «Хімічні статті про повітря та вогонь» була надрукована лише в 1777 р.

Відкриття кисню в Європі приписують англійському вченому Дж. Прістлі. Він вивчав гази, які виділяються під час нагрівання природних і штучних твердих речовин. У 1774 р., досліджуючи процес розкладу оксиду ртуті(II) під час нагрівання, Дж. Прістлі добув кисень і дослідив деякі його властивості. Зокрема, він встановив погану його розчинність у воді та надзвичайну здатність підтримувати горіння і дихання живих істот. Він провів

досить цікавий дослід з мишами, утримуючи їх в атмосфері нового газу. Його дуже вразив той факт, що в атмосфері кисню миші почували себе набагато краще, ніж у повітрі. «Хто знає, — писав Дж. Прістлі, — може, цей газ стане незабаром модним предметом розкоші? Поки що лише я і мої дві миші скористалися привілеєм дихати ним». Стаття Дж. Прістлі про відкриття кисню була опублікована в тому ж таки році, тобто на три роки раніше, ніж це зробив К. Шеєле. Саме тому пріоритет відкриття кисню залишився за Дж. Прістлі.



Джозеф Прістлі

Джозеф Прістлі (1733–1804) — англійський хімік і матеріаліст-метафізик, послідовний прихильник теорії флогістону. В історію хімії увійшов як «батько пневмохімії» — хімії газів. Одержав хлороводень, сірчистий газ, оксид вуглецю(II) та аміак. Відкрив «виправлення» рослинами повітря, зіпсованого живими тваринами, проте не зумів узагальнити це відкриття і не зробив із нього висновку, що продукти дихання живих тварин слугують продуктом живлення рослин. Внаслідок вільнодумства Дж. Прістлі було відлучено від церкви і в 1794 р. він емігрував до США.

Проста речовина

Добування. Основним промисловим методом добування кисню є виділення його з повітря за допомогою скраплення останнього та фракційної дистиляції. Оскільки кисень є газом, щоб його перевести у рідкий стан газ необхідно спочатку охолодити до температури, нижчої за критичну, яка досить низька (-118°C), а потім піддати дії високого тиску.

Критична температура індивідуальних речовин — це температура, за якої зникають відмінності у фізичних властивостях рідини і пари, що перебувають у стані рівноваги. За критичної температури, густина насиченої пари дорівнює густині рідини, межа поділу між ними зникає, і теплота пароутворення дорівнює нулю.

Принцип дії машини для скраплення повітря запропонував німецький фізик і інженер К. Лінде (1842–1934). Повітря стискають приблизно до 100 кПа, воно при цьому нагрівається. Гаряче стиснене повітря проходить крізь холодильник, де воно охолоджується до кімнатної температури, а потім тиск повітря різко знижують (до ~ 10 кПа). При цьому внаслідок розширення повітря охолоджується приблизно на 30°C (ефект Джоуля—Томсона). Повторюючи цей цикл багаторазово, можна охолодити повітря (або кисень) до температури, нижчої за

критичну температуру газів, які входять до його складу. Після цього під час чергового охолодження, що відбувається внаслідок розширення газу і супроводжується зниженням його тиску, газ переходить у рідкий стан.

Кисень має вищу температуру кипіння ($-183\text{ }^{\circ}\text{C}$) порівняно з азотом ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), тому під час дистиляції азот випаровується і збирається для використання, а кисень залишається в рідкому стані в нижній частині ректифікаційної колони (рис. 4.1, а). Такий кисень містить незначні домішки азоту, вуглекислого газу та близько 3 % аргону, який має близьку до кисню температуру кипіння ($-186\text{ }^{\circ}\text{C}$).

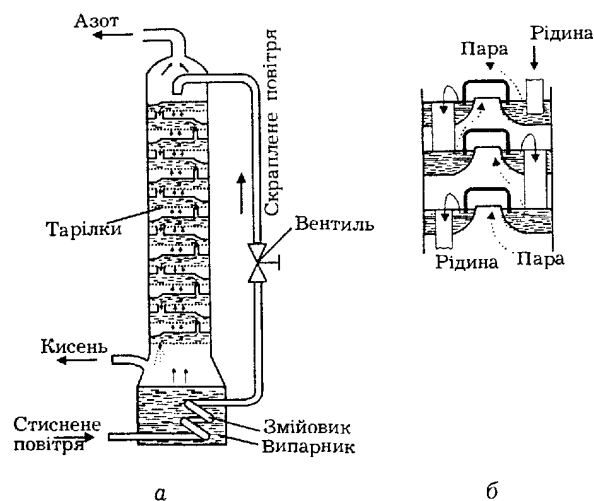


Рис. 4.1. Загальна схема ректифікаційної колони (а) та схема роботи її тарілок (б)

якомога щільнішого контакту, що зумовлює постійний обмін молекулами речовин між фазами (див. рис. 4.1, б). За рахунок цього молекули речовини з нижчою температурою кипіння (у даному разі — азоту) частіше потрапляють у потік пари, а з вищою (кисню) — у потік рідини. За однакових температур у рідині переважає вміст кисню, а в паровій фазі — азоту. Наприклад, за температури $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ рідина містить близько 60 % кисню, а пара — лише 30 %. За рахунок цього в разі випаровування повітря рідина збагачується на кисень, а пара — на азот; температура кипіння рідини поступово збільшується. Ректифікаційна колона працює безперервно, причому ступінь розділення обох речовин тим вищий, чим більше число тарілок у ній.

Процес *дефлегмації* є протилежним до ректифікації і відбувається одночасно з ректифікацією у тих самих колонах. Зміст дефлегмації полягає в тому, що пара речовин у верхній частині колони піддається

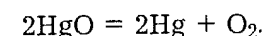
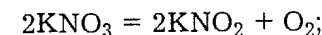
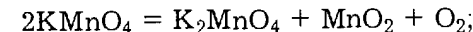
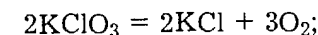
У ректифікаційних колонах проводять одночасно ректифікацію та дефлегмацію. **Ректифікацію** здійснюють так, що дистилат, зібраний у даному відділенні ректифікаційної колони, піддається вторинній перегонці в другому відділенні, розміщеному над ним, потім одержаний дистилат піддається перегонці в наступному відділенні і т. д. Потік пари спрямовують вгору, а потік рідини — вниз. Для обох потоків за допомогою спеціальних пристроїв — так званих *тарілок* — забезпечують умови для

охолодженню, недостатньому для її повної конденсації. В результаті конденсується лише пара тієї речовини, яка має вищу температуру кипіння, і таким чином компоненти рідини відокремлюються один від одного.

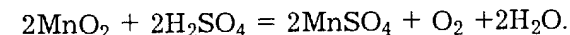
Кисень високого ступеня чистоти добувають електролізом води. Цей метод використовують переважно для добування водню (катодний процес), але одночасно на аноді одержують другий корисний продукт — кисень.

Кисень зберігають і транспортують під тиском 15 МПа у сталевих балонах, пофарбованих у блакитний колір з чорним написом «Кисень». Великі кількості кисню зберігають у скрапленому стані. Для цього використовують спеціальні ємкості (так звані *танки*), які мають ефективну теплоізоляцію.

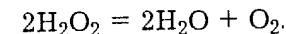
Лабораторні методи добування кисню ґрунтуються на розкладі багатих на нього, але відносно нестійких хімічних сполук. Наприклад, кисень можна одержати під час термічного розкладу перманганату калію KMnO_4 , хлорату калію KClO_3 (за наявності каталізатора, наприклад MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3), нітратів, оксидів металів тощо:



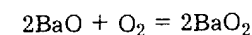
Кисень утворюється під час нагрівання оксиду мангану(IV) MnO_2 з концентрованою сірчаною кислотою:



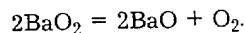
Зручним способом лабораторного добування кисню є розклад пероксиду водню за наявності каталізатора MnO_2 :



Загалом для одержання чистого кисню його спочатку хімічно зв'язують, а далі одержану кисневу сполуку піддають розкладу. На цьому принципі ґрунтувався метод Бріна (1851–1919), за яким у промисловості до 1911 р. одержували кисень і який полягає в нагріванні ($\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) оксиду барію з метою його перетворення на пероксид:



з подальшим термічним розкладом останнього ($-800\text{ }^\circ\text{C}$) на оксид і вільний кисень:



Фізичні властивості. Вільний кисень складається з двох-атомних молекул O_2 . Внаслідок ковалентної природи зв'язку кисень є типовим газом з низькими температурами кипіння ($-183\text{ }^\circ\text{C}$) та плавлення ($-218,7\text{ }^\circ\text{C}$). Газоподібний кисень безбарвний, не має запаху і смаку, у рідкому та твердому станах має блідо-синє забарвлення.

У 100 об'ємах води за температури $0\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняється близько 5 об'ємів кисню, за $20\text{ }^\circ\text{C}$ — близько 3 об'ємів (або 0,004 % (мас.)). Залежність розчинності кисню у воді від температури наведено нижче.

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	15	20	25	30	40	60	80	100
Розчинність (об'ємів O_2 в 100 об'ємах води)	4,9	3,8	3,4	3,1	2,8	2,6	2,3	2,0	1,8	1,7

Води гідросфери вміщують $1,5 \cdot 10^{13}$ т розчиненого кисню. Він легко розчиняється в органічних розчинниках, тому простого переливання таких рідин на повітрі достатньо для насичення їх киснем. Кисень здатний також розчинятися у деяких розплавлених металах (сріблї, платині, золоті, паладії). Так, один об'єм срібла вбирає близько 10 об'ємів кисню.

Низькі температури кипіння і плавлення кисню пояснюють тим, що молекула O_2 неполярна ($\mu = 0$) і має малу здатність до поляризації. Це зумовлює існування в конденсованих станах речовини лише слабких сил дисперсійної міжмолекулярної взаємодії, які легко долаються вже за відносно низьких температур. Саме тому неполярні і малополяризовані молекули кисню мають низьку розчинність у поляризованій воді.

Довжина хімічного зв'язку в молекулі O_2 становить 120,7 пм, що істотно менше за довжину одинарного ковалентного зв'язку $\text{O}-\text{O}$. Наприклад, у молекулі $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ вона становить 149 пм. Згідно з цим енергія зв'язку в молекулі O_2 велика і становить 494 кДж/моль, що значно перевищує енергію одинарного зв'язку $\text{O}-\text{O}$ (в молекулі $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ вона становить 210 кДж/моль). Цим пояснюють той факт, що гомолітична дисоціація молекул кисню на атоми розпочинається лише за температури понад $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$. Вона може відбуватися також у разі вбирання ультрафіолетового випромінювання (фотоліз). Тому біля земної поверхні кисень в атмосфері перебуває у молеку-

лярному стані O_2 , а вище за 100 км основною формою існування кисню стає атомарний. Молекули O_2 розщеплюються тут на атоми під впливом ультрафіолетового випромінювання Сонця.

Молекула кисню парамагнітна, наявність парамагнетизму відповідає розміщенню на молекулярній орбіталі двох неспарених електронів. Внаслідок парамагнетизму рідкий і твердий кисень притягається магнітним полем (рис. 4.2).

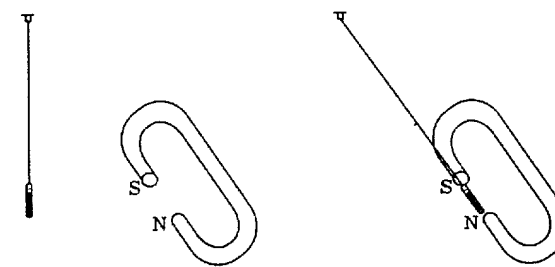


Рис. 4.2. Притягання парамагнітного рідкого кисню магнітним полем

Утворення хімічних зв'язків у молекулі O_2 та деякі її властивості пояснює метод молекулярних орбіталей. Так, мала довжина зв'язку між атомами $\text{O}-\text{O}$ та висока його енергія зумовлені тим, що кратність зв'язку в молекулі кисню O_2 дорівнює 2.

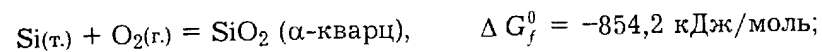
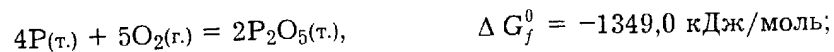
Парамагнітні властивості молекули O_2 спричинені наявністю двох неспарених електронів, які, за правилом Хунда, займають дві окремі вироджені розпушувальні молекулярні орбіталі. Атом кисню порівняно з молекулою має більшу енергію іонізації (відповідно 1313 і 1165 кДж/моль), оскільки у разі іонізації молекули O_2 електрон віщеплюється з енергетично вищої (ніж атомні) розпушувальної молекулярної орбіталі. Утворення молекулярних іонів O_2^+ , O_2^- та O_2^{2-} можливе тому, що число зв'язувальних електронів перевищує число розпушувальних (кратність зв'язку більша за нуль).

На Землі виявлено три стабільні нукліди кисню: $^{16}_8\text{O}$ (99,759 % (мас.)), $^{17}_8\text{O}$ (0,037 % (мас.)) та $^{18}_8\text{O}$ (0,204 % (мас.)). Штучно одержано три радіоактивні нукліди кисню, період піврозпаду яких не перевищує десятків секунд.

Кисень має алотропну модифікацію — озон O_3 .

Хімічні властивості. Кисень характеризується високою хімічною активністю і належить до типових окисників. Він реагує з більшістю простих речовин, найчастіше утворюючи оксиди, в яких має ступінь окиснення -2 . Такі реакції зазвичай відбу-

ваються з досить великою швидкістю лише за підвищених температур, оскільки потребують активації молекул O_2 :

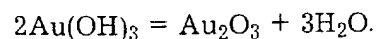
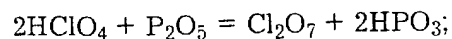


Великі від'ємні значення стандартної енергії Гіббса утворення багатьох оксидів свідчать про значну спорідненість цих елементів до кисню.

Як уже зазначалося, деякі елементи за високих температур енергійно взаємодіють з киснем, а за низьких температур ця реакція не відбувається. Для того щоб спалити ці елементи, необхідно нагріти їх до температури початку реакції — *температури займання*. Із цього моменту реакція підтримується за рахунок теплоти, яка виділяється в результаті окиснення.

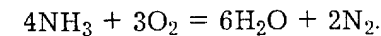
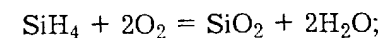
Температура займання не є чітко визначеною властивістю речовини. Вона значною мірою залежить від форми та ступеня подрібненості (для твердих тіл), а також від тиску (для газів). Так, температура займання великих щільних шматків фосфору становить близько 60°C , сірки — 250°C , вугілля (залежно від різновиду) — $350\text{--}650^\circ\text{C}$. Температура займання речовини в чистому кисні приблизно на 50°C нижча, ніж у повітрі.

Кисень безпосередньо не окиснює лише благородні гази, деякі метали (золото, платину) та галогени. Для таких систем зміна енергії Гіббса має додатне значення, наприклад $\Delta G_f^0 (Au_2O_3_{(т.)}) = 79 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_f^0 (ClO_2_{(г.)}) = 122 \text{ кДж/моль}$. Проте оксиди цих елементів, за винятком гелію, неону та аргону, можна одержати непрямим шляхом, наприклад:



Оксиди можуть утворюватися не лише під час окиснення киснем простих речовин. Багато складних речовин за певних

умов також взаємодіє з киснем. При цьому утворюються оксиди елементів, а іноді й оксиди, і прості речовини, наприклад:



Здебільшого реакції окиснення відбуваються з достатньою швидкістю лише за підвищеної температури, оскільки потрібна деяка енергія для активації молекул O_2 .

Якщо окиснення речовин відбувається енергійно, з виділенням великої кількості теплоти і світла, то такі процеси називають *горінням*. Вони відбуваються, як правило, за умови надлишку повітря або чистого кисню і завершуються утворенням кінцевих продуктів окиснення (CO_2 , H_2O , SO_2 , P_2O_5 , N_2 тощо). Наприклад, під час горіння ацетилену в середовищі кисню температура полум'я досягає 3200°C .

Гліюча скіпка спалахує за вмісту кисню в суміші з азотом не менш як 28% , хоча вона може одразу ж сама собою зайнятися і в звичайному повітрі, що ми досить часто спостерігаємо в повсякденному житті: при задуванні сірника він часто, на мить згаснувши, займається знову. Якщо ж у згаданій суміші кисню менше ніж 16% , то скіпка в ній гасне.

Відносно повільні реакції окиснення залежно від характеру речовини називають *іржавінням* (окиснення металів), *тлінням* (окиснення органічних решток), а найчастіше просто окисненням.

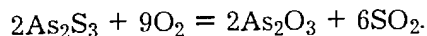
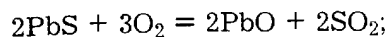
Майже 90% кисню, що потрапляє в організм людини, використовується під час дихання як акцептор електронів. Енергію, що виділяється в разі окиснення різних субстратів молекулярним киснем, організм використовує для синтезу життєво необхідного аденозинтрифосфату (АТФ). М'яке окиснення молекулярним киснем різних субстратів у живих організмах є основним джерелом енергії для забезпечення перебігу процесів життєдіяльності.

Про значну окиснювальну здатність кисню у водних розчинах свідчить високе значення стандартного електродного потенціалу його відновлення до води:

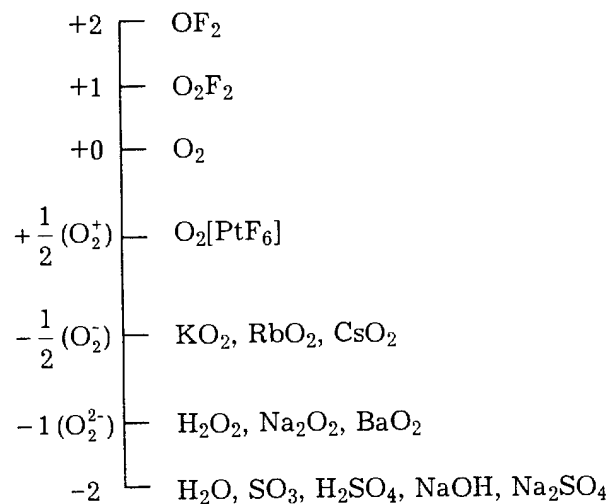


Для пірометалургійних способів добування металів та деяких неметалів широко використовують процес окиснювального ви-

палювання природних сульфідних мінералів з метою їх переведення у відповідні оксиди (далі оксиди відновлюють до простих речовин), наприклад:



Класифікацію основних типів неорганічних сполук кисню за ступенями його окиснення подано наведеною нижче схемою.



Сполуки

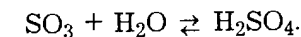
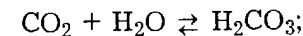
Оксиди. Загальні методи добування оксидів викладено у розд. 1.

Взагалі утворення одноатомних багатозарядних аніонів типу Eⁿ⁻ енергетично не вигідне. З цієї причини не існує сполук, до складу яких входять вільні іони O²⁻. Навіть у кристалічних оксидах найактивніших металів (Na₂O, CaO тощо) ефективний негативний заряд атома кисню істотно менший за -2.

В оксидах неметалів різниця між електронегативностями атомів кисню і неметалу невелика, тому хімічний зв'язок у них ковалентний полярний. Більшість таких сполук за звичайних умов — гази, леткі рідини або легкоплавкі тверді речовини. Наприклад, температури плавлення деяких типових оксидів неметалів становлять: $t_{\text{пл}}(\text{SO}_2) = -75^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{CO}_2) = -56,5^\circ\text{C}$ (при $5 \cdot 10^5$ Па), $t_{\text{пл}}(\text{ClO}_2) = -121^\circ\text{C}$, $t_{\text{субл}}(\text{P}_4\text{O}_{10}) = 35^\circ\text{C}$. Це пояс-

нюється тим, що вони в твердому стані утворюють, як правило, молекулярні кристалічні ґратки зі слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Навпаки, оксиди з полімерними структурами значно міцніші і більш тугоплавкі. До таких речовин належить, наприклад, SiO₂. Він має полімерну структуру, в якій кожен атом силіцію сполучений з чотирма атомами кисню (відбувається sp³-гібридизація валентних орбіталей атомів силіцію) й утворює тетраедр, а кожен атом кисню, у свою чергу, сполучений з двома атомами силіцію. Внаслідок цього полімерний SiO₂ на відміну від мономерного CO₂ за звичайних умов хімічно неактивний і має високу температуру плавлення (1700 °C). В оксидах неметалів валентні орбіталі атомів кисню найчастіше перебувають у стані sp³-гібридизації.

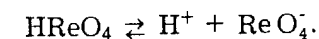
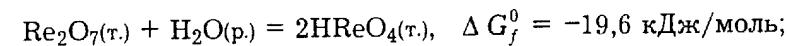
Оксиди неметалів за хімічною природою кислотні. Більшість із них розчиняється у воді з утворенням відповідних кислот, тому їх називають *ангібридами* кислот:



Оксиди найактивніших металів мають переважно іонний зв'язок і за хімічною природою оснóвні. До найтипівіших з них належать оксиди лужних і лужноземельних металів. Їм відповідають гідроксиди, які є сильними основами.

У міру зростання ступеня окиснення металу збільшується частка ковалентності в його хімічному зв'язку з киснем. Такі оксиди з іонно-ковалентним зв'язком амфотерні. Їм відповідають амфотерні гідроксиди, здатні дисоціювати за типом слабких основ за місцем зв'язку Me—OH і за типом слабких кислот — за місцем зв'язку MeO—H. До таких оксидів належать переважно оксиди металів, які мають відносно невелику електронегативність, наприклад Al₂O₃, Cr₂O₃, PbO, ZnO, Fe₂O₃ тощо. Залежно від умов вони виявляють властивості оснóвних або кислотних оксидів. Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють (не розчиняються), але можуть реагувати як з кислотами, так і з лугами, а під час нагрівання — з оснóвними та кислотними оксидами з утворенням солей.

Оксиди металів (d-елементів) з високими ступенями окиснення мають ковалентний характер зв'язків між атомами в молекулах (CrO₃, Mn₂O₇, Re₂O₇, OsO₄ тощо). Частина з них розчиняється у воді з утворенням гідратів, які дисоціюють за типом кислот за місцем найбільш полярного зв'язку H—O:



Перелічені оксиди мають кислотну природу і також належать до ангідридів кислот.

Перехідні елементи здатні утворювати нестехіометричні оксиди. Їхні кристалічні ґратки складаються зі щільно упакованих іонів оксиду, а частина пустот такої структури заповнена іонами металу, наприклад FeO_{1-x} ($x = 0,05—0,10$). Існують також нестехіометричні оксиди, у кристалічних ґратках яких пустоти заповнені надлишковим, тобто надстехіометричним киснем, наприклад UO_{2+x} ($x = 0,00—0,30$).

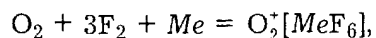
На початкових стадіях реакцій металів з киснем можуть утворюватися *субоксиди* — сполуки з металічним зв'язком. Вони є продуктом вкорінення атомів кисню в кристалічні ґратки металів, наприклад Ti_6O , Ti_3O .

Похідні молекулярних іонів кисню

У процесі хімічних перетворень молекула O_2 може віддавати або приєднувати електрони й утворювати молекулярні іони O_2^+ , O_2^- або O_2^{2-} . Оскільки в них сполучені між собою два атоми кисню, то їх називають *сполуками пероксидного типу*. Деякі характеристики цих сполук наведено нижче.

Характеристика	Молекулярний іон			
	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Кратність зв'язку	2,5	2	1,5	1
Довжина зв'язку, пм	112	120,7	132	149
Енергія зв'язку, кДж/моль	642	494	394	210
Магнітні властивості	Парамагнітні		Діамагнітні	

Віддаючи один електрон з $\pi_p 2p$ -молекулярної орбіталі, молекула кисню перетворюється на іон O_2^+ , який називають *діоксогеніл-іоном*. Реалізація процесу $\text{O}_2 = \text{O}_2^+ + 1e^-$ потребує значних витрат енергії ($I_{\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+} = 1165$ кДж/моль у розрахунку на одну молекулу), тому можлива лише за умови застосування дуже сильних окисників, зокрема фториду платини(VI) PtF_6 . Внаслідок перебігу цієї реакції утворюється гексафтороплатинат(V) діоксогенілу $\text{O}_2[\text{PtF}_6]$. Синтез діоксогенілових солей можна реалізувати нагріванням за температури $150—500$ °C суміші кисню, фтору та порошку відповідного елемента:

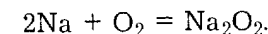


де Me — As, Sb, Bi, Nb, Pt, Au, Ru, Rh.

Похідні іона O_2^+ парамагнітні, що зумовлено наявністю одного неспареного електрона на його $\pi_p 2p$ -молекулярній орбіталі. Як видно з наведених вище даних, між'ядерна відстань у катіоні O_2^+ менша, а кратність зв'язку більша, ніж у молекулі O_2 .

Приєднуючи один електрон на $\pi_p 2p$ -молекулярну орбіталь, кисень утворює молекулярний іон O_2^- , який називають *надпероксид-іоном*, а його сполуки — *надпероксидами*. Процес $\text{O}_2 + 1e^- = \text{O}_2^-$ супроводжується виділенням енергії (48,1 кДж/моль у розрахунку на одну молекулу) і зумовлює зменшення кратності зв'язку до 1,5 (на розпушувальних $\pi_p 2p$ -молекулярних орбіталах до двох неспарених електронів молекули O_2 додається третій електрон). Як зазначалося вище, надпероксидами можна добути безпосередньо з простих речовин для найактивніших відновників — лужних металів підгрупи калію (K, Rb, Cs). Такі сполуки мають парамагнітні властивості, що згідно з методом молекулярних орбіталей зумовлено наявністю одного неспареного електрона на $\pi_p 2p$ -молекулярній орбіталі кисню.

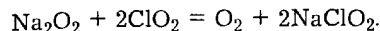
Молекула O_2 може приєднувати два електрони з утворенням *пероксид-іона* O_2^{2-} , похідні якого називають *пероксидами*. Цей процес потребує витрати енергії (160 кДж/моль). Додаткові електрони розміщуються на $\pi_p 2p$ -молекулярній орбіталі. При цьому кратність зв'язку знижується до 1, тому порівняно з надпероксид-іоном O_2^- (кратність зв'язку 1,5) й особливо з молекулою кисню O_2 (кратність зв'язку 2) енергія дисоціації пероксид-іонів істотно менша, а відстань між атомами кисню більша. У молекулах пероксидів атоми кисню сполучені між собою простим двоелектронним σ -зв'язком ($\text{O}—\text{O}$)²⁻. Відсутність неспарених електронів визначає діамагнетизм пероксидів. Вони утворюються під час окиснення киснем деяких активних металів, наприклад:



Пероксид натрію Na_2O_2 утворюється внаслідок згоряння натрію у повітрі або кисні. У промисловості його добувають нагріванням розплавленого натрію у потоці повітря, звільненого від CO_2 , за температури $250—400$ °C. Він має слабо-жовтувате забарвлення, зумовлене домішкою супероксиду натрію NaO_2 .

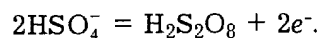
Пероксидами та надпероксидами — сильні окисники. При контакті з ними багато органічних речовин займаються. Пероксид натрію Na_2O_2 є ефективним реагентом для вибілювання тканин, бавовни, шовку, паперу тощо.

У реакціях із сильними окисниками (KMnO_4 , Cl_2 , O_3 тощо) пероксиди здатні виступати відновниками, наприклад під час пропускання оксиду хлору(IV) ClO_2 крізь розчин пероксиду натрію:

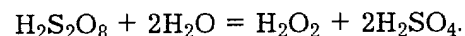


Надпероксиди і пероксиди інтенсивно гідролізують у водних розчинах з виділенням кисню.

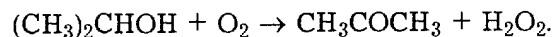
Пероксид водню. Пероксид водню є однією з найважливіших сполук кисню. У промисловості його добувають електрохімічними та хімічними способами. Для електрохімічного добування H_2O_2 використовують розчини сірчаної кислоти або її солей (зокрема, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). У цьому разі електролізу піддають 50 %-й розчин H_2SO_4 за високої густини струму та охолодження. За таких умов на платиновому аноді окиснюються гідросульфат-іони до пероксодисірчаної кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



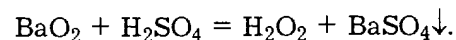
Слабке нагрівання розчину $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ сприяє перебігу процесу гідролізу, внаслідок чого утворюється H_2O_2 :



Хімічні методи добування H_2O_2 ґрунтуються на окисненні киснем органічних сполук, наприклад таких, як алкільні похідні антрагідрохінону та ізопропіловий спирт. У разі каталітичного окиснення ізопропанолу утворюється H_2O_2 , а також другий цінний продукт — ацетон:



Пероксид водню легко утворюється з пероксиду барію під дією на нього розбавленого розчину сірчаної кислоти:



Осад не розчинного у воді BaSO_4 повністю відокремлюється від розчину H_2O_2 звичайним фільтруванням.

У промисловості добувають пероксид водню концентрацією, яка не перевищує 60 %, оскільки більш концентровані його розчини вибухонебезпечні при транспортуванні. 30 %-й стабілізований розчин H_2O_2 називають **пергідролем**. Для медичних цілей застосовують 3 %-й розчин H_2O_2 . Щорічне світове виробництво пероксиду водню становить 0,5 млн тонн.

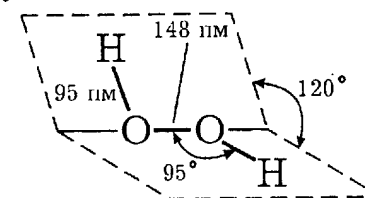
Пероксид водню у невеликих кількостях завжди утворюється в природі під час грозових розрядів, у разі атмосферної корозії металів, повільного окиснення органічних та неорганічних речовин. Взагалі окиснення багатьох речовин проходить через стадію утворення нестійких проміжних пероксидних сполук, які в разі перетворення на кінцеві продукти можуть виділяти пероксид водню. Наприклад, якщо тонке водневе полум'я спрямувати на шматок криги, то за рахунок швидкого охолодження в рідині, яка утворюється, можна виявити сліди пероксиду водню. У концентрації до кількох відсотків його можна добути взаємодією атомарного водню (у момент виділення) з молекулярним киснем. H_2O_2 утворюється під дією тихого електричного розряду на вологу суміш водню з киснем та ультрафіолетового опромінення або озону — на воду.

Пероксид водню високого ступеня чистоти та його розчини за звичайних умов досить стійкі й можуть зберігатися протягом тривалого часу, але під час нагрівання, в разі ультрафіолетового опромінення, а також за наявності іонів перехідних металів H_2O_2 інтенсивно розкладається з виділенням кисню. Чистий H_2O_2 та його концентровані розчини розкладаються бурхливо, часом з вибухом.

Розклад H_2O_2 каталізують MnO_2 , високодисперсні Pt, Ag, іони багатьох d-елементів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} тощо), OH^- . У крові, а також у деяких рідинах організмів людини і тварин та соках рослин міститься специфічний фермент каталаза, який розщеплює H_2O_2 . Активним компонентом каталази є залізо, зв'язане зі складними органічними молекулами. Одна молекула каталази за кімнатної температури розщеплює близько 100 тис. молекул H_2O_2 за 1 с.

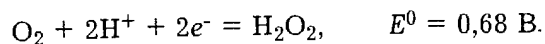
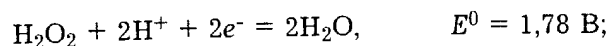
Для запобігання розщепленню H_2O_2 до його розчину додають стабілізатори (звичайно фосфати натрію), які зв'язують шкідливі іони металів і тим самим гальмують небажаний процес. Їх зберігають у прохолодному місці у темних посудинах. При цьому слід мати на увазі, що луги, навіть у кількостях, що вилугувуються зі звичайного скла, істотно прискорюють розщеплення молекул H_2O_2 .

Молекула H_2O_2 нелінійна, два зв'язки $\text{O}-\text{H}$ розміщені у двох площинах під кутом 120° :

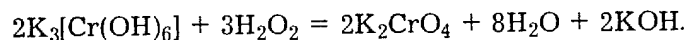
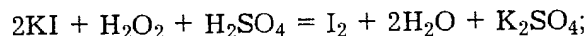


Внаслідок несиметричного розміщення зв'язків $\text{O}-\text{H}$ молекула H_2O_2 дуже полярна, електричний момент її диполя становить

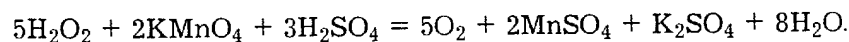
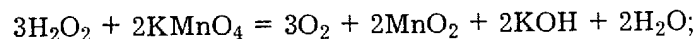
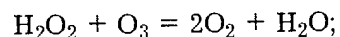
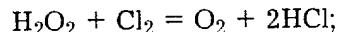
теризуються такими значеннями електродних потенціалів відповідних перетворень:



Порівняння цих електродних потенціалів свідчить про те, що окиснювальна здатність H_2O_2 ($E^0 = 1,78 \text{ В}$) виражена значно сильніше, ніж відновна ($E^0 = 0,68 \text{ В}$). Справді, пероксиди — сильні окисники. Вони легко окиснюють йодиди до вільного йоду, нітрити — до нітратів, сполуки хрому(III) — до хрому(VI) тощо, наприклад:



Лише під час взаємодії із сильними окисниками H_2O_2 виявляє відновні властивості, продуктом його окиснення є кисень, наприклад:



Останню реакцію використовують у хімічному аналізі для кількісного визначення пероксиду водню.

Озон. Озон O_3 — алотропна модифікація кисню. Він утворюється з газоподібного кисню під дією на нього тихого електричного розряду або ультрафіолетового випромінювання. Для штучного добування O_3 використовують озонатори, принципову схему яких показано на рис. 4.3. Тихий розряд проходить у просторі між стінками

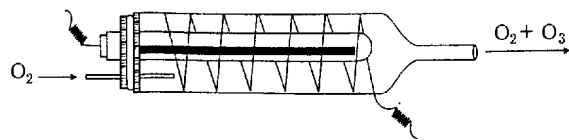
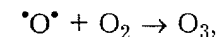
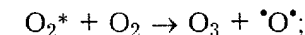
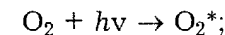


Рис. 4.3. Схема найпростішого озонатора

внутрішньої та зовнішньої скляних посудин. Кисень, який виходить з озонатора, містить кілька відсотків озону (до 10 %).

Озон також утворюється під час обробки молекулярного кисню потоком електронів, протонів, короткохвильового випромінювання, тобто за рахунок радіо- та фотохімічних реакцій.

Ланцюгову реакцію утворення озону з кисню можна подати схемою



або сумарно



У приземній атмосфері концентрація озону дуже мала і становить 10^{-7} - 10^{-6} %. У стратосфері на висоті 18-50 км земна куля оточена тонким шаром озону, максимальна його кількість скупчена на висоті 20-30 км. Загальна площа атмосферного озонового шару становить 500 млн км^2 , а його маса дорівнює $3 \cdot 10^9$ т.

У земній атмосфері озон утворюється під час грозових розрядів, а у верхніх її шарах — під дією ультрафіолетового випромінювання. Географія озону дуже динамічна, на неї впливають повітряні течії — вітри атмосфери. Антициклони зменшують, а циклони збільшують кількість O_3 у стратосфері.

Вільний стратосферний озон відіграє дуже важливу роль у природі. Озоновий шар затримує небезпечне для живих істот жорстке короткохвильове сонячне випромінювання. Практична діяльність людини дуже часто призводить до руйнування озонового шару.

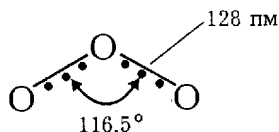
Серед речовин, які руйнують стратосферний озон, найбільш небезпечним є хлор. Одна молекула хлору здатна знищити до 100 тис. молекул O_3 (для порівняння: 1 молекула NO руйнує лише 10 молекул O_3). Розрахунками із застосуванням математичного моделювання доведено, що один запуск космічного корабля багаторазового використання «Шаттл» (США) спричинює руйнування 0,3 % загальної кількості озону земної атмосфери.

Озон — отруйний газ синього кольору з різким характерним запахом ($t_{\text{кип}} = -110$ °С, $t_{\text{пл}} = -192,7$ °С). Рідкий озон має темно-синє забарвлення, твердий — чорне.

Молекула O_3 діаманітна, має кутову будову, що зумовлює її полярність ($\mu = 0,17 \cdot 10^{-29}$ Кл · м). Крім того, порівняно з киснем вона має більшу поляризованість внаслідок більшого розміру молекули. Енергія міжмолекулярної взаємодії O_3 у конденсованих станах перевищує цю величину для молекул O_2 , тому тем-

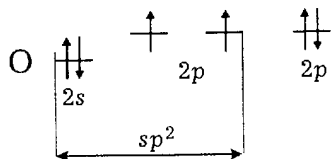
ператури кипіння і плавлення озону вищі, ніж кисню. Цими чинниками пояснюють також вищу розчинність озону в полярній воді (за звичайних умов 45 об'ємів O_3 розчиняється у 100 об'ємів води).

Довжина зв'язку між атомами кисню (128 пм) проміжна порівняно з одинарним (149 пм) та подвійним (121 пм) зв'язками, тому вважають, що порядок зв'язків у молекулі O_3 дорівнює 1,5. Величина валентного кута ($116,5^\circ$) вказує на sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей центрального атома кисню. Наведені дані свідчать про наявність у молекулі O_3 делокалізованого трицентрового π -зв'язку:



При цьому центральний sp^2 -гібридизований атом кисню утворює два σ -зв'язки з крайніми атомами, а його негібридизована $2p_z$ -орбіталь, яка розміщена під прямим кутом до площини трьох атомів, та аналогічно спрямовані $2p_z$ -орбіталі крайніх атомів кисню утворюють трицентровий нелокалізований π -зв'язок.

Метод валентних зв'язків дає змогу припустити, що в молекулі озону центральний атом кисню, валентні орбіталі якого перебувають у стані sp^2 -гібридизації,



сполучається з крайніми атомами кисню σ -зв'язками, використовуючи свої дві одноелектронні гібридизовані орбіталі (рис. 4.4).

Для досягнення стійкої октетної електронної будови один із крайніх атомів кисню забирає на свою $2p_z$ -орбіталь один електрон з негібридизованої двоелектронної $2p_z$ -орбіталі центрального атома (перехід електрона показаний на рисунку стрілкою). За рахунок цього створюються умови для утворення між центральним атомом кисню та другим крайнім атомом кисню π -зв'язку (рис. 4.5). Цьому стану перекривання орбіталей атомів кисню відповідає наведена поруч зі схемою гранична структура, яка водночас не адекватна молекулі O_3 , оскільки в останній обидва зв'язки однакові (рис. 4.4).

З однаковою ймовірністю можна подати іншу граничну схему перекривання валентних орбіталей атомів кисню (рис. 4.5). Ця гранична схема також не відповідає справжній структурі молекули O_3 .

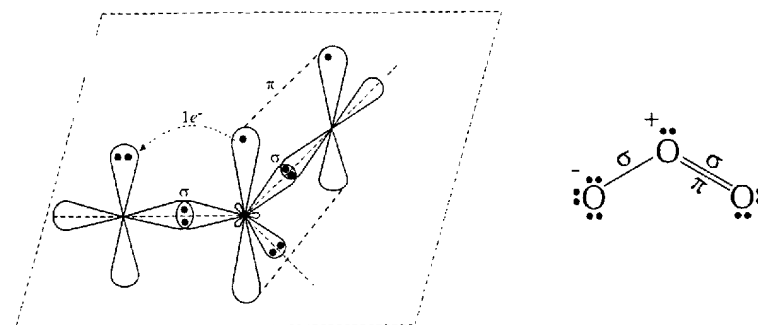


Рис. 4.4. Схема перекривання валентних орбіталей атомів кисню в молекулі озону

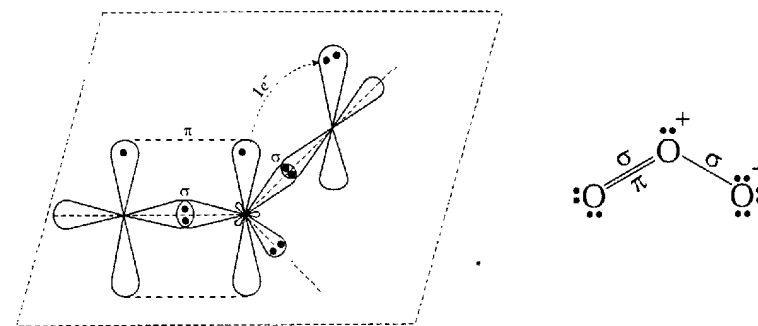


Рис. 4.5. Схема виникнення π -зв'язку в молекулі озону

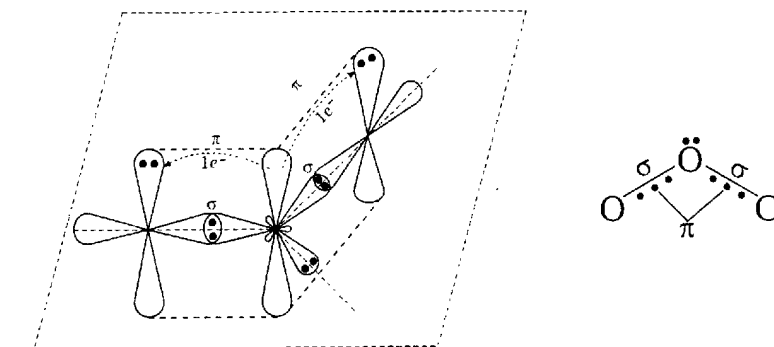
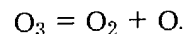


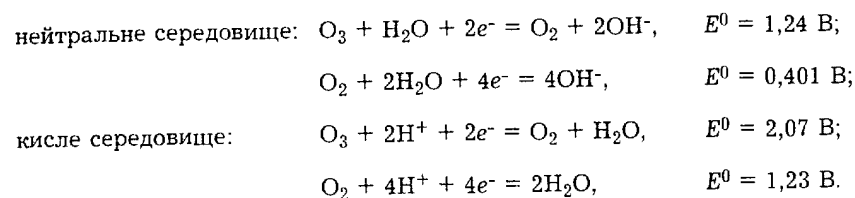
Рис. 4.6. Схема виникнення нелокалізованого трицентрового π -зв'язку в молекулі озону

зональних) структур. Отже, між центральним та крайніми атомами кисню разом із σ -зв'язками існує трицентровий нелокалізований π -зв'язок (рис. 4.6).

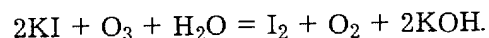
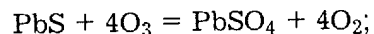
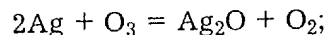
Озон — ендотермічна сполука ($\Delta H_{298}^0 = 142,3$ кДж/моль, $\Delta G_{f,298}^0 = 162,7$ кДж/моль). Він легко розкладається з утворенням вільних атомів кисню, що зумовлює його високу окиснювальну здатність:



Про значно більшу хімічну активність O_3 порівняно з O_2 свідчать стандартні електродні потенціали озону у водних розчинах:

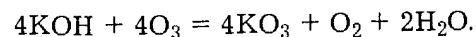
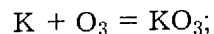


Озон легко окиснює різноманітні сполуки з утворенням іона O^{2-} та молекули O_2 :



Останню реакцію використовують для виявлення та кількісного визначення озону.

Іноді продуктами реакцій за участю озону є **озоніди** (спорідненість O_3 до електрона становить 180 кДж/моль), наприклад:



Такі сполуки вміщують молекулярний іон O_3^- . На відміну від озону O_3 іон O_3^- має неспарений електрон, який зумовлює його парамагнетизм. Озоніди лужних металів мають червоне забарвлення, вони дуже сильні окисники.

Застосування

Кисень є ефективним окисником, який дуже широко використовують на виробництві та в лабораторній практиці. Його застосовують при добуванні чавуну і сталі, у виробництві азотної та сірчаної кислот, для окиснення сульфідних руд, у реакціях з різними видами пального, для підземної газифікації вугілля тощо. Найчастіше використовують кисень повітря, хоча більша інтенсифікація багатьох, і насамперед металургійних, процесів забезпечується за умови використання повітря, збагаченого киснем. Більш як половину загальної кількості кисню, який видобувають, використовують у чорній металургії для прискорення процесу виплавляння чавуну і сталі. Крім того, кисень широко застосовують у медичній практиці.

У суміші з ацетиленом кисень використовують для зварювання та різання металів (температура полум'я становить близько 3200 °С). Спалювання природного газу в кисні застосовують для плавлення кварцу та інших тугоплавких речовин.

Рідкий кисень використовують як окисник ракетного палива. Його суміші з горючими матеріалами (порошком вугілля, олією тощо) є основою сильних вибухових сумішей (*оксильківтів*).

Кисневмісні сполуки є важливими вихідними речовинами під час добування багатьох металів, їх також застосовують як вогнетриви, компоненти сумішей тощо.

Розчини пероксиду водню використовують в основному як окисники під час вибілювання тканин, дезінфекції, приготування та консервування продуктів. Так, для вибілювання різних матеріалів у вигляді дуже розбавлених розчинів (0,1—1 % H_2O_2) використовують більш як половину пероксиду водню, що виробляється. Важлива перевага пероксиду водню порівняно з іншими окисниками полягає в тому, що сам матеріал під час такої обробки майже не руйнується. З цієї самої причини дуже розбавлені розчини H_2O_2 використовують у медицині як антисептики.

Пероксид водню також застосовують як окисник у хімічних виробництвах, зокрема для добування багатьох пероксидних сполук, ініціювання процесів полімеризації тощо.

Практичне використання озону ґрунтується на його сильній окиснювальній і стерилізаційній дії. Під його впливом гинуть не лише бактерії, а й грибові утворення та віруси, тому він широко застосовується для обробки питної води, дезінфекції повітря, усунення неприємних запахів у приміщеннях тощо. Спалювання речовин у середовищі озону дає змогу різко прискорити процеси і досягти підвищених температур.

Розділ 5

s-ЕЛЕМЕНТИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

До s-елементів належать елементи з валентним s-підрівнем. Цей підрівень забудовується в атомів водню, гелію та лужних металів, які становлять головну підгрупу I групи періодичної системи, а також в атомів елементів головної підгрупи II групи (берилій, магній) і лужноземельних металів (кальцій, стронцій, барій, радій).

Властивості водню і гелію розглядаються окремо. У цьому розділі розглянемо властивості решти s-елементів.

s-Елементи I групи дістали назву *лужні метали*, оскільки їх гідроксиди є найсильнішими серед відомих лугів. Ці метали — найактивніші серед металів і найбільш електропозитивні серед елементів, тобто вони найлегше відщеплюють свій єдиний валентний електрон і перетворюються на позитивно заряджені катіони. Саме тому у природі вони трапляються тільки в зв'язаному стані. Добувають лужні метали за відсутності води — переважно електролізом розплавів їхніх сполук та елементотермічними методами.

s-Елементи II групи представлені також дуже активними металами, однак вони все-таки дещо поступаються за активністю лужним металам. Якщо серед лужних металів своєю поведінкою від інших істотно відрізняється літій, то відмінностей у властивостях s-елементів II групи значно більше. Особливо відрізняється берилій, який виявляє амфотерні властивості. Низку особливостей має магній. Окрему підгрупу дуже подібних між собою металів утворюють кальцій, стронцій, барій та радій, які носять назву *лужноземельні метали*. Походження такої назви зумовлене лужною реакцією у воді їхніх оксидів (за термінологією алхіміків — «земель»).

Як лужні метали, так і s-елементи II групи у природі трапляються лише у зв'язаному стані, переважно у вигляді солей кисневмісних кислот та силікатів. Їх також добувають електролізом розплавів і елементотермічними методами.

Лужні, лужноземельні метали і магній часто використовують для добування інших елементів металотермічним методом.

Природні мінерали цих елементів, а також штучно добуті різноманітні сполуки s-елементів широко застосовуються на практиці.

5.1. s-ЕЛЕМЕНТИ І ГРУПИ

§ 1. Лужні метали

Загальна характеристика

До s-елементів I групи належать літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs і францій Fr. У періодичній таблиці ці елементи розміщені на початку періодів, починаючи з другого. В електронних конфігураціях валентних підрівнів їхніх атомів є тільки один s-електрон, який з'являється після завершення стійкої s^2p^6 -конфігурації електронів атома попереднього інертного газу. У межах попередніх періодів відбувалося стискання атомів, а з появою s-електрона на наступному енергетичному рівні спостерігається стрибкоподібне збільшення атомного радіуса, і тому атоми лужних металів мають найбільші у своєму періоді розміри. Цим пояснюють їхню здатність легко відщеплювати валентний електрон і найменші значення енергій іонізації. Втрачаючи свій єдиний валентний електрон, атоми лужних металів в усіх сполуках набувають єдиного можливого ступеня окиснення +1. Зовнішній електронний шар їхніх однозарядних катіонів, що при цьому (за винятком літію) має s^2p^6 -конфігурацію та сферичну форму, дуже стійкий, не здатний відчутно деформуватися, а самі катіони — виявляти значну поляризаційну дію. Тому з простими і складними аніонами катіони лужних металів сполучаються переважно іонними зв'язками з деякою часткою ковалентності залежно від природи аніона.

Ковалентні зв'язки, що утворилися за участю атомів лужних металів, можна спостерігати у дуже нестійких молекулах (Li_2 , Na_2 тощо), які виникають під час кипіння рідких літій, натрію та інших лужних металів у кількостях близько 1 % від числа випаруваних частинок. Стійкість таких молекул у групі швидко зменшується, кДж/моль: Li_2 — 107,9; Cs_2 — 43,5. Крім того, переважно для літію ковалентні зв'язки виникають у металоорганічних сполуках, наприклад C_2H_5Li , які досить широко використовують замість магнійорганічних сполук в органічному синтезі.

Серед усіх металів лужні метали найбільш електропозитивні і хімічно надзвичайно активні. Їхні гідроксиди $MeOH$ розчинні у воді, їх називають *лугами*. Ці сполуки роз'їдають шкіру, руйнують тканини, тому належать до *їдких*. Практично з усіма відомими кислотами лужні метали утворюють солі.

До s-елементів I групи належить радіоактивний елемент францій, який утворюється внаслідок самочинного радіоактивного розпаду, наприклад актинію, або під час перебігу відповідних штучних ядерних реакцій. Усі нукліди францію мають малі періоди піврозпаду (найбільший з них становить $T_{1/2} = 21$ хв). Тому нагромадити значну кількість цього елемента у чистому вигляді важко. Іон францію в реакціях його осадження, розчинення та іонного обміну поводить себе відповідно до положення, яке займає цей елемент у періодичній таблиці.

Деякі характеристики s-елементів I групи наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Характеристика s-елементів I групи

Показник	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Порядковий номер	3	11	19	37	55	87
Відносна атомна маса	6,939	22,9898	39,102	85,47	132,905	[223]
Радіус атома, пм	155	189	236	248	267	—
Радіус іона Me^+ , пм	68	98	133	149	165	180
Вміст у земній корі, % (ат.)	0,02	2,64	1,4	87	$9,5 \cdot 10^{-9}$	—

Поширення в природі

Лужні метали в природі перебувають тільки у зв'язаному стані. Натрій і калій належать до найпоширеніших елементів і входять до складу більшості силікатних порід: *польових шпатів* $Na[AlSi_3O_8]$, $K[AlSi_3O_8]$; *нефеліну* $Na[AlSiO_4]$; *лазуриту* $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] \cdot Na_2S_2$; *мусковіту* $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$; цеолітів, лужних рогових обманок тощо.

Найважливішими мінералами натрію є *кам'яна сіль* $NaCl$ і *мірабіліт* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, калію — *сильвініт* $KCl \cdot NaCl$ і *карналіт* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Величезні поклади кам'яної солі у вигляді потужних пластів залягають у надрах землі, наприклад пласт Брянськ — Бахмач в Україні має товщину 100 м, пласт у Техасі — 200 м. Величезні кількості $NaCl$ розчинено у воді океанів, морів, солоних озер. Так, загальна концентрація солей натрію у морській воді становить 3,5–3,7 %, абсолютний вміст натрію — $1,5 \cdot 10^{19}$ кг.

Іони натрію досить рівномірно розподілені в живих організмах: у плазмі крові — 0,32 %, у кістках — 0,6 %, у м'язах — 0,6–1,5 %. Щоденно людина повинна споживати з їжею 4–5 г натрію у вигляді солі $NaCl$.

Найважливішими мінералами літію є *сподумен* $LiAl[Si_2O_6]$ та *амблїгоніт* $LiAlPO_4F$, але їх поклади досить рідкісні.

Рубідій та цезій практично трапляються виключно як домішки мінералів калію.

Францій у природі в мізерних кількостях виявлено у поліметалічних уранових рудах. Так, на 3 т урану припадає близько 1 г радію, $0,59 \cdot 10^{-3}$ г актинію і $1,34 \cdot 10^{-11}$ г францію.

Історична довідка

Літій відкрив у 1817 р. шведський хімік Ю. А. Арфедсон (1792–1841), учень видатного шведського хіміка Й. Я. Берцеліуса, під час аналізу мінералу *лепідоліту* (літєвої слюди). Назву цей елемент одержав від грецького слова λίθος — камінь. У вільному стані літій добутий у 1855 р. електролізом розплаву хлориду літію.

Калій і натрій вперше добув видатний англійський хімік Г. Деві в 1808 р. електролізом лугів $NaOH$ і KOH . Назви ці елементи одержали від давньоримських назв соди і поташу — *natron* та *alkali*.

Гемфрі Деві (1778–1829) — англійський хімік і фізик, президент Лондонського королівського товариства (1820–1827). Відкрив здатність оксиду азоту(I) викликати знеболювання і сп'яніння, визначив його склад (1799). Запропонував електрохімічну теорію хімічної спорідненості (1807). Електролізом добув (1808) натрій, калій, магній, кальцій, барій, амальгаму стронцію, а також літій (1818). Незалежно від Ж. Л. Гей-Люссака та Л. Ж. Тенара відкрив бор (1808), довів елементарну природу йоду (1813–1814). Запропонував водневу теорію кислот (1815). Відкрив (1817–1820) каталітичну дію платини та паладію.



Гемфрі Деві

Рубідій і цезій відкриті німецьким хіміком Р. В. Бунзенем (1811–1899) за характерними для них лініями спектрів, відповідно до яких вони отримали свої назви: цезій (1860) має у спектрі дві характерні сині лінії (*caesus* — синьо-сірий), рубідій (1861) — дві характерні червоні лінії (*rubidus* — темно-червоний). У вільному стані ці елементи добуто електролізом розплавів їхніх солей.

Прості речовини

Добування. Лужні метали добувають здебільшого електролізом розплавів відповідних солей. Для натрію та калію це — промисловий спосіб добування.

Найбільше промислове значення має натрій, щорічне світове виробництво якого становить близько 200 тис. тонн. На рис. 5.1 наведено схему електролізера, який застосовують для електролізу розплаву хлориду натрію та одночасного добування двох промислово важливих речовин — натрію і хлору (під час електролізу водного розчину хлориду натрію на катоді виділяється не натрій, а водень).

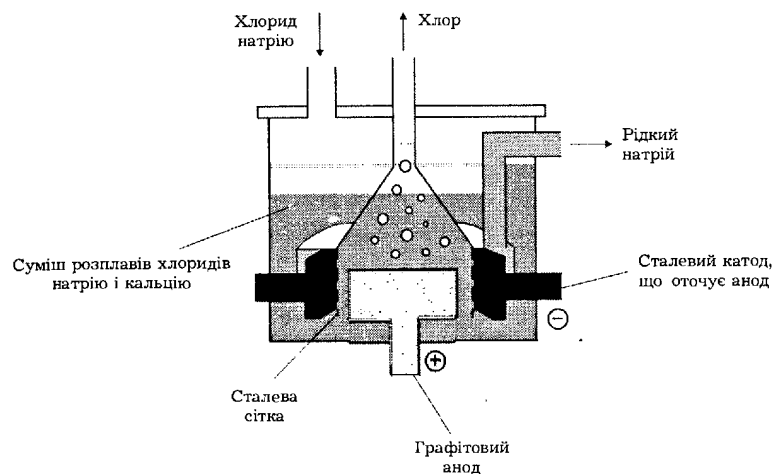
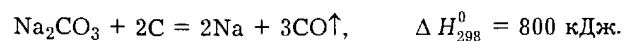


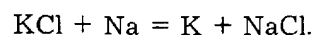
Рис. 5.1. Промисловий електролізер для добування металічного натрію і газоподібного хлору з розплаву NaCl

Рідкий натрій спливає на поверхні розплаву над катодом і відводиться до нагромаджувального резервуара. Газоподібний хлор пробулькує крізь розплав над анодом. На практиці електролітом зазвичай є суміш ~40 % NaCl і 60 % CaCl₂. Температура плавлення цієї суміші (580 °C) значно нижча, ніж чистого NaCl (800 °C). Витрати електроенергії становлять близько 15 кВт·год на 1 кг металічного натрію.

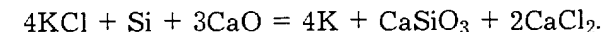
Лужні метали можна виділити з їхніх сполук і суто хімічним способом за допомогою таких сильних відновників, як вуглець, кальцій, Fe₃C за високих температур. Однак застосування такого способу пов'язане з великими технічними труднощами порівняно з електролізом. До розробки електролітичного методу металічний натрій добували відновленням вуглецем із соди:



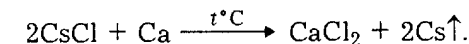
Крім електролізу розплавів калій добувають дією газоподібного натрію на розплав хлориду калію:



Перспективними для добування калію можуть стати алюміно- та силікотермічний способи:



Літій добувають електролізом розплаву суміші LiCl + KCl, а рубідій і цезій — вакуумтермічним відновленням їхніх хлоридів металічним кальцієм:



Усі лужні метали легко очищують сублимацією у вакуумі.

Фізичні властивості. Всі лужні метали у вакуумі мають сріблясто-білий колір і характерний металічний блиск. Цезій практично завжди золотисто-жовтий, що пояснюють наявністю в ньому мізерних домішок кисню. Оскільки атоми всіх лужних металів мають тільки один валентний електрон, енергія утворення щільної упаковки просторової ґратки металу відносно мала, тому всі вони дуже м'які (дуже пластичні, легко ріжуться ножем) і мають низькі температури плавлення (табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Фізичні властивості лужних металів

Показник	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Густина, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,52	1,89	—
Температура плавлення, °C	180	97,8	63,5	38,7	28,5	—
Температура кипіння, °C	1340	883	776	713	690	—
Твердість (за шкалою Мооса)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2	—
Електропровідність (Hg = 1)	11	21,6	15,4	8,1	4,9	—
E ⁰ , В (Me ⁺ + 1e ⁻ ⇌ Me)	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923	—

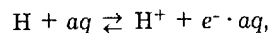
Маючи найбільші розміри атомів у своїх періодах, лужні метали характеризуються малими густинами — літій, натрій та калій легші за воду, а рубідій і цезій — трохи важчі. Безбарвне полум'я пальника лужні метали та їхні леткі сполуки забарвлюють у характерні кольори: літій — у карміново-червоний, натрій — у жовтий, калій — у фіалковий, рубідій — у синювато-червоний, цезій — у синій.

Усі лужні метали мають винятково велику реакційну здатність, тому їх зберігають в ізолюваному від навколишнього середовища стані: літій — у парафіні, натрій і калій — під шаром гасу, рубідій і цезій — запаяними в ампулах.

Ці метали, а також значно меншою мірою кальцій, стронцій і барій розчиняються у рідкому аміаку та деяких амінах з утворенням розчинів, які у розбавленому стані забарвлені у блакитний колір і мають значну електропровідність. Дослідженнями доведено, що головними носіями струму в таких розчинах є сольватовані електрони, які вивільнилися зі структури металу і зайняли пустоти у рідині. У разі великої концентрації лужного металу розчин набуває мідно-червоного кольору і металічного блиску. Такі розчини за фізичними властивостями подібні до розплавів металів.

Розчини лужних металів в аміаку та амінах використовують як у препаративній неорганічній, так і в органічній хімії.

Можна одержати розчини і з гідратованими електронами, пропускаючи атомарний водень у сильно лужне середовище ($pH > 12$). Атом водню при цьому перетворюється на іон:



тобто поводить себе як слабка кислота ($K = 2 \cdot 10^{-10}$). Вважають, що гідратований електрон оточений чотирма молекулами води і поляризаційно з ними зв'язаний.

Гідратований електрон є дуже сильним відновником (стандартний електродний потенціал $E^0 = -2,866$ В). Виражені відновні властивості мають також амініні та аміачні розчини лужних металів. Так, розчин літію в метиламіні відновлює ароматичне ядро до циклічних моноолефінів.

Природні натрій і цезій є ізотопно «чистими» — ^{23}Na і ^{133}Cs . Літій має два стабільні ізотопи, калій — три, рубідій — два.

Хімічні властивості. Всі лужні метали характеризуються надзвичайно високою хімічною активністю, яка поступово зростає від літію до цезію. При цьому вони поведуть себе як дуже сильні відновники. Під час взаємодії з неметалами лужні метали утворюють багато різноманітних бінарних сполук іноді незвичного складу (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Типи бінарних сполук лужних металів з неметалами

Показник	O	H	F	Hal (Cl, Br, I)	S	N	C	Si	P
Звичайний тип	Me_2O	MeH	MeF	$MeHal$	Me_2S	Me_3N	—	Li_4Si	Me_3P
Відношення до води	Утворення гідроксидів	Гідроліз	Гідроліз	—	Гідроліз	Гідроліз	—	Гідроліз	Гідроліз
Інший тип	Na_2O_2 MeO_2 MeO_3 (Na, K, Rb, Cs)	—	$MeHF_2$ MeH_2F_3	KI_3 $KI_5 \cdot 2C_6H_6$ $RbI_7 \cdot 4C_6H_6$ $RbI_9 \cdot 4C_6H_6$	Me_2S_n $n=2...9$	$NaNH_2$ Na_2NH NaN_3	Me_2C_2	Li_2Si $MeSi$ (Na, K)	Me_2P_5 (Na, K, Rb, Cs)
Відношення до води	Гідроліз	—	—	—	Гідроліз	Гідроліз	Гідроліз	Гідроліз	Гідроліз

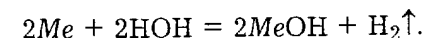
Лужні метали енергійно, з виділенням теплоти розчиняються в ртуті з утворенням амальгам. Амальгама натрію $Na(Hg)$ — рідка речовина в разі невеликого вмісту натрію і тверда — за великої його концентрації. $Na(Hg)$ часто застосовують, як і сам натрій, як сильний відновник.

В атмосфері сухого повітря лужні метали швидко (лише літій досить повільно) тьмяніють, вкриваючись оксидними плівками. При цьому літій перетворюється на оксид Li_2O , натрій утворює пероксид Na_2O_2 , а калій, рубідій і цезій утворюють супероксиди загальної формули MeO_2 .

Під час роботи з лужними металами, особливо з окисненням з поверхні калієм, необхідно суворо дотримуватись правил техніки безпеки. Використання такого поверхнево окисненого калію (а також рубідію і цезію) іноді може призвести до сильних вибухів, зумовлених безпосереднім контактом пероксиду і металу (наприклад, під час різання).

Неприпустимим є контакт лужних металів з кислотами, водою, хлоропохідними органічних сполук (зокрема, CCl_4 , $CHCl_3$), твердим оксидом вуглецю(IV). Не можна нагромаджувати маленькі шматочки калію. Невикористані рештки натрію і калію слід знищувати спалюванням на вугіллі. Лужні метали, що спалахнули в приміщенні, можна погасити, засипавши сухим порошком кальцієваної соди Na_2CO_3 .

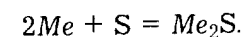
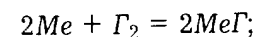
З водою літій реагує досить активно, натрій — бурхливо, калій — з вибухом, а рубідій і цезій спалахують навіть у разі контакту з кригою:



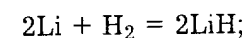
Під час взаємодії з вологим повітрям, що містить CO_2 , всі лужні метали врешті-решт перетворюються на карбонати.

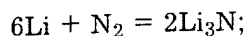
Взаємодія лужних металів з кислотами відбувається із сильним вибухом, тому такі реакції в лабораторних умовах проводити не слід.

За звичайних умов лужні метали згоряють в атмосфері фтору і хлору, а в разі слабкого нагрівання взаємодіють і з рештою неметалів:



У деяких реакціях (з воднем, азотом, вуглецем) літій виявляє себе енергійніше, ніж інші лужні метали:





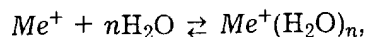
Літій має і найбільше порівняно з рештою металів від'ємне значення стандартного електродного потенціалу у водних розчинах (див. табл. 5.2), але цей факт ще не свідчить про те, що літій найактивніший серед лужних металів. Так, вимірювання стандартних електродних потенціалів у розплаві вказує на закономірне зростання активності від літію до цезію.

Особливість поведінки катіона Li^+ полягає в тому, що хоч він і утворюється з металічного літію з більшою витратою енергії порівняно з іншими лужними металами, але має значно менші розміри, і тому спричинює найбільший поляризаційний вплив на частинки, з якими сполучається. Це приводить до зростання енергії зв'язків в утворених сполуках, що й компенсує витрати на іонізацію літію.

Значення стандартних електродних потенціалів лужних металів у водних розчинах практично не залежить від рН середовища. Високе від'ємне значення стандартного електродного потенціалу літію, яке спостерігається на практиці, зумовлене великою енергією гідратації катіона Li^+ . Електронно-іонна рівновага на електроді

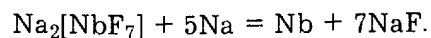


тим більше зміщується вправо внаслідок гідратації іона лужного металу за схемою



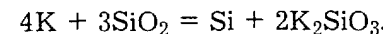
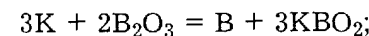
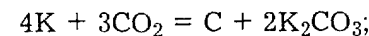
чим більша кількість теплоти виділяється внаслідок цього. Саме тому малий іон Li^+ енергійно взаємодіє в розчині з водою і його стандартний електродний потенціал має найбільше від'ємне значення серед лужних металів і серед відновників взагалі.

Відновні властивості лужних металів можна проілюструвати численними реакціями. Так, натрій у промисловості застосовують для добування ніобію, танталу, калію:



У лабораторній практиці як відновник часто використовують розчин калію в рідкому аміаку. Калій і натрій енергійно взаємодіють з оксидами азоту, при нагріванні — з CO і CO_2 , при висо-

ких температурах відновлюють B_2O_3 до бору, Al_2O_3 — до алюмінію, SiO_2 — до вільного силіцію:



Хімічну поведінку літію, натрію, калію, рубідію та цезію ілюструють наведені нижче таблиці:

Літій	Кімнатна температура	на повітрі $\rightarrow \text{Li}_2\text{O}, \text{LiOH}, \text{Li}_3\text{N}$ з водою $\rightarrow \text{LiOH}$ з розбавленими розчинами кислот ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$ тощо) $\rightarrow \text{LiCl}, \text{Li}_2\text{SO}_4, \text{LiNO}_3$ з рідким аміаком $\rightarrow \text{LiNH}_2$
	Нагрівання	з воднем $\rightarrow \text{LiH}$ з киснем $\rightarrow \text{Li}_2\text{O}$ та незначна кількість Li_2O_2 з галогенами $\rightarrow \text{LiF}$ ($\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) із сіркою $\rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ з азотом $\rightarrow \text{Li}_3\text{N}$ із фосфором $\rightarrow \text{Li}_3\text{P}$ з вуглецем $\rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$

Натрій	Кімнатна температура	на повітрі $\rightarrow \text{Na}_2\text{O}, \text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3$ з водою $\rightarrow \text{NaOH}$ з розбавленими розчинами кислот ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$ тощо) $\rightarrow \text{NaCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_3$ з етанолом \rightarrow алкоголят натрію NaOC_2H_5
	Нагрівання	з воднем $\rightarrow \text{NaH}$ з киснем $\rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$ з галогенами $\rightarrow \text{NaF}$ ($\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) з азотом $\rightarrow \text{Na}_3\text{N}$ з вуглецем $\rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2$ з газоподібним аміаком $\rightarrow \text{NaNH}_2$

Калій	Кімнатна температура	на повітрі $\rightarrow \text{K}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}_2, \text{KOH}, \text{KHC}_2\text{O}_4$ з водою $\rightarrow \text{KOH}$ з розбавленими розчинами кислот ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3$ тощо) $\rightarrow \text{KCl}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{KNO}_3$ з етанолом \rightarrow алкоголят калію KOC_2H_5
	Нагрівання	з воднем $\rightarrow \text{KH}$ з киснем $\rightarrow \text{KO}_2$ з галогенами $\rightarrow \text{KF}$ ($\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) із сіркою, селеном, телуrom $\rightarrow \text{K}_2\text{S}, \text{K}_2\text{Se}, \text{K}_2\text{Te}$ із фосфором, арсеном, стибієм $\rightarrow \text{K}_3\text{P}, \text{K}_3\text{As}, \text{K}_3\text{Sb}$ з газоподібним аміаком $\rightarrow \text{KNH}_2$

Рубідій	Кімнатна температура	з водою → RbOH
		з галогенами → RbГ (Г – F, Cl, Br, I)
		з розбавленими розчинами кислот (HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ тощо) → RbCl, Rb ₂ SO ₄ , RbNO ₃
		з рідким аміаком → RbNH ₂
		з етанолом → алкоголят рубідію RbOC ₂ H ₅
	Нагрівання	з воднем → RbH
		з киснем → Rb ₂ O ₂ , RbO ₂ , Rb ₂ O
		із сіркою, селеном → Rb ₂ S, Rb ₂ Se
		з газоподібним аміаком → RbNH ₂

Цезій	Кімнатна температура	з водою → CsOH
		з галогенами → CsГ (Г – F, Cl, Br, I)
		з воднем → CsH
		з киснем → Cs ₂ O
		з етанолом → алкоголят цезію CsOC ₂ H ₅
	Нагрівання	з киснем → Cs ₂ O ₂ , CsO ₂
		із сіркою → Cs ₂ S
		із фосфором → Cs ₂ P ₅
		з газоподібним аміаком → CsNH ₂

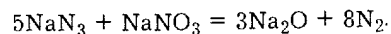
Сполуки

Сполуки з киснем. Для всіх лужних металів відомі звичайні оксиди типу Me₂O. Це тверді речовини з такими характеристиками:

Оксид	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Колір	Білий	Білий	Білий	Жовтий	Оранжевий
Теплота утворення, ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	-598,3	-414,2	-359,8	-330,5	-318

Тільки оксид Li₂O утворюється внаслідок безпосередньої взаємодії елементів, решта — непрямыми способами. Теплоти їх утворення поступово зменшуються від літію до цезію, тобто найменший катіон Li⁺ дає найстійкіший «звичайний» оксид.

Оксид натрію(I) Na₂O можна добути за реакцією між азидом та нітратом натрію:

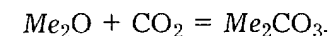


Оксиди калію, рубідію і цезію добувають окисненням розплавлених металів недостатньою кількістю кисню з подальшою відгонкою надлишку металу у вакуумі.

Оксиди Me₂O є типово основними. Li₂O гідратується повільно, а решта оксидів лужних металів реагують з водою дуже енергійно з виділенням великої кількості теплоти:



Дуже енергійно вони взаємодіють також із більшістю кислотних оксидів з утворенням солей:



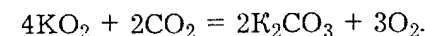
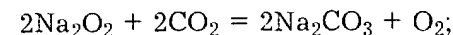
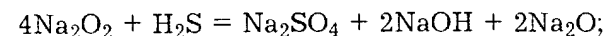
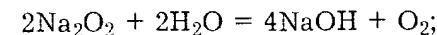
Серед інших кисневмісних сполук лужних металів відомими і досить вивченими є *пероксиди* Na₂O₂, *надпероксиди* (*супероксиди*) MeO₂ та *озоніди* MeO₃. Усі вони є кристалічними речовинами, які у вузлах кристалічних ґраток містять молекулярні іони O₂²⁻, O₂⁻, O₃⁻. Будову перших двох із цих іонів розглянуто в ч. I.

Озоніди добувають за реакцією

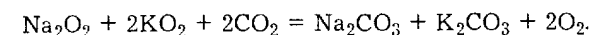


Цю реакцію можна розглядати як міжмолекулярну окисно-відновну взаємодію між озоном (окисник) і киснем (відновник). Озон, перетворюючись на озонід, приєднує один електрон атома кисню, а атом кисню, утворюючи молекулу, віддає чотири електрони. Коефіцієнти ставлять справа: 4 — перед KO₃ і 1 — перед O₂.

Усі згадані вище сполуки легко руйнуються водою та оксидом вуглецю(IV), є сильними окисниками. Їх застосовують для регенерації кисню і знищення шкідливих продуктів життєдіяльності в ізольованому просторі (ізолюючи протигазу, підводні човни, космічні апарати тощо):



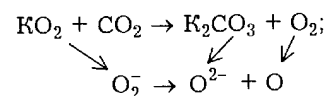
На практиці часто використовують так званий *оксиліт* — суміш пероксиду натрію і надпероксиду калію:



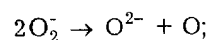
Із цього рівняння видно, що об'єм CO_2 , який вбирається, замінюється таким самим об'ємом O_2 , що надзвичайно важливо для регенерації кисню в підводних апаратах.

Під час складання окисно-відновних реакцій за участю пероксидів, надпероксидів та озонідів підбирати коефіцієнти простіше, якщо користуватися іонним способом, для чого потрібно:

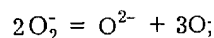
1) скласти загальну схему перетворення, наприклад для реакції



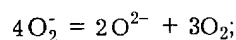
2) поставити коефіцієнти перед іонами, зрівняти їхні заряди (у наведеному прикладі коефіцієнти дорівнюють: 2 — перед O_2^- та 1 — перед O^{2-}):



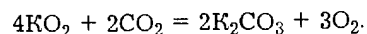
3) зрівняти число атомів зліва і справа: зліва — чотири атоми кисню, справа потрібно поставити коефіцієнт 3 перед атомом кисню, оскільки перед іоном O^{2-} змінювати коефіцієнт не можна — за ним зрівнювалися заряди іонів:



4) у правій частині рівняння атом кисню слід перетворити на молекулу і всі коефіцієнти подвоїти:



5) знайдені коефіцієнти перенести на схему взаємодії й отримати остаточне рівняння реакції:



Гідроксиди. Гідроксиди лужних металів MeOH — безбарвні, дуже гігроскопічні, тверді речовини, блискучі на зламі. У разі безпосереднього контакту вони руйнують більшість матеріалів.

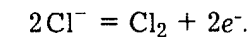
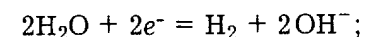
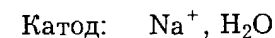
Щодо нагрівання LiOH відрізняється від решти гідроксидів лужних металів. При нагріванні він розкладається на Li_2O і H_2O , а інші гідроксиди лужних металів леткі, не розкладаються і порівняно легкоплавкі. Всі вони добре розчиняються у воді (найгірше — LiOH), у розчинах практично повністю дисоціюють і тому належать до лугів — розчинних найсильніших основ. Крім води гідроксиди MeOH добре розчиняються у найпростіших спиртах — метанолі та етанолі.

Деякі фізичні властивості гідроксидів лужних металів наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4. Фізичні властивості гідроксидів лужних металів

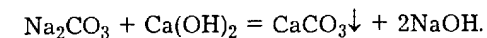
Показник	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Теплота утворення з Me_2O , ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-46,4	-73,7	-102,1	-105,9	-105,0
Густина, г/см ³	1,4	2,1	2,1	3,2	3,7
Енергія кристалічної ґратки, кДж/моль	857,7	736,4	640,2	615,0	569,0
Температура плавлення, °С	473	321	404	382	346
Розчинність у H_2O , моль/л					
за температури 15 °С	5,1	15,9	19,2	17,9	25,8
за температури 30 °С	5,2	29,8	22,5	16,9	20,2
Теплота розчинення, кДж/моль	21,3	43,1	55,2	61,9	71,1

Гідроксид натрію (*їдкий натр, каустична сода*) виробляють у світі десятками мільйонів тонн щорічно. Його широко застосовують у різних галузях промисловості. У менших обсягах використовують KOH . Згадані гідроксиди добувають електролізом водних розчинів відповідно хлориду натрію і хлориду калію:



Електроліз технологічно виконують так, щоб речовини, які утворюються на катоді й аноді, не могли змішуватися між собою. При цьому одночасно з гідроксидами NaOH чи KOH одержують також водень і хлор.

Значно рідше для добування NaOH використовують обмінну взаємодію між содою та гашеним вапном (*каустифікація соди*):



Приклад матеріального балансу такого процесу в розрахунку на 8480 кг взятої для перетворення соди наведено нижче.

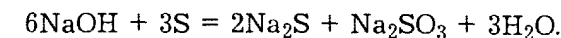
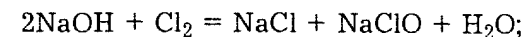
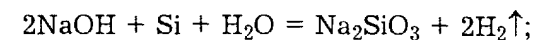
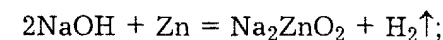
Матеріальний баланс та технологічна схема одержання NaOH з Na₂CO₃

Витрати, кг		Вихід, кг	
H ₂ O	80 320		
Na ₂ CO ₃	8 480		
CaO	4 480		
↓			
Реактор			
↓			
		Розчин	
		H ₂ O	83 224
		NaOH	4622
		Na ₂ CO ₃	680
↓			
		Фільтрат	
		H ₂ O	46 908
		NaOH	1060
		Na ₂ CO ₃	90
↓			
		Залишок на фільтрі	
		H ₂ O	7636
		CaCO ₃	7200
		Ca(OH) ₂	692
		NaOH	78
		Na ₂ CO ₃	78
↓			
Разом	132 240	Разом	132 240

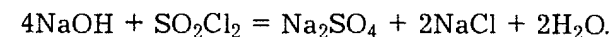
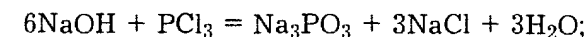
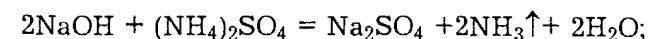
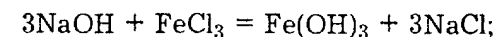
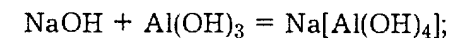
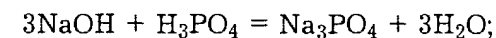
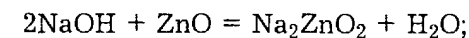
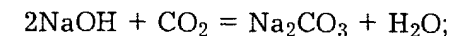
У промисловості часто доводиться стикатися не лише з кристалічними NaOH і KOH, а й з їх водними розчинами. З урахуванням цього слід пам'ятати, що для таких розчинів у значенні густини перші дві цифри після коми приблизно відповідають масовому вмісту гідроксидів у відсотках. Тому, вимірявши густину розчину, можна досить точно знайти його концентрацію:

Густина NaOH, г/см ³	1,11	1,22	1,33	1,43	1,53
Густина KOH, г/см ³	1,09	1,19	1,29	1,40	1,51
Вміст, % (мас.)	10	20	30	40	50

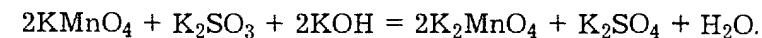
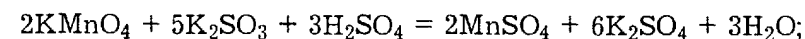
Гідроксиди лужних металів у водних розчинах взаємодіють з амфотерними металами та деякими неметалами:



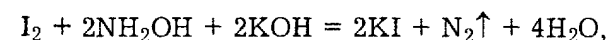
Вони легко реагують з кислотними та амфотерними оксидами (водні розчини лугів активно вбирають CO₂ з атмосфери), кислотами, амфотерними гідроксидами, солями та з галогенопохідними:



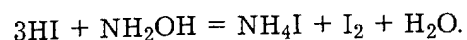
Лужне середовище істотно впливає на величину стандартного електродного потенціалу і навіть може змінювати напрям окисно-відновної взаємодії. Наприклад, перманганат калію у кислому середовищі відновлюється до сполук Mn(II), а в лужному — до манганату калію K₂MnO₄:



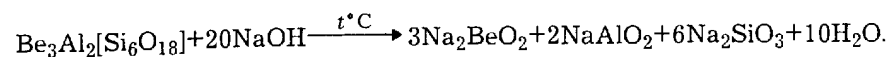
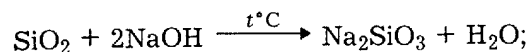
У лужному середовищі йод окиснює гідроксиламін:



а в кислому йодоводень окиснюється гідроксиламіном:



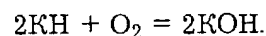
Розплави гідроксидів лужних металів руйнують більшість стійких природних матеріалів (силікати, алюмосилікати тощо):



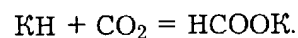
Під час роботи з їдкими лугами дуже важливо дотримуватися правил техніки безпеки. Бажано працювати з ними за захисними екранами або в окулярах. Неприпустиме потрапляння крапель лугів у очі, оскільки це може спричинити сліпоту.

Гідриди. Гідриди лужних металів добувають пропусканням сухого водню над нагрітим металом. Ця взаємодія супроводжується значним зменшенням об'єму. Як за зовнішнім виглядом, так і за будовою кристалічної ґратки типу NaCl, вони нагадують галогеніди лужних металів. Найстійкішим серед них є LiH, який плавиться без розкладу за температури 668 °C і за відсутності повітря. Під час електролізу розплаву гідриду літію LiH водень виділяється на аноді, що підтверджує солеподібний характер гідридів. Термічна стійкість гідридів у ряду NaH — KH — RbH — CsH змінюється мало. За відсутності надлишку водню всі гідриди лужних металів повністю розкладаються на елементи, не досягаючи температури плавлення. У цьому плані LiH різко відрізняється від інших гідридів свого ряду і виявляється навіть стійкішим від деяких гідридів лужноземельних металів.

Гідриди лужних металів мають сильно виражені відновні властивості. У сухому повітрі вони окиснюються повільно, а у вологому окиснення супроводжується самозайманням:



Водою гідриди лужних металів легко руйнуються з виділенням водню, а під час взаємодії з CO₂ перетворюються на солі формиатної кислоти:



Гідрид літію відрізняється від інших гідридів свого ряду меншою активністю. Так, за відсутності вологи при кімнатній температурі він не взаємодіє не тільки з киснем повітря, а й навіть із хлором і хлороводнем. Під час нагрівання та за наявності вологи він виявляє такі самі властивості, як й інші гідриди.

Галогеніди. З галогенами лужні метали взаємодіють безпосередньо. В середовищі фтору і хлору вони згоряють, а з бромом і йодом іноді взаємодіють при слабкому нагріванні. Відомі усі можливі сполуки лужних металів із галогенами. Їм відповідають безбарвні кристалічні речовини з іонними, переважно найпростішими (кубічними) кристалічними ґратками. Усі ці галогеніди є типовими солями, які добре розчиняються у воді з утворенням безбарвних розчинів. За винятком фторидів лужних металів, розчини яких мають слабколужну реакцію, інші галогеніди не гідролізують. Катион Li⁺ має найбільшу теплоту гідратації та найвищу серед інших катіонів лужних металів поляризаційну здатність. Для кожного з металів відповідно до збільшення між'ядерної відстані спостерігається зменшення енергії кристалічної ґратки в ряду MeF — MeCl — MeBr — MeI, а також її зменшення від LiГ до CsГ для кожного з галогенів. Температури плавлення сполук ряду LiГ — CsГ змінюються немонотонно:

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	842	995	856	778	749
Cl	606	801	768	717	653
Br	549	740	728	682	632
I	433	661	686	642	602

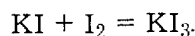
Для галогенідів літію вони завжди менші, ніж для відповідних галогенідів натрію, а далі від NaГ до CsГ вони зменшуються (для йодидів — від KI до CsI). Такий характер зміни температур плавлення пов'язаний зі значним поляризаційним впливом малого іона літію на галогенід-іони. Наслідком цього впливу є деяке зменшення ступеня іонності структури, яка починає нагадувати молекулярну. Це й приводить до зниження $t_{\text{пл}}$, як це характерно для сполук із молекулярною структурою.

Внаслідок найвищої поляризаційної дії іон Li⁺ легше за інші гідратується. При цьому розміри гідратованого іона Li⁺·aq є більшими, ніж інших гідратованих іонів лужних металів, пм: Li⁺·aq — 340; Na⁺·aq — 276; K⁺·aq — 232; Rb⁺·aq; Cs⁺·aq — 228, що виявляється не тільки у підвищеній здатності галогенідів літію виділятися з розчинів у вигляді кристалогідратів, наприклад LiCl·H₂O, LiBr·2H₂O, LiI·3H₂O, а також і в зменшенні їхньої здатності сорбуватися поверхнею іонообмінної смоли у послідовності Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺.

Таку закономірність легко зрозуміти, якщо припустити, що сили зв'язування між катіоном та поверхнею смоли мають переважно електростатичний характер. Гідратовані іони з найменшими радіусами можуть найтісніше зближитися з негативно зарядженою матрицею смоли і згідно із законом Кулона утримуватимуться на ній найміцніше.

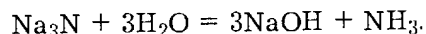
Найширше застосування серед галогенідів лужних металів мають кам'яна сіль NaCl (харчова промисловість, виробництво натрію, хлору, соди, їдкого натру тощо) та KCl, який крім переліченого є ще й основою калійних добрив.

Для йодидів лужних металів характерна реакція приєднання молекулярного йоду з перетворенням їх на полійодиди:



Галогеніди є найхарактернішими, найстійкішими бінарними сполуками лужних металів. З іншими неметалами сполук з простою стехіометрією лужні метали або не утворюють, або такі сполуки є дуже нестійкими і легко розщеплюються на елементи.

Відомо багато сполук лужних металів з неметалами. Лужні метали утворюють сполуки, які подібно до полійодидів, мають ускладнені форми. Так, лише непрямим шляхом можна добути нітриди Me_3N (за винятком Li_3N , який утворюється вже за звичайних умов), не існують карбіди Me_4C , дуже нестійкими є Me_2C_2 ; крім Li_4Si , інші силіциди Me_4Si невідомі тощо. Пояснюють це тим, що лужні метали не здатні стабілізувати прості аніони з великими розмірами. Об'ємні високозарядні аніони, наприклад C^{4-} , Si^{4-} , можна було б стабілізувати за рахунок «фіксації» їхніх зовнішніх електронів у просторі, а це відбувається тільки в разі утворення ковалентних зв'язків. Катіони ж лужних металів міцних ковалентних зв'язків утворювати не можуть, тому для них більш відомими є сполуки, що відрізняються від тих очікуваних стехіометричних форм, які можна було б розглядати як похідні найпростіших водневих сполук. Майже всі бінарні сполуки лужних металів (за винятком галогенідів та боридів) розкладаються під час нагрівання і повністю гідролізують у разі контакту з водою:



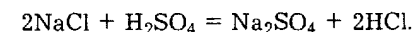
Солі кисневмісних кислот. Немає жодної кисневмісної кислоти, для якої не були б відомі солі лужних металів. Такі солі за звичайних умов є стійкими кристалічними речовинами. Здебільшого (винятків дуже мало) вони добре розчинні, їхні хімічні властивості насамперед визначаються властивостями аніонів. Найбільш вживаними солями є: карбонат натрію Na_2CO_3 (сода кальцинована), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (сода кристалічна); гідрокарбонат натрію $NaHCO_3$ (сода питна); сульфат натрію $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (глауберова сіль); нітрат натрію $NaNO_3$ (натрієва селітра); силікат натрію Na_2SiO_3 (розчинне скло); тетраборат натрію $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура); триполіфосфат натрію $Na_5P_3O_{10}$;

гіпофосфіт натрію NaH_2PO_2 ; сульфат натрію Na_2SO_3 ; тіосульфат натрію $Na_2S_2O_3$; карбонат калію K_2CO_3 (поташ); сульфат калію K_2SO_4 ; хлорат калію $KClO_3$ (бертолетова сіль); перманганат калію $KMnO_4$; гексаціаноферат(II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ (жовта кров'яна сіль); гексаціаноферат(III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ (червона кров'яна сіль), нітрат калію KNO_3 (калійна селітра), дихромат калію $K_2Cr_2O_7$.

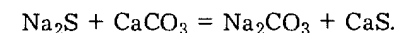
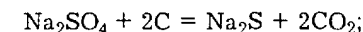
Безліч інших солей лужних металів використовують значно рідше від наведених.

За обсягами промислового виробництва (сотні мільйонів тонн) безумовним лідером серед кисневмісних солей лужних металів є сода. Її у величезних кількостях використовують у скловарінні, для зм'якшення води, у виробництві мийних засобів, для добування інших солей натрію тощо.

До XVIII ст. Na_2CO_3 добували із золи морської рослини Salsola Soda. В 1791 р. французький хімік-технолог Н. Леблан (1742–1806) розробив перший технологічний спосіб виробництва соди. За цим способом (нині він практично не застосовується) кам'яну сіль NaCl обробляли концентрованою H_2SO_4 , внаслідок чого отримували Na_2SO_4 :



Потім сіль Na_2SO_4 змішували з вапняком $CaCO_3$ та вугіллям С і сплавляли в печі за температури 950–1000 °С. Відбувалися такі реакції:

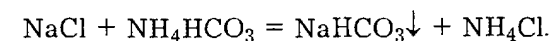


Розчиненням плаву у воді відокремлювали нерозчинний CaS (малоцінний залишок), а соду з розчину викристалізовували у вигляді $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (кристалічна сода).

За способом Н. Леблана одержують соду низької якості, вона містить 92 – 95 % Na_2CO_3 , 1 – 2 % NaOH, 3 – 8 % Na_2SO_4 та 0,5 – 0,6 % не розчинних у воді домішок.

Головним способом сучасного виробництва соди є так званий *аміачний спосіб*, або *спосіб Сольве*, за яким одержують дуже чисту соду. Цей спосіб ефективніший за спосіб Леблана, оскільки потребує менше палива.

Хімізм способу Сольве ґрунтується на утворенні порівняно малорозчинного гідрокарбонату натрію $NaHCO_3$ під час взаємодії хлориду натрію з гідрокарбонатом амонію у водному розчині:



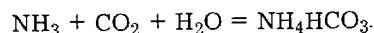


Ернест Гастон
Сольве

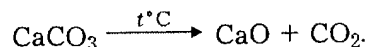
Ернест Гастон Сольве (1836–1922) — бельгійський хімік-технолог, член-кореспондент Паризької академії наук (з 1917). Основний напрям наукових досліджень — розробка та вдосконалення хімічної технології виробництва соди. Встановив (1861), що аміак, діоксид вуглецю та розчин кухонної солі реагують між собою з утворенням гідрокарбонату натрію, який може бути легко перетворений на соду (*спосіб Сольве*). Розробив кілька вдалих методів очищення газів. Сконструював (1872) карбонізаційну колону. До 1890 р. заснував содові заводи в більшості країн Європи та США.

Процес добування соди проводять у карбонізаційній колоні Сольве, принципову схему роботи якої наведено на рис. 5.2. Оксид вуглецю(IV) підіймається протитечею вгору до розсолу, насиченого аміаком, який стікає вниз.

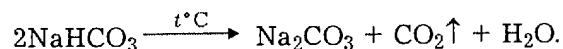
У промисловості для практичної реалізації процесу крізь майже насичений розчин кухонної солі (*ропу*) спочатку пропускають аміак, а потім оксид вуглецю(IV). Ці гази взаємодіють між собою з утворенням гідрокарбонату амонію:



Оксид вуглецю(IV) CO_2 для цього процесу добувають розкладом вапняку:



За умов проведення процесу NaHCO_3 викристалізовується з розчину і відокремлюється фільтруванням. Гідрокарбонат натрію можна використовувати як питну соду, але основну його масу подальшим нагріванням перетворюють на Na_2CO_3 :

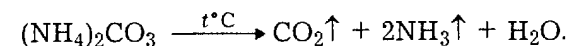


У цьому процесі виділяється половина початково взятого оксиду вуглецю(IV), який знову повертають у технологічний процес.

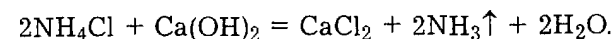
Крізь маточний розчин, з якого осаджували гідрокарбонат амонію, пропускають аміак і водяну пару. При цьому гідрокарбонат амонію, що залишився, спочатку перетворюється на карбонат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



а останній за температури 58°C розкладається:



Додаванням до маточного розчину вапняної води з неї виділяють аміак, який був зв'язаний у сполуку NH_4Cl , і повертають його в технологічний процес:



Отже, єдиним відходом процесу (разом з NaCl , який не прореагував) є хлорид кальцію CaCl_2 .

Сода Na_2CO_3 ($t_{\text{пл}} = 850^\circ\text{C}$) у безводному стані — це білий порошок з густиною $2,4 - 2,5 \text{ г/см}^3$. У воді легко розчиняється із сильним розігріванням, з водних розчинів виділяється у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Цей кристалогідрат утворює великі безбарвні моноклінні кристали, які за температури 32°C плавляться у власній кристалізаційній воді.

Водні розчини соди внаслідок гідролізу мають лужне середовище. Під час нагрівання гідроліз посилюється, і розчинена сода розкладається. У разі сплавляння вона реагує з нелеткими кислотними та амфотерними оксидами подібно до лугів, тому її часто використовують замість них:

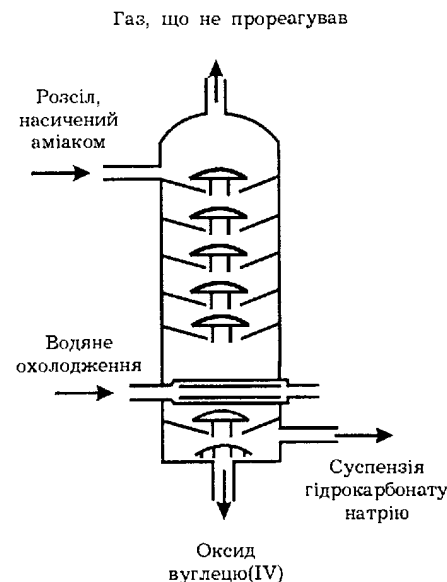
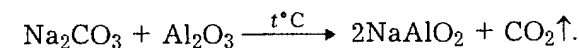
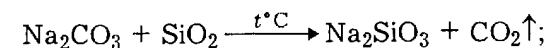


Рис. 5.2. Схема карбонізаційної колоні Сольве для добування соди

Принципову технологічну схему добування соди за способом Сольве наведено на рис. 5.3.

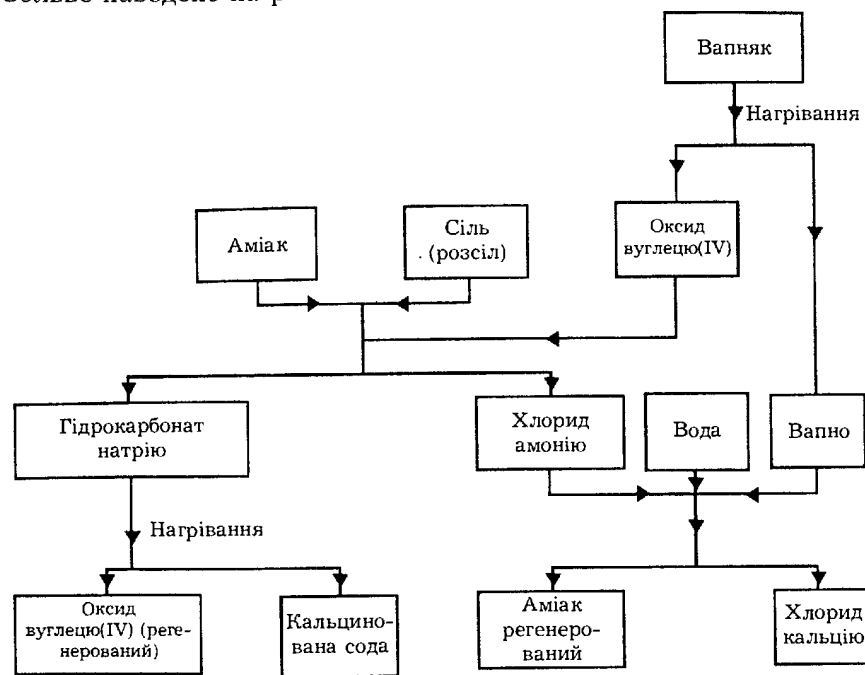
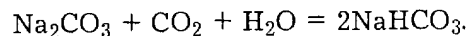
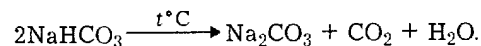


Рис. 5.3. Технологічна схема добування соди за способом Сольве

Питну соду NaHCO_3 зазвичай добувають під час пропускання оксиду вуглецю(IV) крізь холодний насичений розчин Na_2CO_3 :



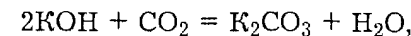
Наведену реакцію можна використовувати для очищення соди. Для цього готують її насичений розчин, відфільтровують механічні домішки, пропусканням CO_2 осаджують гідрокарбонат натрію NaHCO_3 , який далі відокремлюють, висушують і розкладають нагріванням за температури близько 300°C , внаслідок чого отримують карбонат натрію:



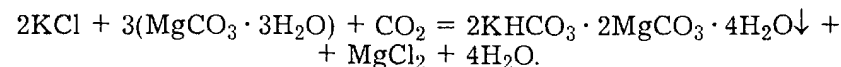
Гідрокарбонат натрію NaHCO_3 — білий, стійкий у сухому повітрі порошок, мало розчинний у воді ($8,8 \text{ г}$ у 100 г води за температури 15°C), у розчині на холоді слабо гідролізує. За кімнатної температури в розчині поступово відщеплює CO_2 , а за температури понад 65°C оксид вуглецю(IV) виділяється енергійно.

Карбонат калію K_2CO_3 (*поташ*) — біла гігроскопічна маса ($t_{\text{пл.}} = 894^\circ\text{C}$). Він легко розчиняється у воді з розігріванням (40 кДж/моль), стійким гідратом є $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

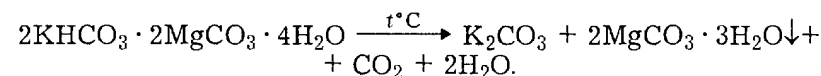
Добувають K_2CO_3 двома способами. За першим способом проводять карбонізацію (насичення оксидом вуглецю(IV)) розчину КОН:



а за другим — розкладають малорозчинну подвійну сіль гідрокарбонату калію з карбонатом магнію (*стасфуртський спосіб*, або *спосіб Енгела (1842–1925) та Прехта (1852–1924)*), для чого оксид вуглецю(IV) пропускають крізь розчин хлориду калію, в якому суспендований $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Важкорозчинна подвійна сіль $2\text{KHCO}_3 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ випадає в осад, який відокремлюють. Внаслідок нагрівання його водної суспензії до температури 60°C ця сіль розкладається з виділенням оксиду вуглецю(IV):



Нерозчинний карбонат магнію відфільтровують, а з маточно-го розчину далі викристалізують карбонат калію.

У водному розчині та в розплавах карбонат калію поводить себе подібно до соди.

Карбонат літію Li_2CO_3 порівняно з Na_2CO_3 і K_2CO_3 у воді розчиняється значно гірше, в разі нагрівання його розчинність зменшується. Карбонати Rb_2CO_3 і Cs_2CO_3 розпливаються на повітрі, а у воді розчиняються зі значним тепловиділенням (відповідно 37 і 50 кДж/моль).

Важкорозчинні солі. Серед солей лужних металів дуже мало важкорозчинних. Із солей літію до них належать LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 . У решти лужних металів їх ще менше.

Натрій утворює малорозчинний *гексагідроксостибат* $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ — білий дрібнозернистий осад (розчинність — 1 мас. ч. на 350 мас. ч. киплячої води).

Для калію відомо кілька малорозчинних солей: *гідротартрат калію* $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (*винний камінь*), розчинність якого становить $0,57 \text{ г/100 г}$ води за температури 20°C ; *перхлорат калію* KClO_4 — $1,52 \text{ г/100 г}$ води за температури 15°C ; *гексахлоропла-*

тинат калію $K_2[PtCl_6]$ — 1,09 г/100 г води за температури 20 °С.

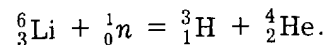
Із проведеного зіставлення властивостей лужних металів та їхніх сполук можна дійти висновку, що у ряду $Na—K—Rb—Cs$ вони в основному змінюються закономірно, хоча літій, перший елемент групи, займає дещо відокремлене положення, зумовлене високою поляризаційною здатністю його катіона. Властивості деяких його сполук (мала розчинність карбонату, фосфату, фториду, здатність до термічного розкладу гідроксиду тощо) наближають літій до магнію, але все ж таки більшість властивостей відповідає його положенню серед лужних металів.

Застосування

Літій використовують у металургії. Незначні його добавки (до 0,005 %) забезпечують повне розкиснення кольорових металів, хромонікелевих сталей, чавуну. Невеликі добавки літію до алюмінію, магнію та деяких інших металів підвищують їх міцність і стійкість проти дії кислот і лугів.

Пароподібний літій створює захисне середовище в печах для нагрівання деяких металів, адже літій реагує з водяною парою, азотом, киснем. За кімнатної температури літій вбирає кисень і азот, його можна використовувати як гетер (газовбирач) під час створення глибокого вакууму.

Нуклід літію ${}^6_3\text{Li}$ — єдина сировина для добування тритію, який застосовують у термоядерних процесах, що є основою енергетики майбутнього:



Із сполук літію найцікавішими є гідрид, боро- та алюмогідриди. З першого добувають водень (з 1 кг LiH 2,5 м³ H_2), а $\text{Li}[\text{BH}_4]$ та $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ застосовують як сильні відновники. Літійорганічні сполуки використовують в органічному синтезі. Сполуки літію замінюють свинець у виробництві скла для кінескопів.

Натрій, а також його суміш з калієм (77,2 % К), яка має температуру плавлення -12,6 °С, застосовують як охолоджувальні засоби в ядерних реакторах. Натрій і калій використовують у металотермії для добування таких металів, як титан, тантал, цирконій з їхніх хлоридів. Рубідій і цезій застосовують у фотоелементах та фотоелектронних помножувачах.

Хлорид натрію — дуже важлива сировина для добування хлору, натрію, гідроксиду натрію і водню. Його у величезних

кількостях використовують у харчовій промисловості та як добавку до продуктів харчування в побуті.

Без хлориду натрію NaCl неможливе життя рослин, тварин і людини. В рослинах кухонна сіль сприяє переміщенню розчинів калію вздовж стебел у їх верхні частини. Сіль потрібна живому організму для забезпечення найважливіших фізіологічних процесів. Цим пояснюється природна потреба людей і тварин у солі. За межами клітин кухонна сіль забезпечує сталість осмотичного тиску крові та тканинних рідин, у крові сіль створює необхідні умови для існування червоних кров'яних тілець, у м'язах — підтримує здатність збуджуватись, у серці — визначає його ритм, у шлунку — утворює соляну кислоту, без якої неможливі травлення і засвоєння їжі.

Натрій застосовують як каталізатор під час добування штучного каучуку. Його використовують також у спеціальних газосвітних лампах. Натрієві лампи вміщують невелику кількість металічного натрію. Вони випромінюють жовті промені й мають ККД близько 70 %.

У величезних кількостях застосовують соду. Головний споживач соди — виробництво скла. Гідрокарбонат натрію споживають харчова промисловість і медицина. Нітрат натрію використовують як добриво, а також застосовують у харчовій промисловості під час консервування. Фторид натрію захищає будівельну деревину від шкідників. Нітрат калію — дуже важливе добриво, яке одночасно вміщує у собі такі важливі для рослини елементи, як калій і азот. Пероксиди натрію і калію застосовують у фотографії, для регенерації кисню, перманганат калію — у медицині, сільському господарстві, як окисник, сульфід натрію — у виробництві паперу, як відновник тощо.

5.2. s-ЕЛЕМЕНТИ II ГРУПИ

§ 2. Загальна характеристика s-елементів II групи

До s-елементів II групи належать типові елементи — берилій Be і магній Mg — та елементи підгрупи кальцію: кальцій Ca , стронцій Sr , барій Ba , радій Ra .

На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по два електрони: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані ns^2 . Їхній передостанній електронний шар вміщує по вісім електронів, а в атома берилію — два. Хоча число валентних електронів у атомів усіх елементів однакове, у ряду $\text{Be} — \text{Mg} — \text{Ca} — \text{Sr} — \text{Ba} — \text{Ra}$ простежується істотне зменшення впливу заряду ядра на валентні електрони, тому хімічна активність елементів у цьому напрямку зростає, а енергія іонізації, яка відповідає втраті двох валентних електронів з пе-

ретворенням атомів на іони Me^{2+} , зменшується. В усіх своїх сполуках s-елементи II групи є лише двовалентними і характеризуються ступенем окиснення +2. Всі вони є високо електропозитивними металами з великою реакційною здатністю. Хімічні зв'язки, які вони утворюють з атомами інших елементів, здебільшого (за винятком сполук берилію та деяких сполук магнію) мають переважно іонний характер.

Атомні радіуси цих металів істотно менші порівняно з s-елементами I групи, що зумовлено збільшенням заряду ядра і підвищенням стійкості цілком заповненого *ns*-підрівня, тому вони дещо менш активні, ніж лужні метали. Водночас число зв'язувальних електронів у металічних кристалах цих елементів більше, і тому вони мають значно вищі температури плавлення, кипіння та більші густини.

Деякі характеристики s-елементів II групи періодичної системи наведено в табл. 5.5.

Таблиця 5.5. Характеристики s-елементів II групи

Показник	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Порядковий номер	4	12	20	38	56	88
Відносна атомна маса	9,0122	24,312	40,08	87,62	137,34	[226]
Радіус атома, пм	112	160	197	215	224	—
Радіус іона Me^{2+} , пм	34	78	106	127	143	152
Відношення заряд/радіус іона	6,4	3,3	1,8	1,2	1,0	0,7
Вміст у земній корі, % (ат.)	$6 \cdot 10^{-4}$	2,35	3,50	0,035	0,05	$2 \cdot 10^{-10}$

На основі зазначених особливостей s-елементів II групи доцільно типові елементи (берилій і магній) та лужноземельні метали (кальцій, стронцій, барій і радій) розглядати окрема.

§ 3. Берилій, магній

Загальна характеристика

Берилій серед елементів своєї групи має особливі властивості. На відміну від інших представників головної підгрупи II групи, для яких характерні сполуки з переважно іонними зв'язками, берилій утворює ковалентні сполуки. Не виявлено жодних кристалічних сполук чи розчинів, в яких існували б окремі іони Be^{2+} . Навіть у сполуках з найбільш електронегативними елементами, таких, як BeO , BeF_2 , зв'язок має значну частку ковалентності.

Магній також виявляє тенденцію до утворення ковалентних зв'язків, про що свідчить аналіз відношення заряд/радіус іона для Me^{2+} . Чим більшою є його величина, тим сильнішу тенденцію до утворення ковалентних зв'язків виявляє іон, оскільки це відношення характеризує поляризаційний вплив катіона.

Магній має хімічні властивості проміжні між берилієм і лужноземельними металами. Подібно до берилію він легко утворює численні комплекси, гідроксоколі, його гідроксид нерозчинний, а за закономірностями зміни властивостей солей наближається до лужноземельних металів.

Найважливішими мінералами берилію є *хризоберил* (александрит) $BeO \cdot Al_2O_3$ та *берил* (фенакіт) $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$. За забарвленням розрізняють такі різновиди берилу: *смарагд* (прозорі кристали, інтенсивно забарвлені у світло-зелений колір завдяки незначному вмісту Cr_2O_3), *аквамарин* (прозорі кристали красивого блакитного кольору), *вороб'євіт* (прозорі кристали рожевого кольору, спричиненого домішками цезію), *геллодор* (жовті прозорі кристали, які містять незначні домішки оксидів заліза). Захоплюючись виглядом смарагдів, російський академік В. М. Севергін (1765–1826) казав: «...Порівняно з ними жодна річ зеленішою не зеленіє...». Зовсім прозорі смарагди дуже рідкісні і належать до дуже коштовних каменів. Усього в природі відомо близько 40 мінералів берилію.

Магній є одним з десяти найпоширеніших елементів земної кулі. Він утворює великі поклади мінералів, серед яких найважливіші *магнезит* $MgCO_3$, *доломіт* $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ і *карналіт* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Крім того, величезні кількості солей магнію, здебільшого *гіркої солі* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, розчинені у воді морів і океанів. Іноді магній трапляється у вигляді *периклазу* MgO .

Магній — це біоеlement, він входить до складу речовин рослинного походження. В живих організмах він міститься в печінці, кістках, крові, нервовій тканині. Комплексна сполука магнію — *хлорофіл* — забарвлює листя рослин у зелений колір, відіграє вирішальну роль у фотосинтезі (процес перетворення оксиду вуглецю(IV) і води під дією сонячного світла на вуглеводи) і водночас повертає природі еквівалентну кількість кисню. У хлорофілі земних рослин міститься близько 100 млрд тонн магнію.

Історична довідка

Берилій у 1798 р. відкрив французький хімік Л. Н. Воклен (1763–1829), аналізуючи мінерал *берил*. Він одержав також низ-

ний — сріблясто-білий, значно м'якший і більш пластичний. Питома міцність берилію (міцність, віднесена до густини 1,86 г/см³) набагато перевищує питому міцність інших металів та їхніх сплавів, але через велику крихкість його застосування як конструкційного металу утруднене й обмежене.

Цікавою фізичною особливістю берилію є його прозорість для рентгенівських променів. Завдяки цій властивості берилію його використовують для виготовлення віконців у рентгенівських трубках.

Деякі властивості металічних берилію і магнію наведено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6. Фізичні властивості берилію і магнію

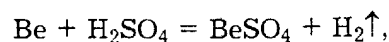
Показник	Be	Mg
Густина, г/см ³	1,85	1,74
Температура плавлення, °С	1283	650
Температура кипіння, °С	2967	1107
Твердість (за шкалою Мооса)	4	2,5
Електропровідність (Hg = 1)	5	20,4
E^0 , В ($Me^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Me$)	-1,69	-2,375

Стандартний електродний потенціал берилію має значно вищу позитивну величину, ніж магнію та інших s-елементів II групи. Це пов'язано з його високими теплою сублимації і першими двома потенціалами іонізації, що повністю не компенсуються великою енергією гідратації іона, як це простежується для інших металів і насамперед для літію.

Хімічні властивості. Берилій і магній стійкі в сухому повітрі внаслідок наявності на їхніх поверхнях захисної плівки. Лише в разі нагрівання берилію до температури 900 °С, а магнію — до 650 °С вони спалахують з утворенням оксидів MeO і нітридів Me₃N₂. Теплота утворення оксидів цих металів, розрахована на 1 моль еквівалентів металу, є однаковою і становить 301 кДж/моль. Магній згоряє з виділенням сліпучого світла.

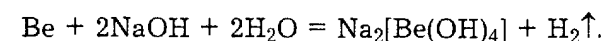
Вода на берилій не діє. Магній майже не реагує з холодною водою, але повільно витискує з неї водень під час кип'ятіння. Цю властивість магнію застосовують для зневоднення деяких органічних розчинників.

Магній легко розчиняється в усіх розбавлених розчинах кислот; берилій реагує із соляною та сірчаною кислотами, наприклад:



а з концентрованою і розбавленою азотною кислотою взаємодіє лише в разі нагрівання. Швидкість таких реакцій значною мірою залежить від ступеня чистоти металу. Для дуже чистого берилію відносна швидкість його розчинення в кислотах зростає в такій послідовності: HF > H₂SO₄ ~ HCl > HNO₃.

Магній стійкий проти дії лугів, а берилій у їхніх концентрованих розчинах поступово розчиняється:

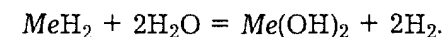


З огляду на дуже низькі значення стандартних електродних потенціалів берилій і магній мали б легко розкласти воду вже за звичайних умов, але цього не відбувається через наявність поверхневої захисної плівки. За характером будови і товщиною плівка берилію подібна до плівки алюмінію. Оксидна ж плівка на поверхні магнію товстіша, більш крихка і тому її захисна дія виражена слабкіше.

За хімічною поведінкою компактний берилій багато в чому нагадує алюміній. Для нього відношення заряд/радіус іона становить ~ 6,5, а для алюмінію ~ 6,0, і це з урахуванням поляризаційних ефектів призводить до справжньої аналогії, яка є прикладом так званого *діагонального співвідношення* в періодичній системі.

З воднем берилій безпосередньо не взаємодіє і його полімерний гідрид (BeH₂)_x можна добути тільки непрямим шляхом (розкладом берилійорганічних сполук). Взаємодія ж магнію з воднем можлива, але вона відбувається лише за температури 400—500 °С, тиску водню 10-20 МПа і наявності слідів йоду як каталізатора.

Вже в разі слабкого нагрівання гідриди берилію та магнію розкладаються на елементи. Вони легко гідролізують:



З галогенами, сіркою, азотом, вуглецем, силіцієм та багатьма іншими неметалами берилій і магній реагують безпосередньо при нагріванні й утворюють різноманітні бінарні сполуки з неметалами, склад яких відповідає звичайним валентним співвідношенням, наприклад: MgO, MgH₂, MgS, MgF₂, Mg₂Si, MgC₂, Mg₃N₂, Mg₃P₂ тощо.

Берилій під час взаємодії з вуглецем утворює тугоплавкий карбід *метанідного типу* Be₂C, тоді як магній — *ацетиленід* MgC₂ та нехарактерний для інших металів Mg₂C₃, який внаслідок взаємодії з водою утворює *пропін* CH₃—C≡CH.

Цікавою особливістю магнію, яка дуже малохарактерна для інших металів, є його взаємодія з органічними галогенопохідними (RГ) в ефірних розчинах з утворенням реактивів Гриньяра:

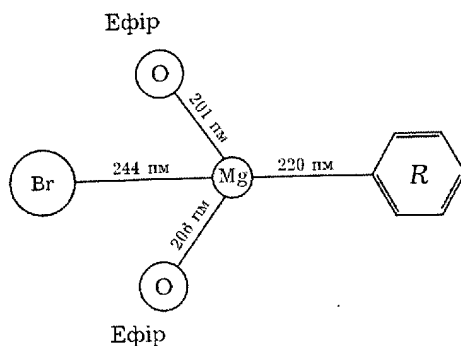
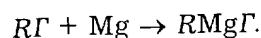


Рис. 5.4. Схема будови молекули реактиву Гриньяра за даними рентгеноструктурних досліджень

Рентгеноструктурними дослідженнями цих сполук, виділених у кристалічній формі, встановлено, що в них атом магнію перебуває в децю викривленому тетраедричному оточенні. На прикладі сполуки $C_6H_5MgBr \cdot 2(C_2H_5)_2O$ це оточення складається з органічного радикала (на рис. 5.4 позначено літерою R), атома бромом та двох молекул ефіру (позначено літерою O).

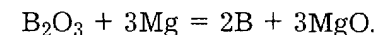
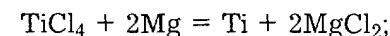
Реактиви Гриньяра дуже реакційно здатні, їх часто використовують в органічних синтезах. Вони легко взаємодіють з органічними та неорганічними сполуками, які містять активні атоми водню, — водою, спиртами, первинними і вторинними амінами, альдегідами тощо.



Франсуа Огюст Віктор Гриньяр

Франсуа Огюст Віктор Гриньяр (1871–1935) — французький хімік-органік, член Паризької академії наук (з 1926). Основні наукові дослідження присвячено синтезу та вивченню органічних сполук. Вперше синтезував реактив, який містив алкілмагнійгалогеніди, розчинені в ефірі (реактив Гриньяра). Використав магнійорганічні сполуки для синтезу вуглеводнів, спиртів (1901–1903), кетонів, альдегідів (1906), ефірів, нітрилів, амінів (1920), кислот та ін. Ці дослідження започаткували універсальний метод магнійорганічного синтезу, відкривши новий етап препаративної органічної хімії. Лауреат Нобелівської премії (1912).

Магній — дуже сильний високотемпературний відновник, його широко застосовують під час металотермічного добування металів і неметалів:



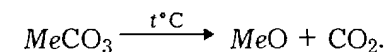
Хімічну поведінку берилію і магнію ілюструють наведені нижче таблиці.

Берилій	Кімнатна температура	з розбавленим розчином і концентрованою HCl → $BeCl_2 \cdot 4H_2O$ з H_2SO_4 (конц.) → $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ з HNO_3 (розб.) → $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$
	Нагрівання	з водою → $Be(OH)_2$ або BeO з киснем → BeO з галогенами → BeF_2 (F – F, Cl, Br, I) із сіркою, селеном, телуrom → $BeS, BeSe, BeTe$ з азотом або рідким аміаком → Be_3N_2 з фосфором → Be_3P_2 з вуглецем → Be_2C з $NaOH$ (конц.) → $Na_2[Be(OH)_4]$ з розплавом $NaOH$ → Na_2BeO_2

Магній	Кімнатна температура	з розбавленими розчинами HCl, H_2SO_4 , HNO_3 → $MgCl_2, MgSO_4, Mg(NO_3)_2$
	Нагрівання	з водою → $Mg(OH)_2$ або MgO з киснем → MgO з галогенами → MgF_2 (F – F, Cl, Br, I) із сіркою → MgS з азотом → Mg_3N_2 з фосфором, арсеном, стибієм → $Mg_3P_2, Mg_3As_2, Mg_3Sb_2$

Сполуки

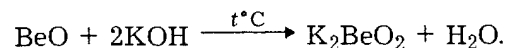
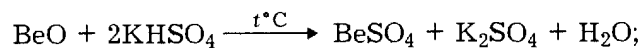
Оксиди берилію і магнію MeO найчастіше добувають прожаруванням карбонатів цих металів:



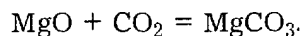
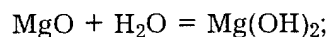
Причому $BeCO_3$ починає розкладатися за температури понад $100^\circ C$, а $MgCO_3$ — близько $500^\circ C$. На цьому ґрунтується вико-

ристання природного *магнезиту* $MgCO_3$ для добування CO_2 і MgO . Одержаний за цим способом оксид вуглецю(IV) дуже чистий, тому використовується в харчовій промисловості.

Обидва оксиди є тугоплавкими речовинами білого кольору з іонними кристалічними ґратками типу $NaCl$ ($t_{пл}(BeO) = 2470\text{ }^\circ C$, $t_{пл}(MgO) = 2850\text{ }^\circ C$). Оксид BeO має амфотерні властивості, повітряно-пухкий MgO — переважно основні. Вони тим важче розчиняються у кислотах, чим за вищої температури були попередньо прожарені, що зумовлено укрупненням кристалів. Оксид берилію BeO нагадує оксид алюмінію Al_2O_3 , він також дуже тугоплавкий, нелеткий, має надзвичайно велику твердість. BeO — поліморфна сполука, і за температури понад $800\text{ }^\circ C$ перетворюється на іншу форму. Ця високотемпературна модифікація оксиду берилію практично не розчиняється у водних розчинах кислот і лугів, дуже важко і повільно розчиняється в розплавах кислих солей, наприклад гідросульфату калію $KHSO_4$, або лугів:



Оксид магнію після прожарювання також стає досить хімічно інертним, а утворений за низьких температур повільно реагує навіть з водою та оксидом вуглецю(IV):

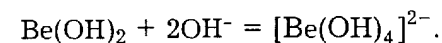
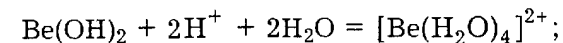


Оксид MgO , який добувають прожарюванням $MgCO_3$, є важливим вихідним продуктом для виготовлення різних вогнетривів — матеріалів, які витримують нагрівання до високих температур, а також штучних будівельних матеріалів, наприклад *ксилоліту*. Ксилоліт готують змішуванням тирси з магнезіальним цементом. Останній одержують змішуванням попередньо прожареного за температури $800\text{ }^\circ C$ оксиду магнію з 30 %-м водним розчином $MgCl_2$ (на 2 мас. ч. MgO беруть 1 мас. ч. безводного $MgCl_2$). Тужавіння магнезіального цементу відбувається за рахунок утворення більш-менш довгих ланцюгів типу $-Mg-O-Mg-O-Mg-$ з гідроксильними групами та іонами хлору на кінцях. Уся маса через кілька годин утворює білу міцну композицію, яка легко полірується.

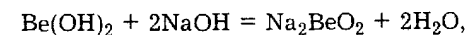
Гідроксиди берилію і магнію — аморфні речовини білого кольору, які погано розчиняються у воді. Добуток їх розчинності за температури $25\text{ }^\circ C$ становить відповідно $2 \cdot 10^{-21}$ і $6 \cdot 10^{-10}$. Гідроксид $Be(OH)_2$ поводить себе як дуже слабкий електроліт,

$Mg(OH)_2$ також є слабким електролітом, але водна суспензія MgO помітно забарвлює фенолфталеїн у малиновий колір, що свідчить про створення в цьому разі слабколужного середовища.

Гідроксид берилію $Be(OH)_2$ — типowo амфотерна сполука. Його розчинна частина слабо дисоціює і за типом основи, і за типом кислоти, внаслідок чого $Be(OH)_2$ добре розчиняється і в кислотах, і в лугах:



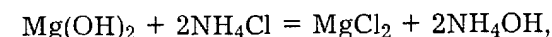
Згідно із сучасними даними саме процес утворення іона *тетрагід-роксобрерилату* $[Be(OH)_4]^{2-}$, а не нейтралізація лугом гіпотетичної кислоти H_2BeO_2 , або, що одне й те саме:



є причиною амфотерності $Be(OH)_2$, як і гідроксидів інших багатозарядних катіонів великої поляризаційної дії (Al^{3+} , Cr^{3+} тощо).

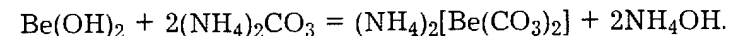
Комплексна сполука $Na_2[Be(OH)_4]$ добре розчиняється у воді, оскільки на відміну від $Be(OH)_2$ не є полімером.

Гідроксид магнію $Mg(OH)_2$ добре розчиняється в кислотах. Його цікавою особливістю є здатність розчинятися в розчинах солей амонію, наприклад:



що зумовлено утворенням порівняно малодисоційованого гідроксиду амонію NH_4OH ($Mg(OH)_2$ дисоціює сильніше, ніж NH_4OH). Для $Be(OH)_2$ така взаємодія не властива.

Надзвичайно важливою особливістю гідроксиду берилію є його висока розчинність у розчині карбонату амонію $(NH_4)_2CO_3$ внаслідок перебігу процесу комплексоутворення (цю особливість використовують у технології для розділення $Be(OH)_2$ і $Al(OH)_3$):



Подібні, але менш розчинні, подвійні карбонати утворює також магній, до солей цього типу належить, зокрема, природний *доломіт* $Ca[Mg(CO_3)_2]$.

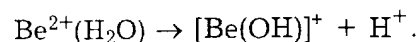
$Be(OH)_2$ починає відщеплювати воду в разі нагрівання до температури понад $230\text{ }^\circ C$, а $Mg(OH)_2$ розкладається лише під час слабо-білого прожарювання. Обидва гідроксиди при цьому перетворюються на оксиди MeO .

Солі кисневмісних кислот. Відомі різні солі берилію і магнію з багатьма кислотами, переважно вони добре розчинні у воді. Гідратовані іони $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ і $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ безбарвні. Іон Be^{2+} надає розчину солодкого, а Mg^{2+} — гіркою смаку. Усі сполуки берилію дуже отруйні.

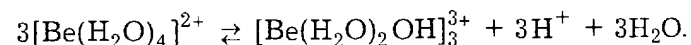
Серед найуживаніших солей кисневмісних кислот цих елементів можна назвати сульфати $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, нерозчинні карбонати MeCO_3 , перхлорат магнію $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо.

Сульфати берилію і магнію порівняно легко зневоднюються під час нагрівання. На відміну від сульфатів інших s-елементів II групи сульфати берилію і магнію добре розчинні у воді.

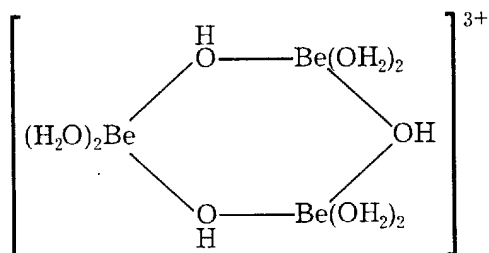
У водних розчинах солі магнію й особливо берилію досить сильно гідролізують. Малі за розмірами іони Be^{2+} гідратуються і сильно поляризують молекули води, які їх оточують, перетворюючи воду на сильну кислоту ($\text{pK} \approx 2$):



Продукти гідролізу при цьому можуть тривалий час утримуватись у розчині без осадження. Дослідженнями доведено, що гідроліз в основному відбувається за схемою

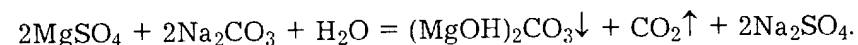


Вважають, що з урахуванням чотирикоординаційного стану берилію будову іона $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]_3^{3+}$ можна подати такою схемою:

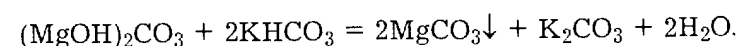


Рівновагу наведеної вище реакції гідролізу можна змістити вправо додаванням луку. Осадження нерозчинних гідроксолей або гідроксиду берилію розпочинається лише після того, як кількість гідроксильних іонів у розчині почне перевищувати 1 моль/л іонів Be^{2+} . З цієї причини гідроксид берилію досить добре розчиняється в розчинах його солей.

У зв'язку з високою здатністю катіонів Be^{2+} і Mg^{2+} до гідролізу середні карбонати берилію і магнію добути важко. Під дією лужних карбонатів на розчинні солі берилію і магнію осаджуються гідроксокарбонати $4\text{BeCO}_3 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$ і $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Останню сполуку називають білою магнезією і широко застосовують як нейтральний білий наповнювач у фарбах. Спрощено розглянуті взаємодії можна подати реакцією

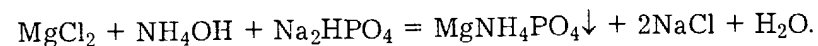


Гідроксокарбонати можна перевести в нормальні солі нагріванням з концентрованим розчином KHCO_3 :



Сульфатам і карбонатам цих металів властиве утворення подвійних солей — шенітів, загальний склад яких можна подати формулами $\text{Me}_2^I[\text{Be}(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Me}_2^{II}[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вони застосовуються в народному господарстві, наприклад шеніт $\text{K}_2[\text{Mg}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ використовують як калієво-магнієве мінеральне добриво.

Дуже малорозчинним у воді є фосфат магнію $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (добуток розчинності становить $2 \cdot 10^{-24}$). В аналітичній хімії для виявлення катіонів Mg^{2+} або аніонів PO_4^{3-} чи AsO_4^{3-} застосовують реакцію утворення кристалічного осаду MgNH_4XO_4 (де X — P, As), наприклад:



Безводний перхлорат магнію $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (ангідрон) застосовують як дуже ефективний засіб осушування газів. Його осушувальна активність близька до активності P_2O_5 . Готують ангідрон зневодненням кристалогідрату $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ під час нагрівання у вакуумі за температури 240°C ; за температури понад 380°C він термічно розкладається.

Особливо цікавими сполуками берилію є його основні солі ацетат та нітрат складу $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ і $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$. Це леткі речовини. Основний ацетат берилію розчиняється навіть у неполярних розчинниках. Вони інертні відносно води, в розчинах не іонізовані і мономерні. Рентгеноструктурні дослідження показали, що їм відповідає структура, наведена на рис. 5.5.

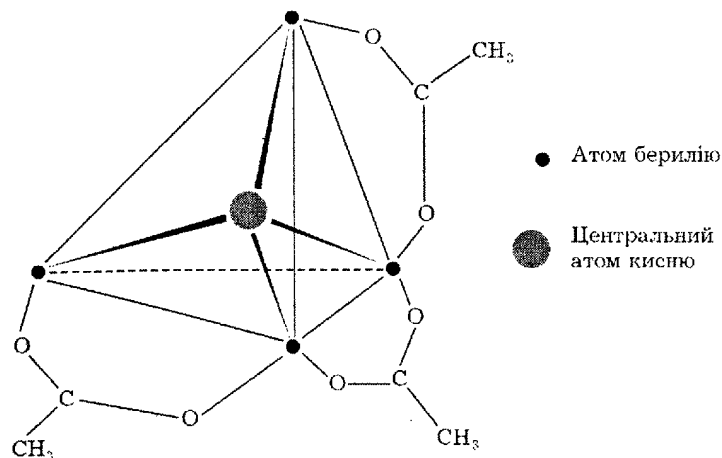


Рис. 5.5. Схема будови комплексної сполуки $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ (показано три із шести груп CH_3COO^- , розміщених на шести ребрах тетраедра)

У комплексній сполуці центральний атом кисню тетраедрично оточений чотирма атомами берилію, а кожен атом берилію тетраедрично оточений чотирма атомами кисню. Цей комплекс — один із небагатьох прикладів, за винятком твердих оксидів, коли кисень у сполуці є чотирикоординатним. Основний ацетат берилію застосовують для очищення берилію.

Основний нітрат берилію аналогічного складу в неполярних розчинниках не розчиняється.

Галогеніди берилію і магнію утворюються в разі безпосередньої взаємодії елементів між собою. Всі вони є безбарвними солеподібними речовинами, які легко розчиняються у воді і розпливаються на повітрі. Винятком є лише фторид магнію MgF_2 , який погано розчиняється у воді. З розчинів більшість галогенідів берилію і магнію виділяється у вигляді кристалогідратів, наприклад $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Під час нагрівання вони відщеплюють не лише воду, а й молекули галогеноводнів, перетворюючись на малорозчинні гідроксоіони, наприклад:

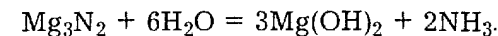


Зіставляння температур плавлення ($^\circ\text{C}$) галогенідів цих елементів свідчить про загальну тенденцію до зменшення температури плавлення сполуки в разі збільшення частки ковалентності зв'язку:

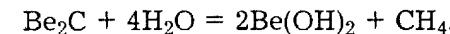
	F	Cl	Br	I
Be	821	425	509	480
Mg	1263	714	710	650

Ковалентні молекули BeF_2 у газоподібному стані мають лінійну будову за рахунок sp -гібридизованого стану атома берилію.

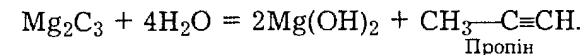
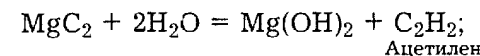
Нітриди і карбіди. Нітрид берилію Be_3N_2 — тверда, тугоплавка речовина, з холодною водою майже не взаємодіє. Нітрид магнію Mg_3N_2 — не стійкий до нагрівання і миттєво розкладається водою:



Тугоплавкий карбід берилію Be_2C повільно розкладається водою з утворенням метану:



Карбіди магнію мають інший склад і легко руйнуються водою:



Застосування

Серед s -елементів II групи єдиним металом, який у великих кількостях використовують у вільному стані, є магній. Як активний відновник він незамінний при металотермічному способі добування інших елементів з їхніх сполук, як дуже активний метал він застосовується для протекторного захисту морських суден, газопроводів від корозії тощо.

Здатність магнію утворювати міцні й легкі сплави використовують у металургії. З технічних сплавів у машинобудуванні найширше застосовують сплави магнію з алюмінієм (*магналій*) і електрон. Магналій твердіший за алюміній, легше обробляється і полірується.

Під назвою *електрон* об'єднують низку сплавів магнію з алюмінієм (до 10,5 %), цинком (до 4,5 %) та манганом (до 1,7 %). Крім названих компонентів до складу цих сплавів входять також мідь, берилій, титан та ін. Цікавою особливістю сплавів електрон є те, що вони, на відміну від алюмінію, не реагують з розчинами лугів і плавиковою кислотою.

У разі використання сплавів *електрон* економія маси становить близько 80 % порівняно із залізом, 20–40 % — з дюралюмінієм, понад 40 % — з деревиною.

Металічний берилій застосовують для виготовлення віконців у рентгенівських трубках. Його сплави з міддю (до 2 % Be) називають *берилієвими бронзами*. Вони мають твердість сталі й надзвичайно високу стійкість проти механічних і хімічних впливів.

Серед сполук магнію найуживанішими є карбонат, оксид та сульфат, а також багато природних силікатів, особливо азбест.

Карбонати (*магнезит* і *доломіт*) широко використовують для виготовлення вогнетривів. Напіввипалений *доломіт* $MgO \cdot CaCO_3$ є засобом очищення води. Штучно виготовлений гідроксокарбонат магнію застосовують у парфумерії для виготовлення пудри, зубних порошків, як наповнювач для фарб, паперу, білих каучуків.

Технічне застосування оксиду магнію ґрунтується в основному на його тугоплавкості, з нього також виготовляють магнезіальний цемент і ксилоліт.

Гіркою сіллю $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ обробляють бавовну і шовк, просочують марлю, щоб зменшити її горючість, протравлюють тканини перед фарбуванням.

Застосування сполук берилію обмежене внаслідок їх великої токсичності.

§ 4. Кальцій, стронцій, барій, радій

Загальна характеристика

Кальцій, стронцій, барій та радій утворюють послідовний ряд елементів, у межах якого хімічні й фізичні властивості як простих речовин, так і хімічних сполук закономірно змінюються подібно до властивостей s-елементів I групи. При цьому іонна та електропозитивна природа найяскравіше виражена у радію Ra. Прикладами такої зміни властивостей у ряду Ca—Sr—Ba—Ra, наприклад, є: послідовна закономірна зміна фізичних властивостей, тенденція до гідратації кристалічних сульфатів, зменшення розчинності сульфатів, нітратів, хлоридів тощо, збільшення термічної стійкості карбонатів, нітратів, пероксидів, зростання швидкості реакції взаємодії металів з воднем.

Подібно до францію всі ізотопи радію є радіоактивними. Найбільш довгоживучий нуклід ^{226}Ra має період піврозпаду $T_{1/2} \approx 1600$ років.

У всіх своїх численних сполуках кальцій, стронцій, барій і радій мають ступінь окиснення +2.

Поширення в природі

За поширенням у природі кальцій займає п'яте місце (див. табл. 2.1), вміст у земній корі стронцію і барію значно менший, а радій є рідкісним радіоактивним елементом, який у дуже малих кількостях супроводжує уран. Трапляються ці елементи тільки в зв'язаному стані, переважно у вигляді карбонатних та сульфатних мінералів, до яких належать *кальцит* $CaCO_3$, *ангідрит* $CaSO_4$, *строціаніт* $SrCO_3$, *целестин* $SrSO_4$, *вітерит* $BaCO_3$, *важкий шпат* $BaSO_4$.

Крім названих мінералів карбонат кальцію у вигляді *вапняку*, *крейди* іноді утворює цілі гірські хребти. Рідше він трапляється у вигляді скристалізованої форми карбонату $CaCO_3$ — *мармуру*. Великі поклади утворюють сульфат кальцію у вигляді *гіпсу* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *флюорит* CaF_2 , фосфорити $Ca_3(PO_4)_2$ та *апатити* $Ca_5F(PO_4)_3$ (F — F, OH, Cl). Кальцій входить до складу польового шпату (*анортиту*) і, отже, гранітів. Сполуки кальцію виявлено у ґрунтах, вони містяться в природних водах, а також у тваринних і рослинних організмах. В організмі людини 99 % кальцію міститься в тканинах кісток і зубів.

Найбільше поповнення організму кальцієм забезпечується в разі споживання молочних продуктів.

Сульфатні мінерали стронцію і барію в природі більш поширені порівняно з карбонатними. Вміст радію у природі дуже незначний, у руді на 1000 кг урану міститься лише 0,3 г радію.

Історична довідка

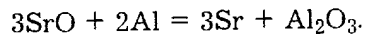
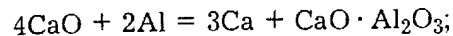
Оксид кальцію був відомий у Малій Азії за доісторичних часів. Пріоритет відкриття кальцію належить видатному англійському хіміку Г. Деві, який у 1808 р. добув цей метал електролізом його вологого гідроксиду. Свою назву кальцій дістав від латинського слова *calx* — вапно, м'який камінь.

Стронцій і барій також вперше були добуті Г. Деві у тому самому 1808 р. Свої назви вони отримали від назв мінералів, з яких були виділені: стронцій — від назви мінералу *строціаніту*, вперше знайденому у 1787 р. біля шотландського селища Строншен, а барій — від назви мінералу *важкий шпат* (від грец. *βαροζ* — важкий).

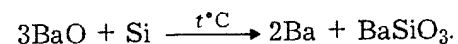
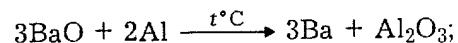
Радій був відкритий у 1898 р. подружжям П'єром Кюрі (1859–1906) і Марією Склодовською-Кюрі (1867–1934).

Прості речовини

Добування. Для промислового добування кальцію і стронцію застосовують електроліз розплавів сумішей відповідно CaCl_2 і CaF_2 та SrCl_2 і KCl , а також алюмінотермічні способи у вакуумі:

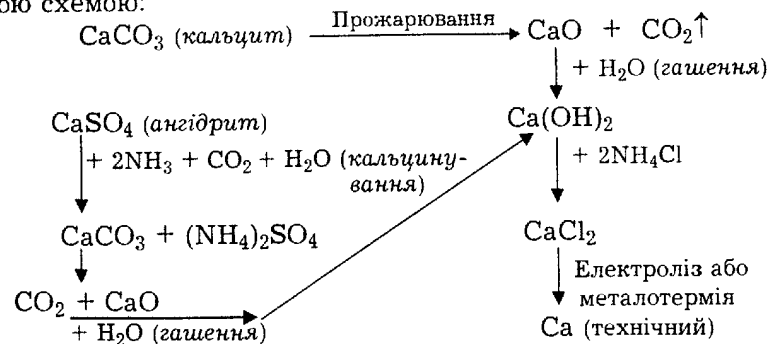


Барій добувають відновленням з його оксиду алюмінієм або силіцієм у вакуумній печі за температури близько $1\ 200\ ^\circ\text{C}$:

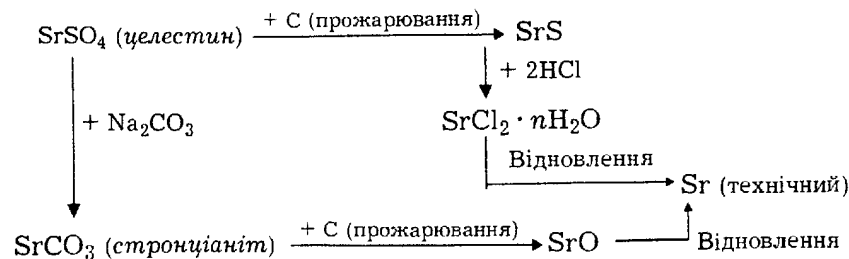


Щорічний видобуток металічного кальцію становить тисячі тонн, обсяги виробництва стронцію та барію набагато менші внаслідок незначного їх застосування. Радію в світі нагромаджено лише близько 2,5 кг.

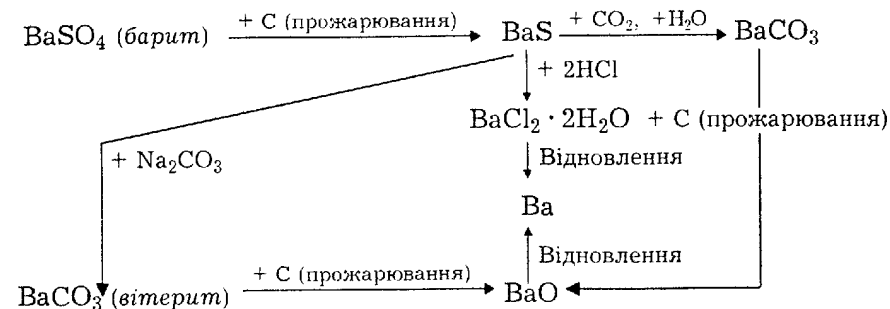
Процес переробки кальциту та ангідриту можна подати такою схемою:



Процес переробки целестинової руди та стронціаніту відбувається за схемою



Процес переробки бариту та вітериту відбиває схема



Фізичні властивості. Кальцій та його аналоги — сріблясто-білі на свіжому зрізі метали, які швидко тьмяніють внаслідок взаємодії з компонентами повітря. За своїми фізичними властивостями вони стоять ближче до лужних металів, ніж магній. Вони значно м'якші, ніж магній. Подібно до лужних металів їх також доводиться зберігати під шаром гасу. Вони легко окиснюються з поверхні, але важче, ніж лужні метали; легко самозаймаються, скажімо, барій займається на повітрі вже при його роздавлюванні.

Кальцій утворює три алотропічні модифікації, які зв'язані з поліморфними перетвореннями при нагріванні. Кожен з елементів у природі представлений сумішшю ряду стабільних ізотопів.

Деякі властивості металічних кальцію, стронцію, барію і радію наведені в табл. 5.7.

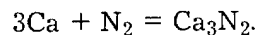
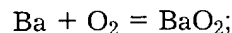
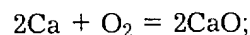
Таблиця 5.7. Фізичні властивості кальцію, стронцію, барію і радію

Показник	Ca	Sr	Ba	Ra
Густина, г/см ³	1,54	2,63	3,76	5
Температура плавлення, °C	847	770	718	~ 700
Температура кипіння, °C	1482	1884	1640	1140
Твердість (за шкалою Мооса)	1,5	1,8	3	—
Електропровідність (Hg = 1)	21,8	3	1,5	—
Енергія іонізації $Me \rightarrow Me^+ + 1e^-$, кДж/моль	591,8	549,6	502,9	502,9
Електронегативність	1,0	1,0	0,9	—
E^0 , В ($Me^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Me$)	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

З наведених даних видно, що більшість властивостей s-елементів II групи змінюється закономірно. Зменшення потенціалу іонізації й електронегативності від кальцію до барію свідчить, що хімічна активність елементів дещо зростає в цьому самому напрямку.

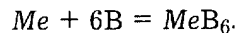
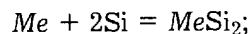
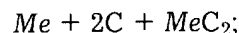
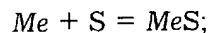
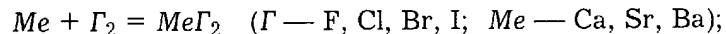
Леткі сполуки лужноземельних металів забарвлюють полум'я в характерні кольори: кальцій — в оранжево-червоний, стронцій і радій — у карміново-червоний, барій — у жовтувато-зелений.

Хімічні властивості. Лужноземельні метали дуже реакційноздатні елементи. Так, уже в сухому повітрі їхня поверхня швидко покривається сірими плівками, які не є захисними і складаються з оксиду, пероксиду і нітриду:

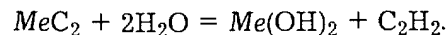
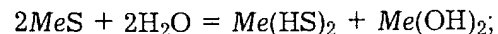
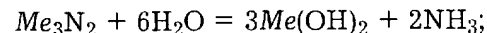


У вологому повітрі поступово утворюються гідроксиди і карбонати, тобто на повітрі ці метали поведуть себе аналогічно лужним металам.

Лужноземельні метали за звичайних умов дуже енергійно реагують практично з усіма неметалами з виділенням значної кількості теплоти. У разі слабкого нагрівання вони реагують також з азотом, а з вуглецем, силіцієм і бором взаємодіють за високих температур, наприклад:

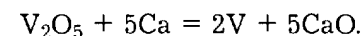


За винятком галогенідів та хімічно стійких тугоплавких боридів, які не руйнуються розчинами звичайних кислот і лугів, решта бінарних сполук лужноземельних металів розкладається водою з утворенням гідроксидів і водневих сполук:



Під час нагрівання кальцію та його аналогів у струмені водню утворюються солеподібні іонні гідриди MeH_2 , які є досить стійкими речовинами.

Лужноземельні метали легко взаємодіють з водою, ще активніше — з кислотами з виділенням водню, а з HNO_3 — з утворенням продуктів глибокого відновлення азоту. Завдяки дуже великій спорідненості до кисню під час нагрівання з оксидами вони відновлюють більшість металів і неметалів до простих речовин, що використовують (насамперед, кальцій) у технологіях добування деяких металів (U, Th, Cr, V, Cs тощо):



Хімічну поведінку кальцію, стронцію та барію ілюструють наведені нижче таблиці:

Кальцій	Кімнатна температура	на повітрі → CaO і Ca_3N_2
		з водою → $\text{Ca}(\text{OH})_2$
		з етанолом → алкоголяти $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
		зі фтором → CaF_2
		з розбавленими розчинами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 → CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
	Нагрівання	з воднем → CaH_2
		з киснем → CaO
		з хлором, бромом, йодом → CaX_2 (X — Cl, Br, I)
		із сіркою → CaS
		з азотом, фосфором, арсеном, стибієм → Ca_3N_2 , Ca_3P_2 , Ca_3As_2 , Ca_3Sb_2
		з вуглецем → CaC_2
		з газоподібним аміаком → $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaH}_2$

Стронцій	Кімнатна температура	на повітрі → SrO та Sr_3N_2
		з водою → $\text{Sr}(\text{OH})_2$
		з воднем → SrH_2
		зі фтором → SrF_2
		з розбавленими розчинами HCl , H_2SO_4 , HNO_3 → SrCl_2 , SrSO_4 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
		з рідким аміаком → $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$
	Нагрівання	з киснем → SrO
		з галогенами → SrX_2 (X — Cl, Br, I)
		із сіркою → SrS
		з азотом → Sr_3N_2
		з вуглецем → SrC_2
		з газоподібним аміаком → $\text{Sr}(\text{NH}_2)_2$

Барій	Кімнатна температура	на повітрі → BaO і Ba ₃ N ₂
		з водою → Ba(OH) ₂
		з киснем → BaO
		з галогенами → BaГ ₂ (Г – F, Cl, Br, I)
		з розбавленими HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ → BaCl ₂ , BaSO ₄ , Ba(NO ₃) ₂
	з рідким аміаком → Ba(NH ₃) ₆	
	Нагрівання	з воднем → BaH ₂
		з киснем → BaO ₂ та BaO
		із сіркою → BaS
		з азотом, фосфором → Ba ₃ N ₂ , Ba ₃ P ₂
з вуглецем або CO → BaC ₂		
з газоподібним аміаком → Ba(NH ₂) ₂		

Сполуки

Сполуки з киснем. З киснем кальцій та його аналоги реагують безпосередньо з утворенням білих тугоплавких оксидів MeO. Крім того, для них відомі і пероксиди MeO₂. У техніці оксиди цих елементів зазвичай добувають термічним розкладом карбонатів.

Оксиди кальцію та його аналогів передусім цікаві тим, що вони порівняно з оксидами інших елементів у розрахунку на 1 моль атомів кисню мають найвищі ентальпії утворення (табл. 5.8). Саме завдяки цьому лужноземельні метали можуть легко відновлювати інші елементи з їхніх оксидів.

Таблиця 5.8. Ентальпії утворення деяких оксидів, кДж/моль атомів кисню

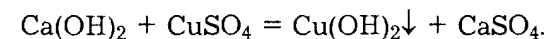
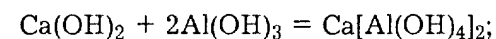
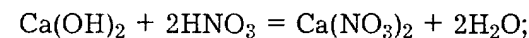
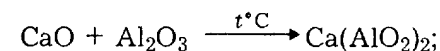
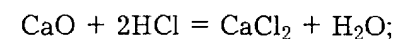
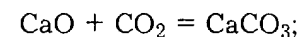
Оксид	ΔH_{298}^0	Оксид	ΔH_{298}^0	Оксид	ΔH_{298}^0	Оксид	ΔH_{298}^0
CaO	-636	TiO ₂	-456	Mn ₃ O ₄	-346	MoO ₂	-272
BeO	-611	SiO ₂	-430	Mn ₂ O ₃	-323	FeO	-266
MgO	-602	B ₂ O ₃	-421	V ₂ O ₅	-312	MnO ₂	-260
SrO	-590	V ₂ O ₃	-404	SnO ₂	-290	MoO ₃	-251
BaO	-558	Nb ₂ O ₅	-387	SnO	-286	CrO ₃	-193
Al ₂ O ₃	-556	MnO	-385	Fe ₃ O ₄	-279	Cu ₂ O	-167
ZrO ₂	-540	Cr ₂ O ₃	-376	Fe ₂ O ₃	-274	CuO	-155

Оксиди елементів підгрупи кальцію взаємодіють з водою з виділенням великої кількості теплоти і перетворюються при цьому на гідроксиди. Так, оксид кальцію, або негашене вапно CaO (вапнокіп'як) перетворюється на будівельне гашене вапно Ca(OH)₂:



Цей процес називають **гашенням** негашеного вапна. Гідроксид кальцію, що утворюється, є найдешевшою та найуживанішою у техніці сильною основою.

Всі оксиди і гідроксиди лужноземельних металів — сполуки з сильно вираженим типово основним характером, який посилюється в ряду Ca—Sr—Ba—Ra. Їм властиві всі характерні для таких сполук хімічні взаємодії: з кислотними оксидами і кислотами, амфотерними оксидами і гідроксидами, солями. Такі реакції можуть відбуватися як у розчинах, так і в разі сплавляння реагентів, наприклад:



Деякі властивості оксидів і гідроксидів s-елементів II групи наведено в табл. 5.9.

Таблиця 5.9. Властивості оксидів і гідроксидів s-елементів II групи

Показник	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Енергія кристалічної ґратки MeO, кДж/моль	4590	3940	3570	3370	3205
Твердість MeO (алмаз — 10)	9,0	6,5	4,5	3,5	3,0
Температура плавлення MeO, °C	2470	2850	2614	2420	1920
Теплота гідратації MeO, ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-22,6	-37,2	-67	-83,7	-102,5
Розчинність Me(OH) ₂ при 20 °C, моль/л	4 · 10 ⁻⁸	2 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻²	6 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻¹
Константа дисоціації іонів MeOH ⁺	3 · 10 ⁻⁸	0,003	0,04	0,15	0,20

З даних табл. 5.9 видно, що практично всі властивості оксидів і гідроксидів s-елементів II групи змінюються закономірно, монотонно посилюючись або послаблюючись у ряду Be—Mg—Ca—Sr—Ba.

Розчинність гідроксидів у воді від Ca(OH)₂ до Ba(OH)₂ значно зростає. Її зміна при нагріванні для Ca(OH)₂, з одного боку, та для Sr(OH)₂ і Ba(OH)₂ — з іншого, має різний характер. Розчин-

ність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при нагріванні зменшується, що є одним з досить рідкісних випадків, коли розчинність твердої речовини зменшується з підвищенням температури (табл. 5.10). Навпаки, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ і $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в разі нагрівання розчиняються краще, і це дає змогу легко перекристалізувати їх із водного розчину.

Таблиця 5.10. Температурна залежність розчинності гідроксидів лужноземельних металів

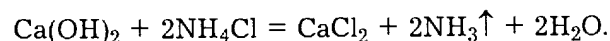
Гідроксид	Розчинність, г/100 г H_2O за температури, °C			
	0	20	50	100
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0,173	0,166	0,13	0,008
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	0,4	0,8	2,5	21,8
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	1,7	4,3	13,1	101,5 (80°C)

Суспензію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у воді називають *вапняним молоком*, а його водний розчин — *вапняною водою*. Вони сильно поглинають вуглекислий газ повітря, внаслідок чого осаджується CaCO_3 .

Гідроксид кальцію широко застосовується у будівництві у вигляді так званого *вапняного розчину* як в'язучий матеріал.

Вапняний розчин зазвичай готують змішуванням 1 мас. ч. вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з 3–4 мас. ч. піску, після чого при перемішуванні додають воду до утворення тістоподібної маси. Така маса поступово твердне внаслідок утворення кристалогідрату гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристалічного CaCO_3 внаслідок взаємодії CaO з вуглекислим газом повітря та кристалічних силікатів за рахунок поверхневої взаємодії між $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і SiO_2 .

Крім того, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ використовують у цукроварінні для додаткового осадження цукру з меласи у вигляді цукрату кальцію, що залишається після виділення цукру-піску. Його застосовують також для виготовлення *хлорного вапна*, каустифікації соди, добування аміаку в лабораторії:



Якщо під час гашення негашеного вапна CaO (2 мас. ч.) воду замінити на розчин NaOH (1 мас. ч.), то утвориться так зване *натронне вапно*. Воно є сумішшю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з NaOH і застосовується в лабораторіях для вбирання вуглекислого газу.

Значно кращим в'язучим матеріалом порівняно з гашеним вапном є *цемент*. Цей вид в'язучого швидше тужавіє, утворює значно твердіший камінь і не залишає сирості, яка довго зберігається в разі застосування гашеного вапна. Існує багато різновидів цементів, деякі з них можуть тверднути за будь-яких умов, навіть під водою.

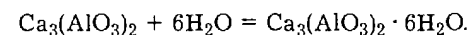
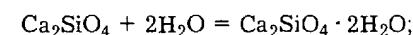
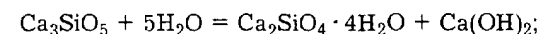
Цемент виробляють штучно прожарюванням суміші вапняку і глини у велетенських, футерованих зсередини вогнетривами, сталевих трубчастих печах, які постійно обертаються. Процес проводять за температури близько 1400 °C, яку підтримують завдяки спалюванню газу (рідше — кам'яновугільного пилу). На виході з печі одержують сплавлену масу — *клинкер*, який після охолодження тонко розмелюють. У такому розмеленому стані звичайний силікатний цемент (*портландцемент*) — це порошок зеленкувато-сірого кольору, який складається із суміші різних силікатів та алюмосилікатів кальцію, переважно Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 і $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$.

Склад цементів зазвичай виражають співвідношенням вмісту основних оксидів (CaO) до сумарного вмісту кислотних ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Масове співвідношення $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ називають *гідралічним модулем*, його використовують для характеристики технічних якостей цементу.

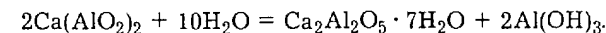
Для силікатного цементу гідралічний модуль найчастіше наближається до 2. Цей цемент містить близько, % (мас.): CaO — 63, MgO — 1,5, SiO_2 — 22, Al_2O_3 — 6, Fe_2O_3 — 3, решта — Na_2O , K_2O , SO_3 і не розчинний у HCl залишок.

У разі замішування з водою цемент утворює масу, яка упродовж кількох годин поступово тужавіє. Додаванням до неї піску, гравію та інших наповнювачів поліпшують якість штучного каменю, що утворюється. Його називають *бетоном*.

Тужавіння силікатного цементу зумовлене в основному процесами утворення кристалогідратів, кристали яких, переплітаючись, утворюють тверду кам'яну масу, а також частковою поверхневою взаємодією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і SiO_2 :

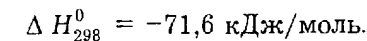
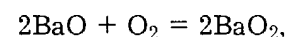


Крім силікатного часто застосовують *глиноземистий цемент*, який містить по 40 % (мас.) CaO і Al_2O_3 , а решта — приблизно порівну Fe_2O_3 і SiO_2 . Головною хімічною сполукою у ньому є $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$. Твердне він переважно внаслідок перебігу процесу

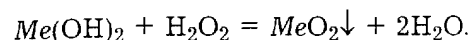


Цей цемент тужавіє швидше, ніж силікатний і краще протидіє впливу морської води.

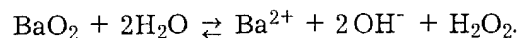
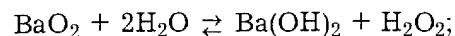
Іншими сполуками лужноземельних металів із киснем є пероксиди типу MeO_2 . Це білі малорозчинні у воді тверді речовини. Пероксид барію BaO_2 , який застосовують найчастіше, добувають нагріванням BaO у струмені повітря за температури 500 °C:



Таке перетворення можливе тому, що зміна енергії Гіббса утворення пероксиду барію BaO_2 ($-587,9$ кДж/моль) має більше від'ємне значення, ніж оксиду барію BaO ($-528,4$ кДж/моль). Пероксиди інших металів одержують за реакцією

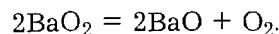


Пероксиди, як відомо, є солями дуже слабкої кислоти — пероксиду водню. Водною вони поступово руйнуються (гідролізують):



Рівновага цієї реакції повністю зміщується вправо в середовищі сірчаної кислоти, тому цей процес тривалий час застосовували для добування пероксиду водню.

Пероксид барію BaO_2 використовують для виготовлення різних піротехнічних сумішей та прояснення свинцевого скла. В усіх цих випадках використовуються сильні окиснювальні властивості пероксиду барію, які ґрунтуються на реакціях розкладу BaO_2 за температури понад 700°C :



Солі кисневмісних кислот. Солями лужноземельних металів, які найчастіше застосовують як у лабораторній практиці, так і в промисловості, є: білий не розчинний у воді карбонат кальцію CaCO_3 (*вапняк, крейда, мармур*); білий малорозчинний сульфат кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*гіпс*); білий добре розчинний у воді нітрат кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (*кальцієва селітра*); білий нерозчинний фосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (*фосфорит*); малорозчинний гідрофосфат кальцію $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*преципітат*); білий розчинний у воді дигідрофосфат кальцію $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (*подвійний суперфосфат*); білий нерозчинний нітрат стронцію $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; білий нерозчинний карбонат барію BaCO_3 ; білий нерозчинний сульфат барію BaSO_4 .

Карбонати. Солі лужноземельних металів з вугільною кислотою практично не розчинні у воді; у вигляді мінералів, особливо кальцію, значно поширені у природі. Найчастіше використовують різновиди CaCO_3 , зокрема вапняк — у будівництві, металургійній промисловості як шлакоутворювач, цементній промисловості тощо; крейду — для виготовлення білих фарб, як основу для полірування; мармур — для архітектурного оздоблення, скульптурних робіт і т. д.

З вапняку у величезних обсягах (десятки мільйонів тонн у світі) добувають негашене вапно, яке потім в основному перероблюють на гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Хімічне розкладання CaCO_3 супроводжується поглинанням значної кількості теплоти і має оборотний характер:



$$\Delta H_{298}^0 = 178 \text{ кДж/моль}.$$

Технологічно цей процес у промисловості реалізують у спеціальних шахтних печах (рис. 5.6).

Залежність стану рівноваги реакції розкладу CaCO_3 від температури ілюструють такі дані:

Температура, $^\circ\text{C}$	550	600	650	700
Тиск CO_2 , кПа	0,05	0,24	0,92	2,95
Температура, $^\circ\text{C}$	750	800	850	897
Тиск CO_2 , кПа	8,38	33,2	49,48	101,3

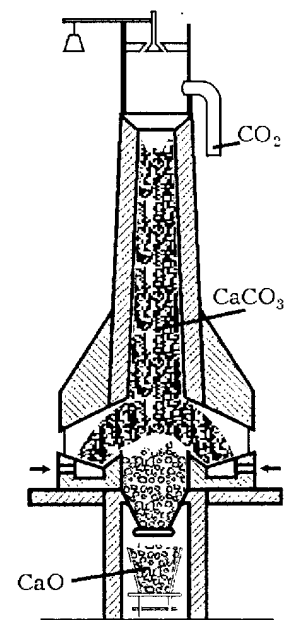
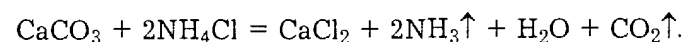


Рис. 5.6. Схема шахтної печі для випалювання вапна

Практично повний розклад CaCO_3 простежується за температури 897°C , а карбонати стронцію і барію значно стійкіші — температури їх розкладу становлять відповідно 1100 і 1400°C .

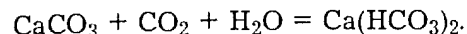
Іноді для потреб харчової промисловості, медицини тощо карбонат кальцію добувають штучно осадженням з розчинів або відмулюванням крейди, коли відокремлюють найбільш дрібнодисперсну фракцію.

Карбонат кальцію подібно до більшості інших карбонатів легко руйнується кислотами, які здатні заміщувати вугільну кислоту. Його розчинність у воді зростає в разі додавання до розчину амонійних солей, що містять аніон, який з кальцієм утворює розчинні солі, наприклад NH_4Cl , NH_4Br , NH_4NO_3 . У цьому разі іони амонію діють як кислота, витісняючи вугільну кислоту:



На відміну від карбонатів берилію і магнію, розчинність CaCO_3 за наявності карбонатів лужних металів не змінюється, й отже, для нього не характерне утворення подвійних карбонатів. Однак за наявності надлишку вугільної кислоти карбонат

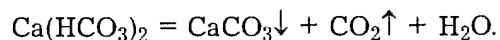
кальцію CaCO_3 досить легко перетворюється на добре розчинний у воді гідрокарбонат:



Цей процес споконвічно відбувається в природі, перетворюючи нерозчинні вапняки на розчинні гідроксосоли, які потрапляють у природну воду і зумовлюють її тимчасову (карбонатну) твердість.

Твердість води та способи її усунення. Природна вода містить невелику кількість розчинених солей магнію і кальцію. Ці солі зумовлюють її твердість. Величезним недоліком твердої води є те, що під час кип'ятіння вона утворює накип, теплопровідність та коефіцієнт термічного розширення якого істотно відрізняються від цих фізичних характеристик металів. Подібно до корозії застосування твердої води може призвести до великих втрат і руйнувань, тому таку воду перед застосуванням для різних цілей, скажімо в теплоенергетиці, потрібно з'якшувати.

Розрізняють *тимчасову* і *постійну твердість води*. Тимчасова твердість зумовлена наявністю розчинених гідрокарбонатів кальцію, магнію і заліза, а постійна — хлоридів і сульфатів цих металів. Останні під час кип'ятіння залишаються у розчині, а гідрокарбонати руйнуються:



Твердість води вимірюють сумою мілімолів еквівалентів (ммоль-екв) іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} в 1 л води (1 ммоль Ca^{2+} відповідає 20 мг, або $2 \cdot 10^{-5}$ кг; 1 ммоль Mg^{2+} — 12 мг, або $1,2 \cdot 10^{-5}$ кг; 1 ммоль Fe^{2+} — 28 мг, або $2,8 \cdot 10^{-5}$ кг) чи числом молів еквівалентів в 1 м^3 води.

Сума тимчасової і постійної твердості становить *загальну твердість води*. Вода може бути *м'якою*, якщо це число менше за 4, мати *середню твердість* (4–8), бути *твердою* (8–12) і *дуже твердою* (понад 12).

Твердість води обчислюють за формулою:

$$C(X) = \frac{v(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X)V}$$

де $C(X)$ — молярна концентрація іонів; $v(X)$ — число мілімолів еквівалентів іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ; $m(X)$ — маси цих іонів, що містяться у воді; $M(X)$ — молярні маси еквівалентів цих іонів; V — об'єм води.

Тоді загальну твердість води T можна обчислити за формулою

$$T = \left(\frac{m(\text{Ca}^{2+})}{20} + \frac{m(\text{Mg}^{2+})}{12} + \frac{m(\text{Fe}^{2+})}{28} \right) \frac{1000}{V} \text{ (ммоль / л)}.$$

Множник 1000 введений для того, щоб відповідь одержати в ммоль/л.

Необхідність видалення з води солей, які зумовлюють її твердість, можна проілюструвати таким прикладом.

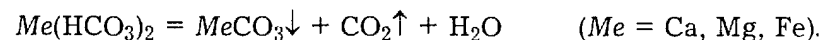
Прямоточний паровий котел продуктивністю 500 т водяної пари за годину споживає воду, яка має твердість 1 (1 ммоль/л). Необхідно визначити масу накипу, який осяде в котлі за 1 год, якщо вважати, що цей накип складається тільки з CaCO_3 . Молярна маса еквівалента CaCO_3 становить $M/2 = 100/2 = 50$ г.

Розрахунок: з 1 м^3 води виділиться 50 г CaCO_3 .

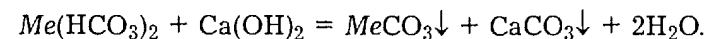
Із 500 м^3 води: $500 \cdot 50 = 25\,000 \text{ г} = 25 \text{ кг}$ накипу за годину.

Прямоточний паровий котел, який складається із системи випарних трубок, вийде з ладу упродовж однієї доби, оскільки накип закупорить трубки зсередини, вони перегріються і згорять у полум'ї топки котла.

Є кілька способів з'якшення води. Тимчасової твердості позбуваються кип'ятінням:



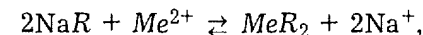
Якщо вода містить багато гідрокарбонатів, то її з'якшують додаванням точно еквівалентної кількості вапняної води:



Коли ж твердість води зумовлена розчиненими хлоридами і сульфатами кальцію та магнію, то до води спочатку додають вапно й осаджують $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а потім соду й осаджують CaCO_3 . Замість соди для з'якшення води іноді застосовують фосфат натрію Na_3PO_4 , який осаджує іони Mg^{2+} і Ca^{2+} у вигляді нерозчинних фосфатів цих металів.

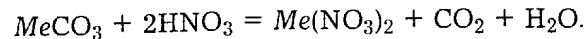
Ще краще можна з'якшити воду застосуванням поліметафосфату натрію, що має назву *кальго*. Останній утворює з іонами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} стійкі розчинні комплекси. Накип при цьому не утворюється, а той, що утворився раніше, розчиняється.

Ефективного з'якшення води можна досягти пропусканням її крізь катіоніти (*пермутит* або органічні смоли у натрієвій формі):



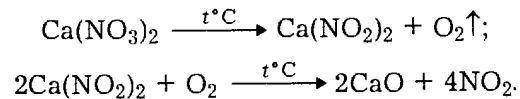
де R — неорганічна або органічна основа катіоніту.

Нітрати лужноземельних металів добувають взаємодією карбонатів з технічною азотною кислотою, наприклад:



Для всіх металів відомі безводні солі і кристалогідрати з чотирма (Ca, Sr) і двома (Ba) молекулами води. Їх розчинність у воді велика, але зменшується у напрямку від кальцію до барію. Найбільше виробляють кальцієвої селітри (норвезької селітри), яку застосовують як ефективне азотно-кальцієве добриво.

У разі нагрівання нітрати кальцію та його аналогів розкладаються. Спочатку виділяється тільки кисень, а далі утворюються оксиди:



Нітрати стронцію і барію входять до складу різних піротехнічних сумішей, які згорають яскравим забарвленим полум'ям: суміш $KClO_3$, $Sr(NO_3)_2$, сірки і вуглецю — червоним, суміш $KClO_3$, $Ba(NO_3)_2$ і сірки — зеленим.

Фосфати кальцію у величезних кількостях виробляє промисловість мінеральних добрив. $Ca_3(PO_4)_2$ у вигляді фосфоритного борошна отримують з природних фосфоритів, а преципітат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ і подвійний суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ одержують штучно.

У ряду Ca — Sr — Ba розчинність гідрофосфатів $MeHPO_4$ залишається практично незмінною, а фосфатів $Me_3(PO_4)_2$ — зменшується для стронцію і збільшується для барію:

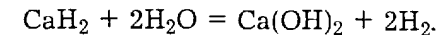
Фосфат	$Ca_3(PO_4)_2$	$Sr_3(PO_4)_2$	$Ba_3(PO_4)_2$
Добуток розчинності	$1 \cdot 10^{-26}$	$4 \cdot 10^{-28}$	$3 \cdot 10^{-28}$

З інших солей важливими є оксалат $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та ацетат $Ca(CH_3COO)_2$ кальцію. Оксалат має дуже малу розчинність у воді, тому його застосовують для кількісного визначення вмісту кальцію в сполуках.

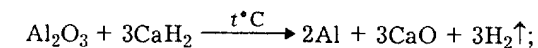
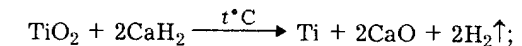
Ацетат кальцію цікавий з двох боків. З одного боку, його розчинність дещо зменшується в разі нагрівання (подібно до $Ca(OH)_2$), з іншого — коли швидко влити 1 мас. ч. насиченого розчину $Ca(CH_3COO)_2$ в посудину з 17 мас. ч. етанолу, то миттєво затвердне вся речовина. Таким способом добувають так званий *сухий спирт* — паливо, яке повільно згоряє без кіптяви.

Гідриди кальцію та його аналогів утворюються під час нагрівання металів з воднем і є безбарвними кристалічними речовинами.

Гідриди цих металів є найстійкішими серед усіх відомих гідридів металів. Їх термічна дисоціація на елементи розпочинається лише за температури понад 600 °С, а найстійкіший CaH_2 в середовищі водню плавиться за температури 816 °С без розкладу. Водною гідриди лужноземельних металів енергійно руйнуються з виділенням водню:



За відсутності вологи гідриди лужноземельних металів стійкі в повітрі. Вони при цьому не окиснюються навіть галогенами (крім фтору). Внаслідок нагрівання їх хімічна активність різко посилюється, і вони поведуть себе як дуже сильні відновники, що можна використати для відновлення металів:

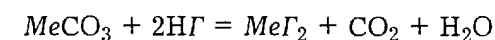
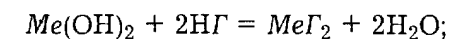
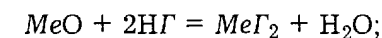
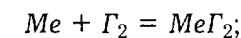


Суміші гідридів лужноземельних металів з твердими окисниками ($KClO_3$, MnO_2 тощо) дуже вибухонебезпечні.

Реакцію CaH_2 з водою можна застосовувати як зручний спосіб добування водню — 1 кг CaH_2 утворює 1 м³ H_2 . Ця реакція настільки екзотермічна, що трохи змочений водою CaH_2 спалахує на повітрі.

Гідрид кальцію — ефективний осушник рідин і газів, його застосовують для кількісного визначення вмісту води в органічних речовинах та кристалогідратах. Без розкладу гідриди не розчиняються в жодному зі звичайних розчинників.

Галогеніди лужноземельних металів є типовими солями. Їх можна одержати як безпосередньою взаємодією елементів за реакціями, які відбуваються вже за звичайних умов, так і дією відповідних кислот на оксиди, гідроксиди, карбонати:



За характером галогеніди лужноземельних металів поділяють на дві різко відокремлені одна від одної групи. До однієї з

них належать фториди, до іншої — сполуки решти галогенів. Фториди не утворюють кристалогідратів, не розчиняються у воді й розбавлених розчинах кислот. Навпаки, хлориди, броміди і йодиди — добре розчинні у воді сполуки і з розчинів виділяються у вигляді кристалогідратів, причому галогеніди кальцію і стронцію містять по шість, а галогенід барію — дві молекули води. За даними рентгеноструктурного аналізу вода кристалогідратів є координаційно зв'язаною, тому їх склад можна подати формулою $[Me(OH_2)]_6G_2$. Розчинні галогеніди цих металів у воді не гідролізують.

Фториди лужноземельних металів характеризуються дуже високими значеннями ентальпії утворення та енергій кристалічних ґраток:

Фторид	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂
Ентальпія утворення ΔH_{298}^0 , кДж/моль	-1213	-1209	-1197
Енергія кристалічної ґратки, кДж/моль	2582	2443	2297

Для інших галогенідів значення цих величин набагато менші.

У найбільшому обсязі серед галогенідів застосовуєть фторид кальцію CaF₂ (плавиковий шпат). Щорічно в світі його добувають близько 100 тис. тонн і використовують у керамічній промисловості, для добування фтороводню HF, зниження температури плавлення сольових сумішей тощо.

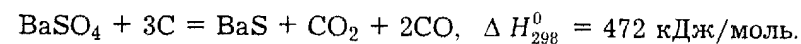
У сучасній техніці його застосовують при виготовленні оптичних приладів. Тут використовують унікальну властивість чистих кристалів CaF₂, які мають виключну прозорість для ультрафіолетових та інфрачервоних променів.

Безводний хлорид кальцію CaCl₂ дуже гігроскопічний, вбираючи з навколишнього середовища водяну пару, він розпливається. Його використовують як ефективний осушник газів.

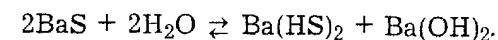
Зневоднити CaCl₂, який увібрав воду, можна повільним нагріванням його до температури понад 260 °С. У разі швидкого нагрівання відбувається часткове відщеплення HCl з утворенням гідроксолей. У великих кількостях очищений безводний CaCl₂ використовують для добування металічного кальцію електролізом розплаву.

Сполуки із сіркою. Серед хімічних сполук лужноземельних металів із сіркою відомі як середні сульфідів MeS, так і гідросульфідів Me(HS)₂.

Середні сульфідів утворюються в разі безпосередньої взаємодії елементів при слабкому нагріванні або внаслідок відновлення сульфатів вугіллям, наприклад:

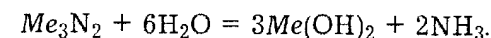


Сульфід кальцію CaS серед сульфідів інших лужноземельних металів є найменш розчинним у воді (0,2 г/л). Розчинна частина середніх сульфідів повністю гідролізує:

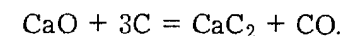


На сульфідах лужноземельних металів можна спостерігати явище *фосфоресценції* — випромінювання цими сполуками світла після попереднього їх опромінення. Явище полягає в збудженні електронів атомів речовини, яка здатна до фосфоресценції під дією побічного освітлення, та наступного їх повертання на стаціонарні енергетичні рівні, що супроводжується випромінюванням світла. Цю здатність мають не самі сульфідів MeS, а тверді розчини в них сульфідів деяких важких металів. Чим більше такого сульфідів міститься в розчині, тим сильніше є його фосфоресценція, однак через малу розчинність вміст сульфідів важкого металу в сульфіді лужноземельного не перевищує 1:10 000. Забарвлення випромінювання залежить від природи сульфідів важкого металу. Це явище використовують при виготовленні спеціальних фарб, що світяться у темряві.

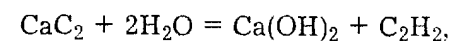
Нітриди лужноземельних металів Me₃N₂ утворюються в разі безпосередньої взаємодії при нагріванні. Найшвидше ця реакція відбувається для кальцію за температури 450 °С, для стронцію — 350 °С, для барію — 200 °С. У воді нітриди енергійно гідролізують:



Карбіди. Серед карбідів лужноземельних металів MeC₂ у величезних кількостях виробляють карбід кальцію. Його добувають спіканням в електропечах оксиду кальцію з вугіллям:



Застосовують карбід кальцію CaC₂ як джерело добування ацетилену:



а також як ефективний сильний відновник у високотемпературних металургійних процесах.

Застосування

У металічному стані серед лужноземельних металів найширше застосовують кальцій. У значних кількостях його використовують для добування металів з їхніх сполук металотермічним способом. Так добувають уран, торій, хром, ванадій, цирконій, цезій, рубідій, деякі рідкісноземельні метали. Велику хімічну активність та здатність кальцію відбирати від інших елементів і зв'язувати кисень застосовують для розкиснення сталей, бронз та інших сплавів, а також для зв'язування сірки (*десульфурзації*) у нафтопродуктах. Велику його здатність до взаємодії з водою використовують для зневоднення органічних рідин. Лужноземельні метали та деякі їхні сплави використовують для вбирання газів у разі створення глибокого вакууму.

Із сплавів кальцію та свинцю виготовляють акумуляторні пластини, оболонки електричних кабелів. Подібне застосування має сплав стронцію, свинцю та олова, з якого виготовляють аноди акумуляторних батарей. Сплав стронцію і магнію надзвичайно пірофорний.

Значно ширше використовують природні мінерали і сполуки цих елементів, особливо кальцію.

У величезних кількостях добувають та використовують природні форми карбонату кальцію CaCO_3 . У вигляді черепашника його застосовують у будівництві, як вапняк — у виробництві вапна, цементу, силікатної цегли. У доменному процесі він відіграє роль флюсу. У хімічній промисловості за його участю добувають карбід кальцію CaC_2 , соду Na_2CO_3 , ідкий натр NaOH , білильне вапно $\text{CaCl}(\text{OCl})$, оксид вуглецю(IV) CO_2 , мінеральні добрива, скло. Вапно, яке добувають з CaCO_3 , використовують у виробництві цукру. Слід зазначити, що серед сполук, які добувають штучно, вапно за обсягами виробництва та застосування посідає чільне місце.

Вапно є одним із найдавніших в'язучих матеріалів. Воно було відоме ще за 3000 р. до н. е. Застосовують у будівництві завдяки його здатності тверднути і перетворюватись на міцне кам'янисте тіло.

Будівельне вапно використовують у вигляді розчинів для надземної цегляної та кам'яної кладки, в штукатурних роботах, для виготовлення бетонів низьких марок, створення змішаних в'язучих.

Вапняне молоко - завись $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у воді - використовують у цукровій та целюлозно-паперовій промисловості як найдешевшу сильну основу.

Широко використовують як в'язучий матеріал *гідралічне* вапно. Його отримують випалюванням карбонатних порід, які

містять 6—20% глинистих домішок. Гідралічне вапно застосовують для кладки фундаментів, будівництва підземних споруд.

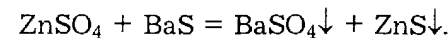
Дуже широко CaCO_3 використовують у вигляді крейди — в малярстві, лакофарбовій промисловості як білий пігмент, як наповнювач у виробництві гуми, паперу, клейони, шпалер тощо. Часто застосовують і мрамур як красивий довговічний, придатний для обробки матеріал в архітектурі та облицювальному оздобленні. Завдяки діелектричним властивостям його використовують для виготовлення електричних розподільних щитків і панелей.

Гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та ангідрит CaSO_4 ідуть на виготовлення в'язучих матеріалів для будівництва та будівельних деталей. Флюорит CaF_2 часто застосовують як флюс в електрометалургії, з нього добувають фтороводень HF , кріоліт $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, фторид AlF_3 , з нього виготовляють емалі та глазурі для керамічної промисловості. З прозорих кристалів CaF_2 виготовляють лінзи для різноцільової оптики.

Природні фосфорити та апатити йдуть на виробництво мінеральних добрив.

Серед хімічних сполук кальцію широкого застосування набули безводний хлорид CaCl_2 — у виробництві кальцію та як осушник газів; гідрид CaH_2 — як економний та ефективний засіб для добування і транспортування водню в польових умовах, карбід CaC_2 — як високотемпературний сильний відновник і матеріал для добування ацетилену та ціанаміду CaCN_2 , гідросульфід $\text{Ca}(\text{HS})_2$ — у виробництві штучного волокна, сульфід CaSO_3 — у паперовій промисловості для добування целюлози з деревини.

Солі стронцію і барію широко використовують у піротехніці для приготування пірофорних сумішей. Їхні нерозчинні забарвлені солі SrCrO_4 , BaCrO_4 , BaMnO_4 використовують як пігменти фарб. Стійка біла фарба (*літопон*) утворюється в разі змішування сульфату цинку із сульфідом барію:



Сульфат барію дуже сильно вбирає рентгенівське випромінювання, тому його застосовують при рентгенівському дослідженні шлунково-кишкового тракту. Цю сіль використовують також у паперовій промисловості (BaSO_4 — еквівалент білості) для надання паперові більшої білості. Гідроксид барію $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (*баритову воду*) використовують у хімічному аналізі для поглинання CO_2 , а також як реактив на іони SO_4^{2-} і CO_3^{2-} . Карбонат барію використовують для виготовлення скла, емалей і глазурей.

Лужноземельні метали зможуть відігравати винятково важливу роль і в техніці майбутнього, адже вони входять до складу синтезованої нині надпровідної кераміки, яка містить оксиди рідкісноземельних металів, міді, бісмуту, талію, барію, стронцію і має температуру переходу в надпровідний стан 30–162 К. Наприклад, надпровідні ітрієві провідники мають склад $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($T_n = 95$ К) та $YBa_2Cu_4O_8$ ($T_n = 80$ К). Крім того, одержано напівпровідники складу $GdBa_2Cu_3O_x$, $BiSrCaCuO_x$, $BiSr_2CaCu_2O_x$, $BiSrCaCu_2O_y$ ($T_n = 110$ К), $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_4O_{10+x}$ ($T_n = 125$ К), $TlBa_2CaCu_4O_{7+x}$ ($T_n = 103$ К), $Tl_{1,86}BaCaCu_3O_{7,8+x}$ ($T_n = 120$ К з нульовим опором за $T_n = 100$ К).

Високотемпературні надпровідники нині застосовують у слабкострумних перемикачах, магнітометрах, потужних машинах, на транспорті — в поїздах на повітряній подушці, електроніці та обчислювальній техніці (надпровідні квантові інтерферометри, надпровідні елементи пам'яті).

Інтенсивно проводиться дослідження щодо створення сильно-струмних високотемпературних надпровідників. Уже розроблено надпровідні плівки, які без втрати надпровідності пропускають струм густиною в мільйони ампер на квадратний сантиметр. Підвищений інтерес до таких матеріалів зумовлений тим, що їх застосування в енергетиці, транспорті, електроніці, обчислювальній техніці, надпровідних елементах пам'яті, надпровідних томографах забезпечить новий стрибок у науково-технічному прогресі.

Слід пам'ятати, що розчинні сполуки стронцію і барію — отруйні. Радіоактивний нуклід ^{90}Sr — один з найстабільніших серед радіоактивних нуклідів елементів. Він утворюється внаслідок атомних вибухів та аварій, зокрема він виділився при аварії на Чорнобильській АЕС. Замість кальцію він здатний нагромаджуватись у кістках і спричинювати тяжкі захворювання. Цей нуклід несе велику загрозу для всього живого на Землі.

Розділ 6

p-ЕЛЕМЕНТИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

6.1. p-ЕЛЕМЕНТИ III ГРУПИ

§ 1. Загальна характеристика p-елементів III групи

До p-елементів III групи належать бор В, алюміній Al, галій Ga, індій In і талій Tl. За характером цих елементів бор є типовим неметалом, решта — метали. У межах підгрупи простежується різкий перехід від неметалу до металів. Власною поведінкою та властивостями сполук бор дуже нагадує силіцій, що є результатом діагональної спорідненості елементів у періодичній системі, згідно з якою зміщення в періоді вправо спричиняє посилення неметалічного характеру, а вниз по групі — металічного, тому аналогічні за властивостями елементи виявляються розміщеними діагонально поруч, наприклад Li і Mg, Be та Al, B і Si.

Електронна будова валентних підрівнів атомів p-елементів III групи в основному стані (ns^2np^1) свідчить, що p-підрівень тільки починає формуватися, і властивості елементів мають істотно залежати від того, після яких сформованих підрівнів попередніх атомів з'являється p-електрон. У разі переходу по періоду від берилію до бору та від магнію до алюмінію заряд ядер атомів збільшується на одиницю, що приводить до посилення взаємодії валентних електронів з ядром, а отже, до послаблення металічного характеру, хоча алюміній все ж таки залишається досить активним металом. При переході від лужноземельних металів до галію, індію, талію заряд ядер атомів збільшується на 11 протонів і p-підрівень починає формуватися тільки після завершення попереднього $(n-1)d$ -підрівня. В межах забудови $(n-1)d$ -підрівня відбувалося деяке стиснення атомів, що істотно позначилося на властивостях елементів підгрупи галію. Ці p-елементи виявляють слабкіші металічні властивості порівняно з алюмінієм. На властивості талію впливає також попереднє формування в його атомів 4f-кайносиметричного енергетичного підрівня.

Кайносиметричними (від грец. «καίνοξ» — новий, тобто новий тип симетрії орбіталей) називають орбіталі, які виникають вперше. До них належать $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ -орбіталі тощо. Для них характерна наявність лише одного максимуму на графічній залежності радіального розподілу електронної густини.

На відміну від названих, решта орбіталей електронів цієї самої симетрії мають додаткові максимуми на графічних залежностях радіального розподілу електронної густини. Отже, для кайносиметричних орбіталей характерна відсутність внутрішніх заповнених орбіталей **тієї самої симетрії**. Це приводить до посилення зв'язку кайносиметричних електронів з ядром за рахунок істотного послаблення ефекту екранування, зменшення орбітальних атомних радіусів, збільшення потенціалів іонізації і, відповідно, послаблення металічних властивостей кайносиметричних елементів порівняно з некайносиметричними.

У сполуках бор та алюміній тривалентні, галій та індій, крім того, досить легко можуть утворювати сполуки зі ступенем окиснення +1, а для талію останній є доволі характерним.

Важливою особливістю р-елементів III групи є наявність на валентних підрівнях їхніх атомів тільки трьох валентних електронів, які в разі утворення ковалентних зв'язків перешкоджають утворенню електронного октету й іноді зумовлюють утворення незвичних молекулярних форм, наприклад боранів.

Деякі характеристики р-елементів III групи наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Характеристики р-елементів III групи

Показник	B	Al	Ga	In	Tl
Порядковий номер	5	13	31	49	81
Відносна атомна маса	9,0122	26,9815	69,72	114,82	204,37
Радіус атома, пм	88	143	122	162	171
Радіус іона E^{3+} , пм	21	57	62	81	95
Вміст у земній корі, % (мас.)	$6,0 \cdot 10^{-4}$	6,6	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$

Алюміній є одним з найпоширеніших елементів природи, бор — достатньо поширений, а галій, індій і талій поширені мало, дуже розсіяні і тому належать до рідкісних.

§ 2. Бор

Загальна характеристика

Атом бору в сполуках має невеликі розміри, виявляє значний поляризаційний вплив на сполучені з ним атоми інших елементів і тому утворює з ними тільки ковалентні полярні зв'язки.

Як і для силіцію, для бору нехарактерний безпосередній зв'язок між атомами типу B—B у сполуках, а найпоширенішими є сполуки зі зв'язками типу B—O—B, B—N—B та ін. Водночас алюміній, галій, індій і талій здатні утворювати сполуки і з іонними зв'язками, принаймні в розчинах вони можуть існувати у вигляді сольватованих три- або однозарядних іонів.

Поширення в природі

Бор у природі зустрічається тільки у зв'язаному стані. Він утворює різні кисневмісні сполуки, поклади яких часом є досить значними, наприклад *буру* $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в Індії та США, мінерал *кертит* $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. Бор трапляється також у вигляді борної кислоти — мінералу *сассоліну* H_3BO_3 , найчастіше розчиненого в гарячих джерелах вулканічного походження, а також у вигляді складніших мінералів — переважно кальцієвих та магнієвих солей різних поліборних кислот, зокрема *колеманіту* $Ca_2B_6O_{11}$, *борациту* $Mg_3B_8O_{15}$ тощо.

Історична довідка

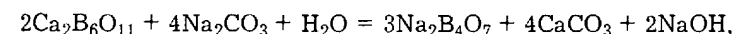
Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ відома з доби середньовіччя. Її застосовували як плавень під час спікання різних речовин. У 1702 р. В. Гомберг (1652–1715), прожарюючи буру із залізним купоросом, одержав борну кислоту, яку почали широко застосовувати в медицині.

У 1808 р. французькі хіміки Ж. Гей-Люссак (1778–1850) та Л. Ж. Тенар (1777–1857) відновленням борного ангідриду металічним натрієм вперше добули вільний бор, який дістав свою назву від бури.

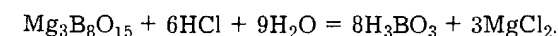
Проста речовина

Добування. Залежно від умов синтезу бор одержують в аморфному або кристалічному станах. Проте надзвичайно важко добути аморфний бор без домішки кристалічного і навпаки. Основа зазвичай містить до 2 % бору іншої модифікації. Труднощі одержання індивідуальних модифікацій пов'язані з тугоплавістістю бору.

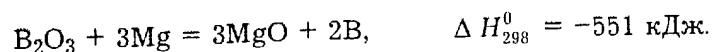
У промисловості сполуки бору отримують переробкою *колеманіту* (або *інвоїту*) лужним способом:



або переробкою *борациту* кислотним способом:

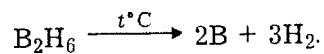
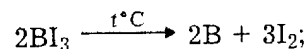
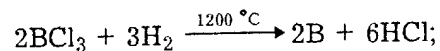


Аморфний бор добувають магнійтермічним способом:



Суміш вихідних речовин, які не прореагували, та продуктів реакції далі послідовно обробляють соляною і плавиковою кислотами для видалення магнію, оксиду магнію та розкладу боридів, після чого залишається елементарний бор у вигляді темно-бурого порошку. Внаслідок великої здатності бору за умов синтезу розчиняти інші речовини й утворювати з ними сполуки ступінь чистоти бору, одержаного за магнійтермічним способом, не перевищує 95 %.

Кристалічний бор досить високого ступеня чистоти добувають високотемпературним відновленням воднем хлориду бору BCl_3 , термічним розкладом пари броміду BBr_3 або йодиду бору BI_3 , а також розкладом бороводнів — боранів:



Останнім часом бор добувають також електрохімічним способом. Електролізом розплавленого $\text{K}[\text{BF}_4]$ отримують бор зі ступенем чистоти 99,5 %.

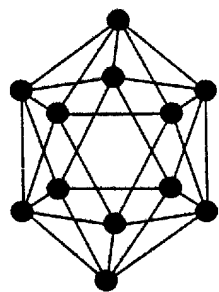


Рис. 6.1. Ікосаедр

Фізичні властивості. У вільному стані бор існує у двох основних модифікаціях: *аморфний* (темно-бурий порошок) густиною $1,74 \text{ г/см}^3$ та *кристалічний* (сіро-чорний порошок з металічним блиском) густиною $2,34 \text{ г/см}^3$.

Для кристалічної модифікації бору розрізняють три алотропні видозміни, структури яких вірогідно установлені. Так, α -бор має найщільнішу упаковку, структурними елементами якої є поліедри B_{12} (ікосаедри), щільно упаковані, як кульки в кубічній ємкості (рис. 6.1).

β -Бор утворюється внаслідок перекристалізації з розплаву і також складається з ікосаедрів B_{12} , які дещо інакше сполучені між собою порівняно з α -бором. Обидві ці модифікації мають ромбоєдричні кристалічні ґратки.

Третю, тетрагональну модифікацію кристалічного бору отримують відновленням броміду бору BBr_3 воднем. Вона найдавніше відома і тому найповніше вивчена. Ця модифікація скла-

дається з ікосаедрів B_{12} з прошарками з окремих атомів бору, які їх сполучають (рис. 6.2).

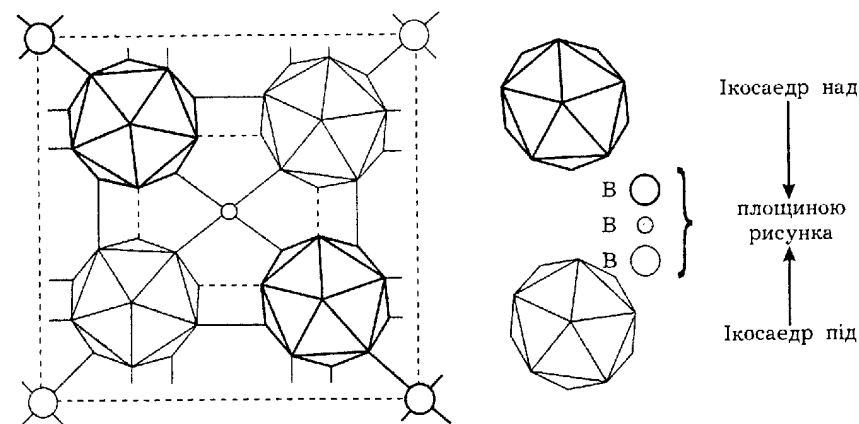


Рис. 6.2. Проекція кристалічної структури ромбоєдричного бору

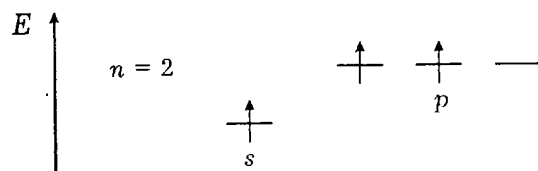
Точно схарактеризувати фізичні властивості бору надзвичайно важко, оскільки на них істотно впливають навіть невеликі кількості домішок. Саме тому температури плавлення і кипіння бору визначені не точно. Вважають, що для α - і β -модифікацій бору $t_{\text{пл}} = 2300 \pm 100^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3700 \pm 100^\circ\text{C}$. За твердістю кристалічний бор поступається лише алмазу та кубічному нітриду бору.

Вільний бор є напівпровідником із шириною забороненої зони $1,42 \text{ еВ}$. У разі нагрівання до температури 600°C його електропровідність зростає приблизно у 100 разів, що доводить наявність у нього напівпровідникових властивостей. За звичайних умов бор має електронну, а в разі нагрівання — діркову провідність струму.

Перший потенціал іонізації бору досить високий і становить $8,296 \text{ еВ}$, а наступні ще вищі, тому енергетичні затрати на утворення іона B^{3+} величезні, й електростатична взаємодія B^{3+} —(аніон) $^{3-}$ їх не компенсує. Отже, однією з причин малого внеску іонних сил в утворення сполук бору є велика міцність електронної оболонки атома бору та його неохочість втрачати електрони. Цим зумовлений неметалічний характер бору.

Природний бор складається з двох нуклідів ^{10}B (18,83 %) і ^{11}B (81,17 %). За спіном ядер атомів нуклідів бору встановлюють структуру сполук методом ядерного магнітного резонансу.

Хімічні властивості. Здатність бору утворювати сполуки певного складу визначається будовою валентних електронних підрівнів його атомів в основному $2s^2 2p^1$ і збудженому $2s^1 2p^2$ станах, що відповідає схемі



Наявність трьох неспарених електронів дає змогу збудженим атомам бору утворювати три двохелектронні зв'язки, тому валентність бору завжди дорівнює трьом. У сполуках з неметалами він переважно має ступінь окиснення +3 і лише з деякими металами –3.

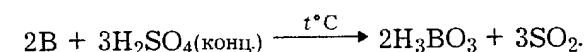
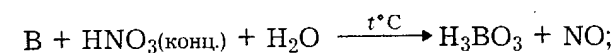
Три ковалентні зв'язки у сполуках бору з неметалами виникають внаслідок використання атомом бору трьох sp^2 -гібризованих орбіталей, а ще одна власна атомна p_z -орбіталь залишається вакантною і може використовуватись для утворення додаткових π -зв'язків, тому її наявність істотно впливає на властивості й міцність зв'язків у сполуках бору. Так, молекули BX_3 (X — F, Cl, Br, I, OH тощо) мають плоску будову, але довжини кожного з трьох зв'язків B—X виявляються коротшими за обчислені. Наприклад, обчислені довжини зв'язків B—F, B—Cl, B—Br становлять відповідно 152, 187 і 199 пм та значно перевищують довжини цих зв'язків, фактично виміряні у тригалогенідах бору: відповідно 130, 175 і 187 пм. Таке вкорочення зв'язків пояснюється кількома причинами: 1) можливістю додаткового π -зв'язування між вільною p -орбітальною атома бору (акцептор) та електронними парами на p_z -орбіталах атомів-партнерів (донори); у цьому разі виникає чотирицентровий нелокалізований π -зв'язок; 2) додатковим скороченням зв'язку внаслідок значної різниці між величинами електронегативностей сполучених елементів, особливо між атомами бору і фтору; так, в іоні $[BF_4]^-$, де π -зв'язок утворитися не може, довжина зв'язку B—F становить 142 пм і є меншою за обчислену; отже, зв'язування посилюється іонно-ковалентним резонансом; 3) з трьома іншими атомами бор утворює незавершену до октету електронну конфігурацію, в якій сили відштовхування між незв'язувальними електронами менші за звичайні, що й дає змогу атомам більше наближатися один до одного. Два із цих трьох поглядів пов'язані з наявністю у бору вакантної p_z -орбіталі, але для реальних сполук слід ураховувати можливий внесок кожного з них.

Із частинками, що є донорами електронних пар, — основами Льюїса, тригональні сполуки бору BX_3 можуть взаємодіяти як активні досить сильні кислоти Льюїса. За цих умов атом бору перебудовується в sp^3 -гібризований стан, набуває тетраедричного оточення і стає чотиривалентним. Це простежується в численних реакціях приєднання, які розглядатимуться далі.

Наявність донорно-акцепторної взаємодії зумовлює існування великої кількості неорганічних боровмісних полімерів. Гомоланцюги типу $\dots-B-B-B\dots$ нестійкі. Для бору характерне утворення гетероатомних комплексів, що містять стабілізуючі атоми, які є донорами електронів (кисень, азот, сірка утворюють π -зв'язки за донорно-акцепторним механізмом).

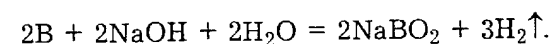
Електронегативність бору дорівнює 2,0. Серед неметалів це одне з найменших значень.

Кристалічний бор хімічно надзвичайно інертний, що зумовлено існуванням у будові його кристалічної ґратки сполучених між собою дуже стійких поліедрів B_{12} . Він не змінюється під час кип'ятіння з водою, концентрованими соляною та плавиковою кислотами і лише дуже повільно, перебуваючи у подрібненому стані, окиснюється гарячими концентрованими розчинами азотної і сірчаної кислот:



З іншими окисниками бор або не взаємодіє, або реагує дуже повільно.

Реакційна здатність аморфного бору дещо вища, ніж кристалічного. Так, він поступово розчиняється під час нагрівання у концентрованих розчинах лугів:

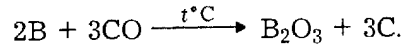
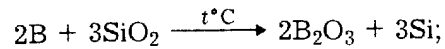
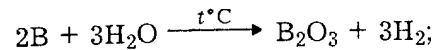


Бор має досить велику спорідненість до кисню, але взаємодіє з ним лише за температури 700 °С, згоряючи червонуватим полум'ям з утворенням оксиду бору(III) B_2O_3 :

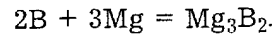


Енергія Гіббса ΔG_{298}^0 утворення оксиду бору більша за енергії Гіббса утворення інших неметалів і багатьох металів. Наприклад, енергія Гіббса утворення SiO_2 становить –854,2 кДж/моль, а Fe_3O_4 — –1014,2 кДж/моль, тому за температури білого жару бор відбирає кисень від оксидів усіх неме-

талів, більшості металів і не відновлюється з оксиду B_2O_3 вуглецем:



За високої температури бор реагує з галогенами (зі фтором — за звичайних умов), сіркою, азотом, вуглецем та іншими неметалами. За таких самих умов він взаємодіє і з багатьма металами з утворенням боридів, наприклад:

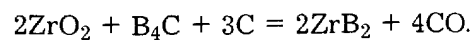


Бінарні сполуки бору з киснем, сіркою, галогенами мають кислотний характер, з азотом і вуглецем — хімічно дуже інертні, а з металами — найчастіше утворюються складні стійкі металоподобні бориди.

Сполуки

Бориди металів. Боридами називають бінарні сполуки бору з металами, а також деякими менш електронегативними, ніж бор неметалами (наприклад, фосфором, арсеном). Відомі бориди для більшості, але не для всіх хімічних елементів. Переважно це — тверді вогнетривкі хімічно інертні сполуки, часто з незвичайними фізичними і хімічними властивостями. Наприклад, електропровідність та теплопровідність боридів ZrB_2 і TiB_2 вдвітьдесятеро перевищує ці показники для окремо взятих металів, а їхні температури плавлення на $1000^\circ C$ вищі порівняно з індивідуальними металами. Монобориди фосфору та арсену є перспективними високотемпературними напівпровідниками.

Бориди добувають як прямим синтезом з елементів, так і іншими методами, зокрема відновленням оксиду металу сумішшю вуглецю з карбідом бору:



За складом і будовою бориди не відповідають звичайним уявленням про валентність. Їх можна систематизувати в чотири великі групи. Перша з них — бориди з ізовалентними атомами бору. Вони характеризуються низьким співвідношенням $B : Me$, наприклад Me_4B , Me_3B , Me_2B , Me_5B_2 , Me_7B_3 . Атоми бору в таких сполуках розміщуються в

пустотах між шарами з атомів металу або в тригональних призматичних проміжках щільно упакованої металічної структури.

До другої групи належать бориди з простими і подвійними ланцюгами з атомів бору, наприклад V_3B_2 , Ni_4B_5 . Усі сполуки типу MeB мають структуру з простими ланцюгами з атомів бору, а сполуки типу Me_3B_4 мають спарені ланцюги.

Третю групу становлять бориди з двовимірними сітками — MeB_2 і Me_2B_5 , побудовані із шарів щільно упакованих атомів металу і шарів атомів бору. Саме в цю групу входять найтвердіші, а також тугоплавкі, з високою електропровідністю сполуки.

До четвертої групи належать бориди з просторовим каркасом, спленим поліедричними частинками з атомів бору — тетраедрами, октаедрами, ікосаедрами. Основні їх типи мають склад MeB_4 , MeB_6 і MeB_{12} . Наприклад, борид складу MeB_6 має об'ємноцентровану кубічну кристалічну структуру типу $CsCl$ з октаедрами B_6 замість іонів Cl^- (рис. 6.3). Октаедри B_6 тісно зв'язані між собою вздовж ребер куба так, що атоми бору утворюють тривимірну просторову структуру - каркас.

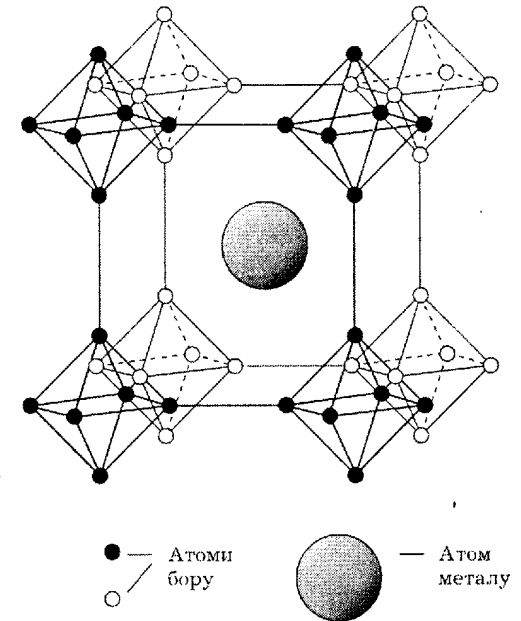
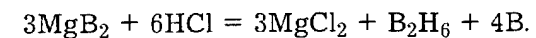


Рис. 6.3. Схема розміщення атомів у бориді типу MeB_6

Бориди найактивніших металів (магнію, лужноземельних) розкладаються неорганічними кислотами-неокисниками з утворенням водневих сполук бору — боранів:



Атоми бору в бориді металів поляризовані негативно.

Сполуки з воднем. З воднем бор безпосередньо не взаємодіє, а під дією кислот на деякі бориди металів утворюється суміш різних бороводнів, або боранів. Клас боранів не дуже великий. В основному ці сполуки відповідають двом типам із загальними формулами B_nH_{n+4} і B_nH_{n+6} , наприклад B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , B_8H_{12} , $B_{10}H_{14}$, $B_{18}H_{22}$ і B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} , B_9H_{15} , однак відомі також борани складу B_8H_{18} , $B_{20}H_{16}$.

Нині для добування певного борану найчастіше використовують найпростіший диборан B_2H_6 , який залежно від умов може перетворюватися на інші за схемою, поданою на рис. 6.4.

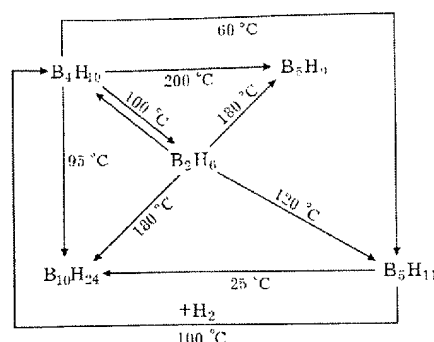


Рис. 6.4. Схема взаємоперетворень боранів

Знайдено умови для добування усіх відомих боранів.

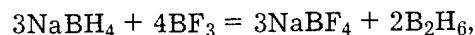
За оборотною реакцією, що наведена на схемі (метод Штока), утворюється суміш боранів, серед яких переважає B_4H_{10} . Розділення цієї суміші є складним технологічним завданням.



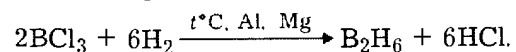
Альфред Шток

Альфред Шток (1876–1946) — німецький хімік. Досліджував (1900–1909) різноманітні кристалічні модифікації фосфору, арсену, стибію та їх сполук з воднем, сіркою та азотом. Започаткував (1912) вивчення бороводнів. Відкрив перший рідкий боран B_4H_{10} , а також кристалічний гідрид бору $B_{10}H_{14}$ і вивчив їхні хімічні властивості. Вивчав силани, які були домішками в бороводнях і утруднювали їх очищення. Першим довів шкідливість пари ртуті для організму людини. Розробив техніку аналізу мікрокількостей ртуті.

З огляду на це, найпростіший боран (диборан B_2H_6) одержують за реакцією

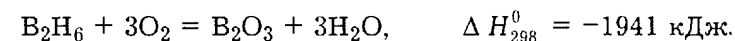


а також за реакціями гідрування BCl_3 або навіть B_2O_3 за наявності каталізаторів, наприклад:



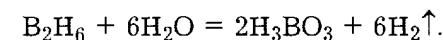
Борани — нестійкі, безбарвні гази (до B_4H_{10}), леткі рідини (B_5H_9 , B_6H_{10}) або тверді речовини ($B_{10}H_{14}$). Вони мають неприємний запах, дуже отруйні. За реакційною здатністю подібні до

силанів, вже за кімнатної температури швидко або повільно руйнуються. Для них характерні сильно виражені відновні властивості і тому більшість з них на повітрі самозаймається з виділенням величезної кількості теплоти:



Для порівняння: 1 моль етану C_2H_6 під час згоряння виділяє 1430 кДж теплоти, тобто теплотворна здатність бороводнів значно вища, ніж вуглеводнів.

Борани нестійкі відносно води і переважно швидко або навіть миттєво руйнуються:

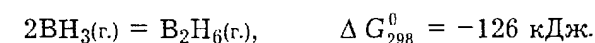


Борани — цікаві хімічні сполуки не лише з погляду самого факту їх існування, а й особливо у розумінні характеру зв'язків, які утворюються в цих сполуках. Порівняння складу багатьох боранів з вуглеводнями показує, що іноді вони збігаються, наприклад: B_2H_6 і C_2H_6 ; B_4H_{10} і C_4H_{10} ; існують також і інші аналоги. Проблема ускладнюється тим, що атом бору має на один електрон менше, ніж атом вуглецю, й, отже, може утворювати на один зв'язок менше. Саме тому просторова будова боранів має відрізнитися від будови вуглеводнів.

Борани виявилися сполуками, що утворюють один з найцікавіших класів електроннодефіцитних речовин. У таких речовинах з дефіцитом електронів є більше сусідніх, дуже близько розміщених одна біля одної пар атомів, між якими мають існувати хімічні зв'язки, ніж необхідне для цього число електронів, здатних утворювати двохелектронні зв'язки.

Для пояснення зв'язку в боранах хімікам довелося розширити свої уявлення про природу хімічного зв'язку, тому ці сполуки відіграли важливу роль у розвитку теорії валентності.

Формулою найпростішого борану мала б бути BH_3 , але насправді його склад відповідає формулі B_2H_6 . Справді, хоча метод валентних зв'язків і не заперечує можливості існування бороводню BH_3 , виділити цю сполуку не вдається. Вона фіксується лише як проміжний продукт у деяких хімічних реакціях. Молекула BH_3 нестійка ($\Delta G_{298}^0 = 109$ кДж/моль), тому що в ній шість зв'язувальних електронів утворюють видовжені електронні хмари з порівняно малою густиною. Ці електрони не забезпечують необхідного зв'язування, оскільки повністю не екранують позитивні заряди ядер (з цієї самої причини не дуже стабільні гідриди берилію і магнію). Частинки BH_3 взаємодіють одна з одною з утворенням димеру:



Атоми водню у структурі боранів не рівноцінні. Так, у молекулі диборану, структуру якого добре вивчено, є два коротші й два довші зв'язки В—Н (рис. 6.5).

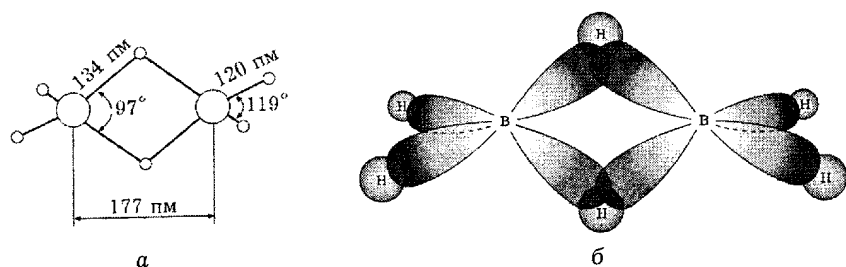


Рис. 6.5. Схема будови (а) та перекривання атомних орбіталей (б) у молекулі B_2H_6

У цій молекулі є чотири двоелектронні кінцеві В—Н-зв'язки, а інші чотири електрони об'єднують радикали $-BH_2$ за допомогою водневих містків, розміщених перпендикулярно, причому довжина зв'язку В—Н тут більша, ніж кінцевих зв'язків В—Н. Отже, навколо кожного атома бору формується викривлений тетраедр.

Кожен містковий атом водню утворює з двома атомами бору спільний двоелектронний трицентровий зв'язок В—Н—В. Такий зв'язок енергетично вигідніший порівняно зі звичайним двоцентровим В—Н-зв'язком (на 59 кДж/моль). Він утворюється внаслідок перекривання двох sp^3 -гібризованих орбіталей атомів бору та однієї s -орбіталі атома водню, тобто виникає завдяки перекриванню надлишкової електронної густини атома водню (електронегативність атома водню (2,1) дещо вища, ніж атома бору (2,0)) з вільною гібризованою орбітальною атома бору.

Найплідніший підхід для пояснення цього зв'язку дав метод молекулярних орбіталей (рис. 6.6).

У створенні місткового зв'язку В—Н—В беруть участь дві орбіталі двох атомів бору (по одному електрону) та одна електронна орбіталь атома водню. Внаслідок лінійної комбінації трьох атомних орбіталей місткового ланцюжка утворюються три молекулярні орбіталі між атомами: зв'язувальна, незв'язувальна та розпушувальна. Електронна пара зв'язку розміщується на найвигіднішій найнижчій за енергією зв'язувальній орбіталі і система загалом набуває необхідної стійкості.

Крім місткових В—Н—В та простих В—Н зв'язків у молекулах деяких боранів є й безпосередній зв'язок В—В, який може

бути як дво- так і багатоцентровим. Це також особливість хімії бору.

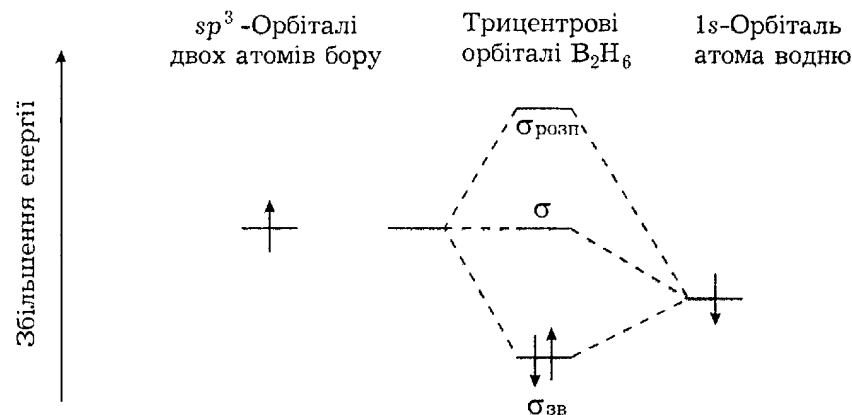
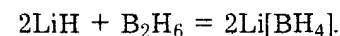
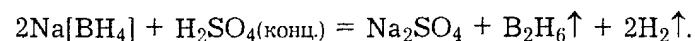


Рис. 6.6. Схема енергетичних рівнів трицентрових орбіталей диборану B_2H_6

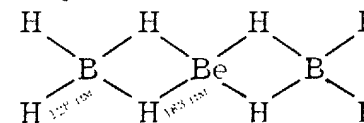
Трицентровий містковий зв'язок В—Н—В може руйнуватися під час взаємодії боранів з активними донорами електронних пар. Так, диборан B_2H_6 взаємодіє з гідрідами лужних металів з утворенням комплексних тетрагідрідів:



Як це часто трапляється в хімії, комплексоутворення стабілізує систему загалом, тому комплексні тетрагідріди виявляються досить стійкими і навіть у водних розчинах руйнуються повільно. Їх можна застосовувати для добування боранів:

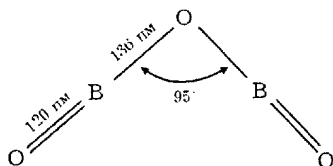


Відомі боргідріди також багатьох інших металів, наприклад рідкий $Al[BH_4]_3$ ($t_{пл} = -64,5^\circ C$, $t_{кип} = 44,5^\circ C$). Боргідрід берилію $Be(BH_4)_2$ є полімером:



Боргідріди можна обережно застосовувати як сильні відновники.

Сполуки бору з киснем. Найпростішою сполукою бору з киснем є оксид бору B_2O_3 . Найчастіше це — тверда крихка безбарвна склоподібна гігроскопічна речовина густиною $1,844 \text{ г/см}^3$. Така аморфна модифікація вже за температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$ розм'якшується і в разі подальшого нагрівання поступово перетворюється на рідину, не маючи певної температури плавлення. Добуто також кристалічну форму B_2O_3 , причому аморфний B_2O_3 надзвичайно важко перетворюється на кристалічний. У склоподібній формі є сітка, що складається з безладно орієнтованих груп $[BO_3]$, тоді як кристалічна форма складається з тетраедрів $[BO_4]$ із трьома еквівалентними зв'язками $B-O$ і довшим четвертим. Кристалічна форма B_2O_3 плавиться за температури $450 \text{ }^\circ\text{C}$ і кипить за температури $2250 \text{ }^\circ\text{C}$. У пароподібній фазі молекули B_2O_3 стійкі і мають таку будову:

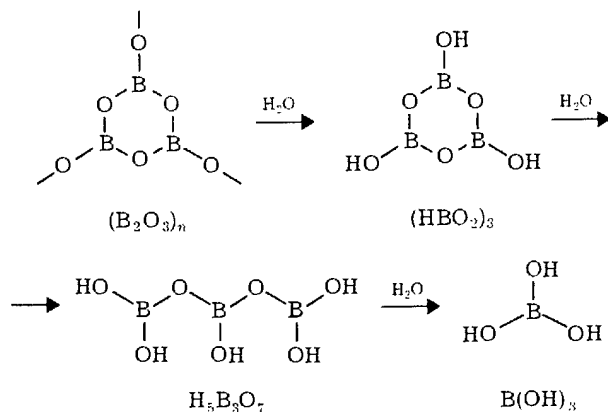


Здатність B_2O_3 утворювати склоподібну форму широко застосовують під час варіння спеціальних термостійких сортів скла, а також глазури та емалі.

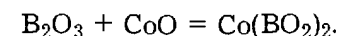
З водою оксид B_2O_3 реагує із сильним розігріванням. Наприклад, якщо 100 г B_2O_3 внести в 125 г H_2O , то система закипає. Продуктом взаємодії є борна кислота:



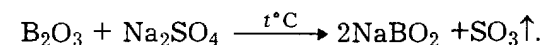
У разі взаємодії з водою спочатку утворюються різні *метаборні* кислоти $(HBO_2)_n$, а кінцевим продуктом є ортоборна кислота H_3BO_3 . Спрощено гідратацію B_2O_3 можна подати схемою



Виявляючи переважно кислотні властивості, борний ангідрид розчиняє оксиди металів і перетворюється на склоподібні металоборати, наприклад:



За високих температур борний ангідрид витісняє із солей більш легкі за цих умов кислотні оксиди:



Ортоборна кислота H_3BO_3 — кристалічна біла м'яка речовина ($t_{пл} = 171 \text{ }^\circ\text{C}$) густиною $1,46 \text{ г/см}^3$. Атом бору зв'язаний з трьома атомами кисню в одній площині, окремі молекули сполучаються між собою водневими зв'язками й утворюють плоску сітку. Такі сітки шарами розміщуються одна над одною на відстані 318 пм . Вони утримуються міжмолекулярними силами (рис. 6.7), тому в твердому стані H_3BO_3 має вигляд жирних на дотик лусочок.

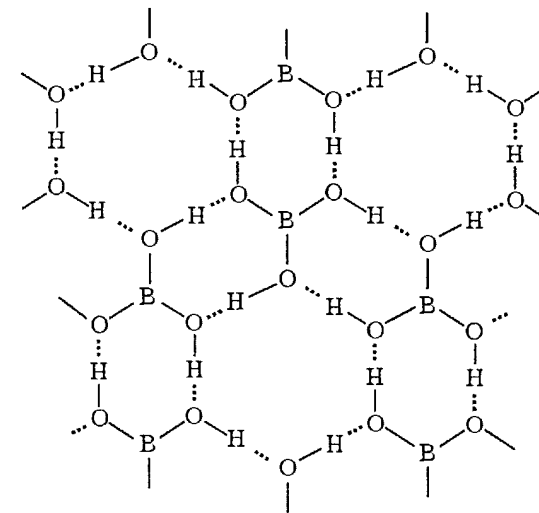
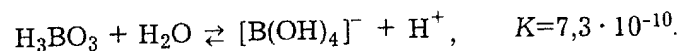


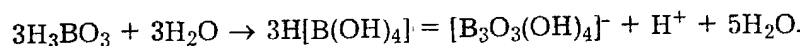
Рис. 6.7. Структура кристалічної ортоборної кислоти H_3BO_3

У воді борна кислота за звичайних умов малорозчинна сполука (близько 2 г/л). Розчинність її супроводжується вбиранням теплоти, тому значно зростає під час нагрівання. Це використовують у разі її перекристалізації. Під час кипіння розчину кислота випаровується разом з водяною парою.

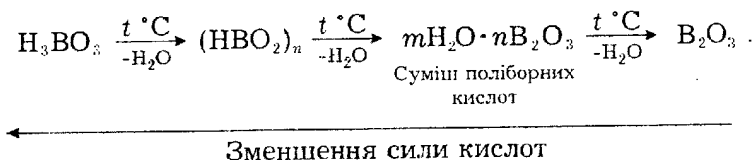
Ортоборна кислота H_3BO_3 — дуже слабка кислота, яка поводить себе як одноосновна внаслідок встановлення рівноваги



На відміну від звичайних кислот її кислотні властивості зумовлені не відщепленням протона, а приєднанням OH^- -іонів води, при цьому вона поводить себе відносно води як кислота Льюїса. За концентрації, меншої як 0,025 М, у розчині є тільки одноступінчасті частинки H_3BO_3 і $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, але в разі збільшення концентрації кислотність зростає за рахунок полімеризації:

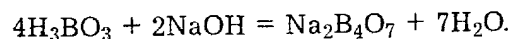


Під час нагрівання борна кислота поступово зневоднюється з утворенням продуктів поліконденсації: *метаборної* $(\text{HBO}_2)_n$ та *поліборних* $\text{H}_{n-2}\text{B}_n\text{O}_{2n-1}$ (або $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$) кислот. Кінцевим продуктом зневоднення є склоподібний борний ангідрид B_2O_3 :



У разі збільшення частки n кислотного оксиду в складі поліборних кислот $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ їхня сила зростає. Під дією води, навпаки, відбуваються зворотні процеси, що врешті-решт приводять до утворення H_3BO_3 .

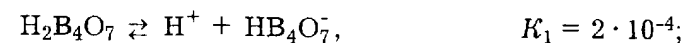
Дія лугів на борну кислоту зумовлює зміщення рівноваги вправо, тому результатом такої взаємодії є утворення солей не ортоборної кислоти типу Me_3BO_3 , а солей поліборних кислот, насамперед *тетраборної*:



Одержаний тетраборат натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ добре розчиняється у воді, а під час випаровування виділяється у вигляді безбарвного кристалогідрату $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, який називають *бурою*.

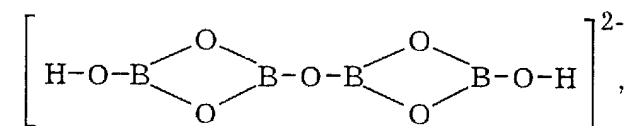
Неможливість одержання у водному розчині ортоборатів навіть з активними металами зумовлена надзвичайно малим ступенем дисоціації H_3BO_3 , що практично приводить до повного гідролізу її солей.

На відміну від дуже слабкої ортоборної кислоти H_3BO_3 *тетраборна кислота* $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ за силою приблизно подібна до ацетатної:

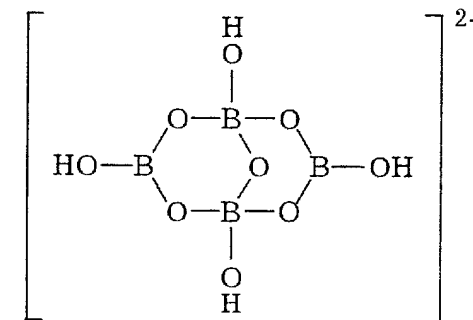


Близькі значення констант K_1 і K_2 зумовлюють практично одночасне відщеплення першого і другого протонів, тому утворюються лише двозаміщені солі, прикладом чого є *тетраборат натрію* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Тetraборну кислоту $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ не виділено у вільному стані. Їй мала б відповідати структурна формула

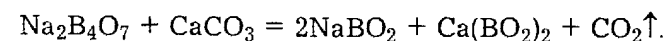
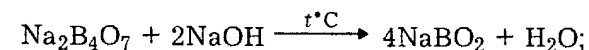
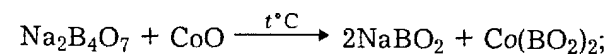


але в кристалі бури було виявлено інші фрагменти:

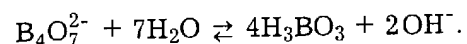


тому наведена структурна формула $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ є лише умовним зображенням.

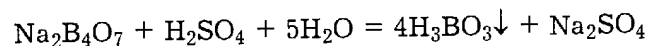
Зазвичай у складі солей поліборних кислот $m\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ значення n більше ніж m , вони немовби вміщують у собі надлишковий кислотний оксид B_2O_3 . Тому в разі нагрівання такі солі можуть взаємодіяти з оксидами, лугами або солями легких кислот:



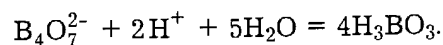
Внаслідок гідролізу водний розчин бури має сильноолужну реакцію:



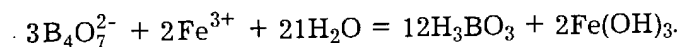
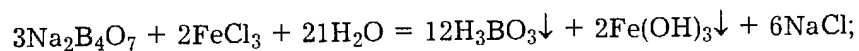
У зв'язку з цим розчин бури вбирає CO_2 у молярному співвідношенні 1:1, останній можна видалити кип'ятінням. Якщо ж на розчин бури подіяти сильною кислотою, виділятиметься борна кислота. Це застосовують для її добування:



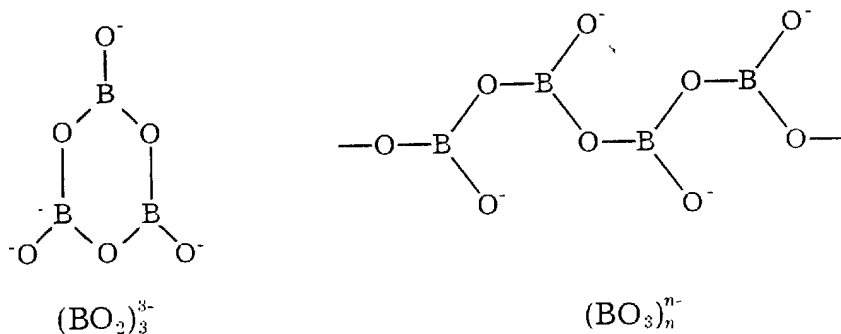
Або



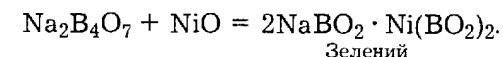
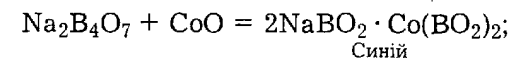
Гідроліз ускладнює взаємодію розчину бури з розчинами слабких основ:



Усі металоборати, які утворюються під час сплавляння бури з лугами, оксидами, солями, мають полімерну будову, їх формули типу NaBO_2 є спрощеними, і в них не зазначається ступінь полімеризації. Наприклад, триметаборат калію $\text{K}_3(\text{BO})_3$ містить аніон, який має циклічну будову, а триметаборат кальцію $\text{Ca}(\text{BO}_2)_3$ містить аніон, який є нескінченним ланцюгом:

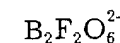
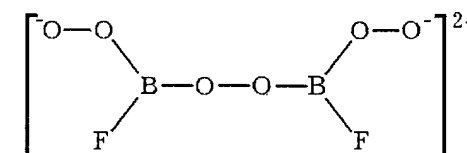
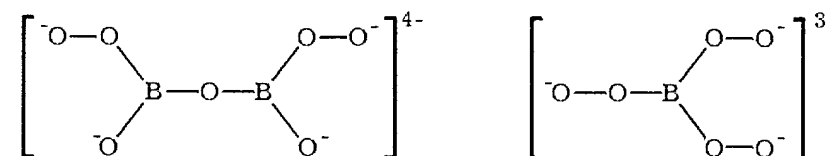


Внаслідок прожарювання бури із солями деяких металів утворюються забарвлені подвійні високомолекулярні *поліметаборати*:



Це так звані *перли бури*, які використовують у хімічному аналізі, зокрема при польовому аналізі мінералів.

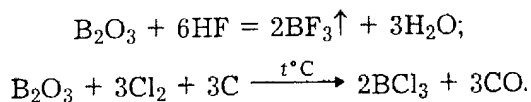
Взаємодією боратів з пероксидом водню або електролізом боратів у промисловості в значних обсягах добувають *пероксоборати*. Внаслідок наявності в їхньому складі пероксогруп вони мають сильно виражені окиснювальні властивості, їх використовують як вибілювальні засоби. Серед пероксоборатів найпоширеніші $\text{K}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_7$, NaH_2BO_5 , NaH_2BO_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{B}_2\text{F}_2\text{O}_6$. Будову пероксоборатних іонів можна зобразити так:



Борна кислота зі спиртами легко утворює *ефіри*. Вони леткі, їх можна легко відігнати з розчину. Такі ефіри згорають зеленкуватим полум'ям, що є якісною реакцією на бор.

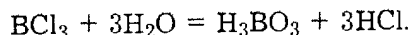
Сполуки з галогенами. Бор взаємодіє з галогенами під час нагрівання з утворенням галогенідів BF_3 . Зі фтором реакція відбувається за кімнатної температури. Галогеніди BF_3 та BCl_3 — гази ($t_{\text{кип}}(\text{BF}_3) = -99,9^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}(\text{BCl}_3) = 12,4^\circ\text{C}$), BBr_3 — рідина

($t_{\text{кип}} = 91,2 \text{ } ^\circ\text{C}$), BI_3 — тверда речовина ($t_{\text{пл}} = 43 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 210 \text{ } ^\circ\text{C}$). Усі галогеніди бору — безбарвні речовини, які в газоподібному стані мономерні. Молекули їх мають плоску будову у формі правильного трикутника, в центрі якого міститься атом бору, а в кутах — атоми галогену. Причини деякого підвищення енергії зв'язку і його вкорочення у цих сполуках розглянуто вище. Фторид і хлорид бору, які застосовуються найчастіше, можна добути також іншим способом:



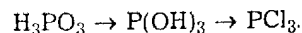
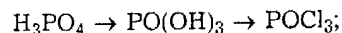
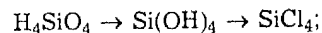
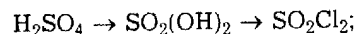
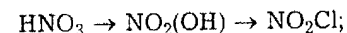
[Міцність молекули BF_3 ($\Delta G_{298}^0 = -1120 \text{ кДж/моль}$) на відміну від BH_3 ($\Delta G_{298}^0 = 109 \text{ кДж/моль}$) зумовлена тим, що в молекулі BF_3 електрони крім σ -зв'язувальних молекулярних орбіталей заповнюють і π -зв'язувальні молекулярні орбіталі, утворені р-орбіталами атомів фтору і бору. Тому BF_3 стійкий аж до температури $2000 \text{ } ^\circ\text{C}$.] Аналогічно утворюються π -зв'язки і в молекулах інших галогенідів бору, але вони слабкіші внаслідок збільшення довжини зв'язків В—Г.

За винятком фториду бору BF_3 , решта галогенідів легко руйнується водою, тому на повітрі за рахунок цього вони димлять:



Отже, галогеніди бору є типовими галогенангідридами борної кислоти.

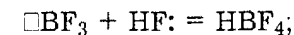
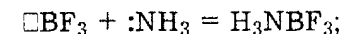
Галогенангідриди — це продукти заміщення гідроксильних груп у молекулах кислот на атоми галогену, наприклад:



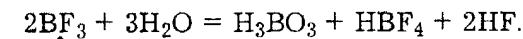
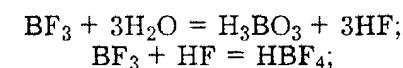
Під час взаємодії з водою вони утворюють дві кислоти.

Оскільки у галогенідах бору координаційна насиченість бору не досягається, для них характерні реакції приєднання донорів

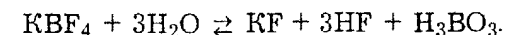
електронних пар. У таких взаємодіях галогеніди бору виступають як активні кислоти Льюїса. Подібні реакції найбільш характерні для BF_3 :



Утворення таких сполук зумовлене донорно-акцепторною взаємодією між атомом бору фториду BF_3 і електронною парою атома донора. Саме з цієї причини дуже повільний гідроліз BF_3 супроводжується утворенням фтороборної кислоти:



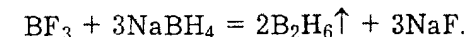
Фтороборна кислота HBF_4 існує лише в розчині. Це дуже сильна кислота (сильніша за H_2SO_4 та HNO_3). Відомо багато її солей, які існують у вільному стані. Її солі лужних металів ізоморфні перхлоратам і близькі до них за розчинністю. У розчинах фтороборати гідролізують дуже малою мірою:



Саме тому їхні розчини не діють на скло (концентрація HF у них дуже мала).

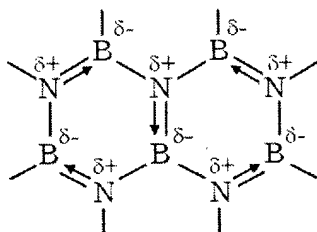
З водою BF_3 утворює продукти приєднання з однією і двома молекулами води. Моногідрат $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ розглядають як кислоту $\text{H}[\text{BF}_3(\text{OH})]$, а дигідрат — як сіль гідроксонію $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{BF}_3\text{OH}]^-$.

Взаємодією фториду бору BF_3 з NaBH_4 в ефірному розчині можна добути диборан:



Сполуки з азотом. З азотом бор утворює різноманітні сполуки. Бор і азот розміщені в періодичній системі обабіч вуглецю, і сумарне число електронів та орбіталей у пари атомів BN таке саме, як і у двох атомів вуглецю. Тому можна сподіватися, що подібно до вуглецю ця пара атомів, чергуючись, має утворювати безліч сполук. І справді, таких сполук нині відомо дуже багато.

Безпосередньо бор і азот взаємодіють тільки за високої температури з утворенням гексагонального нітриду бору BN білого кольору. Його називають *білим графітом*, оскільки зовні він схожий на графіт, хімічно інертний. Це — полімерна сполука з шаруватою структурою, шари якої утворено шестичленними кільцями, в яких чергуються поляризовані атоми азоту і бору:



Подвійні зв'язки тут показано умовно, оскільки насправді електронна π -хмара в цій сполуці, як і в графіті, є делокалізованою. Шари розміщені дещо інакше, ніж у графіті, — а саме так, що під і над атомами азоту розташовані атоми бору і навпаки — під і над атомами бору розташовані атоми азоту (у графіту шари трохи зміщені, див. с. 216).

За високих тисків і температур (6,0–8,5 ГПа, 1500–1800 °С) гексагональний нітрид бору перетворюється на кубічну алмазоподібну модифікацію — *боразон* (*ельбор*, *кубоніт*), який має твердість, близьку до твердості алмазу, але витримує нагрівання до температури близько 2000 °С. Боразон застосовують як надтверду речовину для обробки металів. Обидві модифікації нітриду бору неелектропровідні (рис. 6.8).

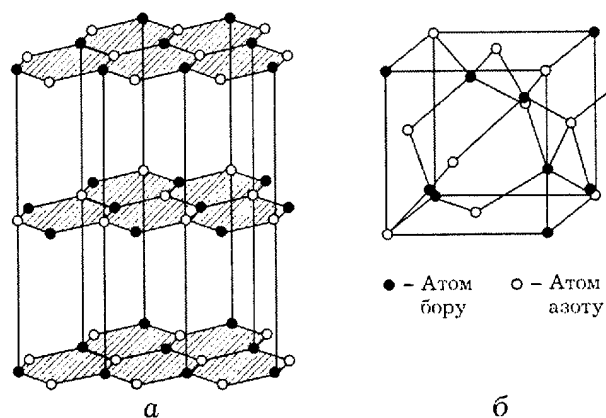
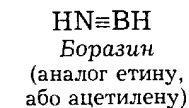
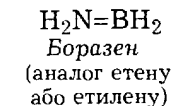
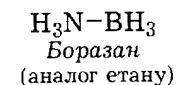
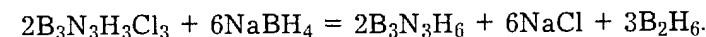
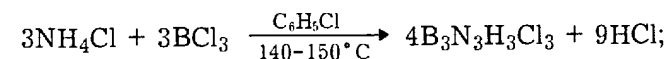
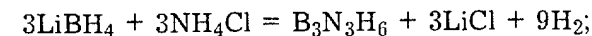


Рис. 6.8. Структури гексагонального (а) та кубічного (б) нітриду бору

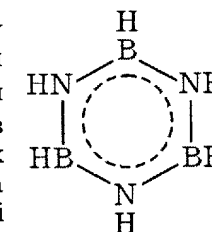
Відомо досить багато аналогів органічних сполук, утворених за участю атомів азоту і бору. Найпростішими серед них є:



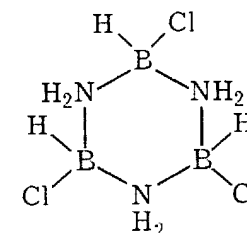
Однією з найцікавіших сполук, яка містить зв'язки $\text{B}-\text{N}$, є триборин-триїмід $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (або боразол). Це безбарвна рухлива рідина ($t_{\text{кип}} = 55$ °С, $t_{\text{пл}} = -56$ °С). Його добувають за реакціями



У молекулі боразолу атоми бору та азоту перебувають у стані sp^2 -гібридизації, вони сполучені між собою σ - та делокалізованими π -зв'язками за рахунок шести електронів трьох атомів азоту і вільних електронних орбіталей трьох атомів бору, тобто молекула $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ є ізоелектронною молекулі бензолу і має аналогічну будову.



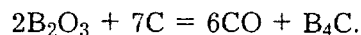
Тому боразол $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ іще називають *неорганічним бензолом* (він подібний до бензолу за багатьма фізичними властивостями і навіть за запахом). Довжини зв'язків $\text{C}-\text{C}$ у молекулі бензолу та $\text{B}-\text{N}$ у молекулі боразолу практично однакові й становлять відповідно 140 і 139 пм. Крім того, у молекулі бензолу зв'язки $\text{C}-\text{C}$ неполярні й ароматичному ядру реакції приєднання не властиві, тоді як для ядра боразолу внаслідок полярності зв'язків характерна значна реакційна здатність. Так, він легко приєднує по три молекули H_2O , CH_3OH , CH_3I або HCl , причому більш електронегативні групи приєднуються до атомів бору:



Боразол повільно руйнується в разі зберігання на повітрі, розчиняється у воді, з якою поступово реагує з утворенням H_3BO_3 , NH_3 та H_2 , термічно менш стійкий порівняно з бензолом.

У подібні до молекул боразолу шестичленні цикли крім атомів азоту можуть також входити атоми фосфору, арсену та ін.

Сполуки з вуглецем. З вуглецем бор реагує лише за дуже високої температури з утворенням карбіду B_4C . Його добувають в електропечах спіканням вуглецю з бором або з B_2O_3 за температури близько 2500°C :



Карбід B_4C утворює чорні блискучі кристали, які мають такий самий тип кристалічної ґратки, як і NaCl , і містять лінійні групи C_3 та поліедри B_{12} . Карбід бору має густину $2,5 \text{ г/см}^3$, надзвичайно тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2360^\circ\text{C}$) і твердий (поступається лише алмазу та кубічному нітриду бору BN). Він також дуже стійкий проти дії різних хімічних реагентів.

Застосування

Ядро нукліда бору ^{10}B має дуже великий переріз захоплення нейтронів (здатність ядра захоплювати сповільнені, або теплові, нейтрони), що надзвичайно широко застосовується в атомній енергетиці.

Високих термостійкості та хімічної стійкості надає склу введення до його складу борного ангідриду. Оксид бору здатний міцно зчеплюватись з поверхнею металів, що застосовують для покриття останніх емальми і глазурями.

Додавання невеликої кількості бору до різних сплавів збільшує їхні жаротривкість та зносостійкість. З цією самою метою бор вводять у поверхневий шар металів (процес *борування*).

Перборати та борати входять до складу багатьох мийних засобів.

Каталітичні властивості BF_3 широко використовують в органічних синтезах (полімеризація, етерифікація та ін.).

Борогідриди літію та натрію значно поширені як сильні відновники (агенти гідрування) в органічних синтезах.

Широко використовують ізоляційні та мастильні властивості графітоподібного нітриду бору BN .

Абразивні властивості нітриду бору BN , карбіду бору B_4C , боридів деяких металів (Ti , V , Cr , Zr , Nb тощо) використовують для виготовлення спеціального інструменту та високовольтних деталей.

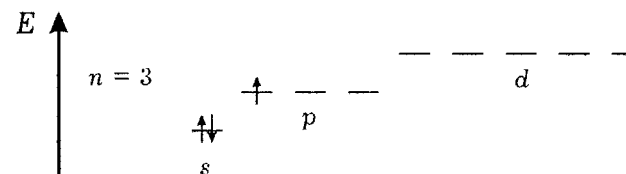
Бактерицидні властивості бури і борної кислоти знайшли застосування у медицині. Боровмісні сполуки як мікродобрива також широко застосовують у сільському господарстві.

§ 3. Алюміній

Загальна характеристика

Алюміній у вільному стані є типовим металом. Водночас у його сполуках неможливо провести чітку межу між іонним та ковалентним характером зв'язків, які він утворює. Деякі сполуки алюмінію (галогеніди, гідриди, нітриди) більше нагадують відповідні сполуки бору, тоді як інші (оксид, сульфід) за своєю поведінкою подібні до сполук силіцію, що є виявленням діагональної спорідненості елементів у періодичній системі.

Електронна конфігурація валентних підрівнів атома алюмінію в основному стані $3s^23p^13d^0$ відповідає такій схемі розміщення електронів:



Тому в збудженому стані атом алюмінію має три неспарені електрони. Внаслідок цього на практиці доводиться стикатися лише зі сполуками, в яких алюміній виявляє ступінь окиснення +3.

Подібно до бору, який не утворює сполук зі ступенем окиснення +1 за звичайних умов, алюміній також не дає стійких сполук з таким ступенем окиснення. І лише за температури понад 1000°C у газоподібному стані можуть існувати молекули AlI , Al_2O , AlO . У разі зниження температури такі сполуки легко диспропорціують з утворенням вільного алюмінію і сполук Al(III) , що використовують у технології добування надчистого алюмінію.

Поширення в природі

Алюміній належить до поширених у природі елементів. За цим показником він посідає четверте місце серед решти елементів (6,6%), а за масою (8,8%) — третє. Алюміній є найпоширенішим серед металів. Він входить до складу понад 250 мінералів, переважно *алюмосилікатів*, з яких здебільшого складається земна кора. Продуктами їхнього руйнування є різні глини, які вміщують *каолін* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Трапляється у природі також чистий оксид Al_2O_3 у вигляді мінералу *корунду*. Кристали корунду, забарвлені домішками оксиду хрому або оксидів титану і заліза, — це коштовні камені (відповідно *рубін* і *сапфір*).

Незважаючи на те що сполуки алюмінію дуже поширені в природі, мінералів, придатних для рентабельного видобування з них алюмінію, дуже мало. Це передусім *нефелін* $Na_2O(K_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ і *боксит* $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Саме тому, що алюміній міцно зв'язаний у природних мінералах, його довго не вдавалося добути у вільному стані.

Історична довідка

За свідченнями античних істориків, галун (лат. *Alumen*) видобували у багатьох місцевостях і як протраву широко застосовували під час фарбування. При цьому основа, що відповідає галуну, — *глинозем* була виділена лише в 1754 р.

Думку про те, що глинозем — це оксид невідомого елемента, який характеризується настільки великою спорідненістю до кисню, що не може бути відокремлений жодними відомими на той час засобами, першим висловив великий французький хімік А. Л. Лавуазьє. Метал, що містився в галуні, вперше виділив датський фізик Г. Х. Ерстед (1777–1851) відновленням хлориду алюмінію амальгамою калію.

У 1827 р. видатний німецький хімік Ф. Велер також добув алюміній з його хлориду відновленням калієм. Ф. Велер першим повідомив про своє відкриття, тому пріоритет належить йому.



Фрідріх Велер

Фрідріх Велер (1800–1882) — німецький хімік, президент Німецького хімічного товариства (1877). Відкрив (1822) ціанову кислоту. Одночасно з Ю. Лібіхом (1823) довів ізомерію фульмінатів (солей гримучої кислоти). Довів (1828) можливість одержання сечовини із ціанату амонію, що вважають першим синтезом природної органічної речовини з неорганічної. Разом з Ю. Лібіхом встановив (1832) формулу бензойної кислоти. Одержав алюміній (1827), берилій та ітрій (1828) нагріванням їхніх хлоридів з калієм, фосфор (1829) — з фосфату кальцію, силіцій та його водневі сполуки і хлориди (1856–1858), карбід кальцію та ацетилен з нього (1862).

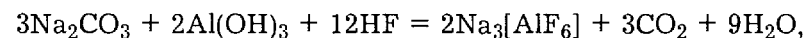
Упродовж наступної чверті ХІХ ст. алюміній залишався мутною рідиною. На Всесвітній паризькій виставці у 1855 р. перед широкою публікою вперше був виставлений зливоч алюмінію під рекламною назвою «срібло з глини»; у той час з нього виготовляли ювелірні вироби.

Лише у 1855 р. французький хімік А. Е. Сент-Клер Девіль (1818–1881) розробив перший промисловий спосіб добування алюмінію, який ґрунтувався на витісненні його металічним натрієм із сполуки $NaCl \cdot AlCl_3$. За цим способом упродовж наступних сорока років у всьому світі було добуто лише 200 т металічного алюмінію, що порівняно із сучасними щорічними обсягами видобутку (мільйони тонн) є дуже незначною кількістю. Перші кілограми алюмінію були коштовнішими за золото. Зокрема, великому російському хіміку Д. І. Менделєєву (1834–1907) під час перебування у Лондоні в 1889 р. за особливі досягнення у розвитку хімії було вручено цінний подарунок — терези із золота та алюмінію.

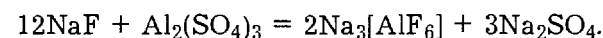
Промислове виробництво алюмінію (і відповідно багаторазове зниження його вартості) розпочалось у 1886 р. після того, як молоді дослідники — американець Ч. М. Холл (1863–1914) і француз П. Л. Т. Еру (1863–1914) — одночасно, але незалежно один від одного, запропонували однакові способи одержання алюмінію: електролізом розчину глинозему в розплаві кріоліту Na_3AlF_6 , внаслідок чого на катоді виділявся металічний алюміній, а на аноді — кисень. Ця технологія донині застосовується в усьому світі для одержання алюмінію.

Проста речовина

Добування. Кріоліт, що застосовувався для добування алюмінію, в природі вже вичерпано, тому його готують штучно сумісним розчиненням еквівалентних кількостей соди і гідроксиду алюмінію в плавиковій кислоті:



або за реакцією



Розчинений у розплавленому кріоліті глинозем дисоціює:



Температура плавлення необхідної для процесу суміші Al_2O_3 і кріоліту становить 660 °С.

Електролізер (рис. 6.9) складається із залізного ящика, внутрішнє дно і стінки якого обкладено теплоізоляційним електроіспрохідним вогнетривом. Поверх вогнетриву розміщена товста обкладка зі спресованого графіту, яка під час електролізу слугує катодом. Анодом є масивний графітовий електрод. Процес

проводять за температури близько 960 °С, напруги 5В та сили струму $14 \cdot 10^4$ А. У катодному просторі на дні електролізера утворюється рідкий алюміній: $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$ (спрощена схема), який періодично випускають, а на аноді виділяється кисень. Цей кисень за температурних умов електролізу поступово «спалює» анод до СО і CO_2 , тому для добування 1 т алюмінію потрібно близько 0,7 т графіту. Виплавляння алюмінію є дуже матеріаломістким процесом — на кожну тонну алюмінію витрачається близько 16 МВт·год електроенергії. Однак незважаючи на це, за світовими обсягами виробництва алюміній серед металів посідає друге місце після заліза.

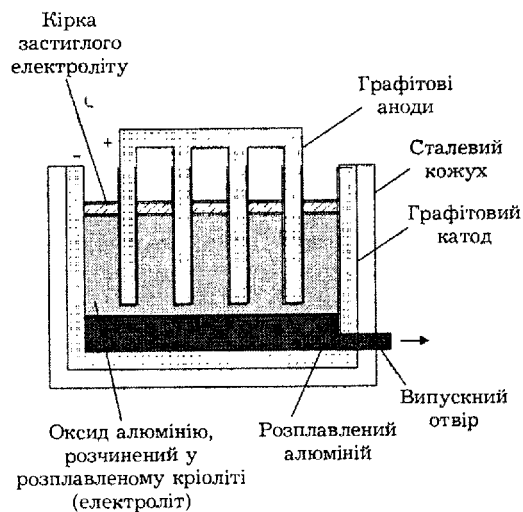


Рис. 6.9. Схема електролізера для добування алюмінію

Технічний алюміній має ступінь чистоти близько 99,7 %. Його очищають методом *тришарового електролізу* (катод — чистий алюміній, анод — забруднений алюміній з домішками міді, електроліт — розплав AlF_3 з домішками хлоридів натрію, барію та фториду натрію). За цим методом ступінь чистоти алюмінію доводять до 99,9 %.

Для добування найчистішого алюмінію (99,99999 %) технічний алюміній нагрівають з AlF_3 . При цьому спочатку утворюється фторид одновалентного алюмінію AlF , який є однією з небагатьох сполук Al(I) . Він нестійкий за низьких температур і легко диспропорціює з утворенням алюмінію і фториду алюмінію(III) AlF_3 , тому в дуже нагрітій реакційній зоні технічний алюміній вступає в реакцію, а за її межами знову виділяється, але вже очищеним.

Фізичні властивості. Чистий алюміній — сріблясто-білий легкий (за температури 20 °С втричі легший від заліза), досить твердий метал. На повітрі він добре зберігається і не втрачає блиску. Алюміній має незначний механічний опір, дуже пластичний метал, який легко кується і витягується. З нього можна прокатувати тонку фольгу завтовшки менш ніж 10^{-5} м. Таку фольгу широко застосовують. Алюміній характеризується високими електро- та теплопровідністю. За цими характеристиками він поступається тільки сріблу та міді. Алюміній легко утворює найрізноманітніші сплави з безліччю цінних властивостей, які дуже широко застосовуються.

Деякі властивості алюмінію наведено нижче.

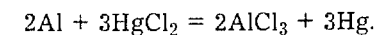
Густина	2,703 г/см ³
Температура плавлення	660 °С
Температура кипіння	2450 °С
Твердість (за шкалою Мооса)	2,6
Електропровідність (Hg = 1)	37,7
$E^0 (\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al})$	-1,67 В

Хімічні властивості. Алюміній є активним металом, але за звичайних умов він досить стійкий відносно більшості хімічних реагентів. Так, він не змінюється на повітрі, не взаємодіє на холоді з дуже розбавленими розчинами і концентрованими азотною і сірчаною кислотами. Оскільки алюміній має дуже великий від'ємний стандартний електродний потенціал, він мав би взаємодіяти з водою, але за звичайних умов ця реакція не відбувається. Справді, в техніці й побуті вироби з алюмінію застосовують широко, вони досить стійкі й не піддаються корозії. Ця стійкість зумовлена наявністю на його поверхні тонкої, завтовшки менш як 10^{-8} м, але водночас щільної і міцно зв'язаної з металом пасивної оксидної плівки:



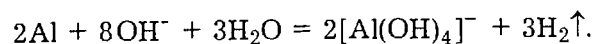
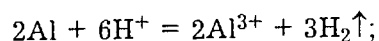
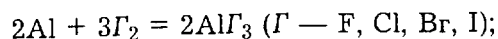
Ця плівка утворюється на поверхні алюмінію миттєво і захищає його від подальшого руйнування. Лише за умов руйнування захисної плівки алюміній виявляє свою справжню активність.

Поверхневу оксидну плівку алюмінію легко зруйнувати, обробивши поверхню алюмінію упродовж кількох хвилин розчином хлориду ртуті(II) HgCl_2 :



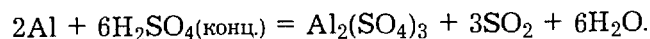
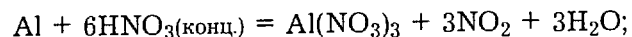
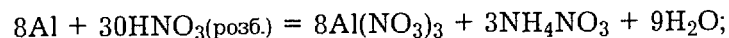
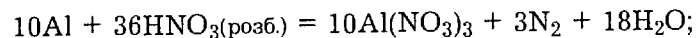
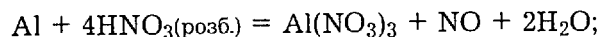
Ртуть, яка виділяється, реагує з алюмінієм, утворюючи амальгаму. Амальгама алюмінію, що утворюється на поверхні, перешкоджає виникненню щільної плівки.

Такий метал уже за звичайних умов енергійно взаємодіє з киснем і галогенами, а з водою, кислотами і сильними лугами — з виділенням водню:



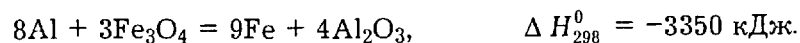
За високої температури алюміній безпосередньо реагує з усіма неметалами за винятком водню. Реакції за участю алюмінію відбуваються дуже бурхливо, зазвичай зі значним тепловиділенням.

Під час нагрівання алюміній легко розчиняється в розбавлених розчинах та в концентрованих азотній і сірчаній кислотах:



В останній реакції крім SO_2 можуть також утворюватися сірка і сірководень.

Алюміній має дуже високу спорідненість до кисню. Взаємодія між ними супроводжується виділенням величезної кількості теплоти (556,5 кДж/моль атомів кисню). Внаслідок цього алюміній віднімає кисень від оксидів неметалів і багатьох металів, відновлюючи їх до вільного стану. Цей процес супроводжується великим тепловиділенням і застосовується для добування деяких металів (Cr, Mn, V, Fe тощо), наприклад:



Цей метод називається *алюмінотермією*. Внаслідок перебігу цієї реакції розвивається температура близько 2500 °С, за якої

залізо та оксид алюмінію перебувають у розплавленому стані. Такою реакційною сумішшю, яку називали *термітом*, довго зварювали трамвайні рейки.

Загалом алюмінотермічний метод можна застосовувати для добування будь-якого металу, теплота утворення оксиду якого менша порівняно з теплотою утворення оксиду алюмінію.

Хімічну поведінку алюмінію ілюструє наведена нижче таблиця.

Алюміній	Кімнатна температура	з розбавленими розчинами мінеральних кислот → солі, наприклад $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ з розчинами лугів → гідроксоалюмінати $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
	Нагрівання	на повітрі → $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ з водою → Al_2O_3 з киснем → Al_2O_3 з галогенами → AlF_3 або Al_2F_6 (F — Cl, Br, I) із сіркою → Al_2S_3 з азотом → AlN з вуглецем → Al_4C_3 горіння в газах $\text{O}_2, \text{SO}_2, \text{NO}_2, \text{NO}, \text{CO}, \text{CO}_2$ → Al_2O_3 з газоподібним хлороводнем → AlCl_3

Сполуки

Сполуки з металами. Утворення *алюмінідів* (подібно до боридів) для алюмінію не дуже характерне, набагато характернішим для нього є утворення сплавів, хоча з деякими металами він все ж таки утворює металоподібні сполуки, наприклад: Ni_3Al , NiAl , CoAl , LaAl_3 , BaAl_4 тощо. Деякі з цих сполук відзначаються високими термостійкістю та жароміцністю.

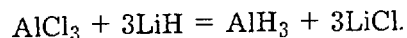
Серед сплавів алюмінію, які надзвичайно широко застосовують, оскільки вони мають чудові якості — твердість, як у сталей, але втричі легші від них, чільні місця займають: *дюралюміній* (94 % Al, 4 % Cu, по 0,5 % Mg, Mn, Fe, Si); *магналій (гідроналій)* (10–30 % Mg); *силумін* (12–14 % Si).

Сполуки з воднем. З воднем алюміній безпосередньо не взаємодіє. Для реакції



що свідчить про термодинамічну неможливість такого перетворення. Водночас непрямим шляхом гідрид алюмінію синтезувати

можна. Для його одержання проводять реакцію між хлоридом алюмінію та гідридом літію в ефірному розчині, яку спрощено можна записати так:



Гідрид алюмінію AlH_3 виділяється у вигляді білої аморфної маси, склад якої відповідає полімеру $(\text{AlH}_3)_x$. У гідриді атоми алюмінію сполучені містковими водневими зв'язками, аналогічними зв'язкам у бороводнях (рис. 6.10). Цей полімер складається з октаедричних груп $[\text{AlH}_6]$, сполучених спільними ребрами.

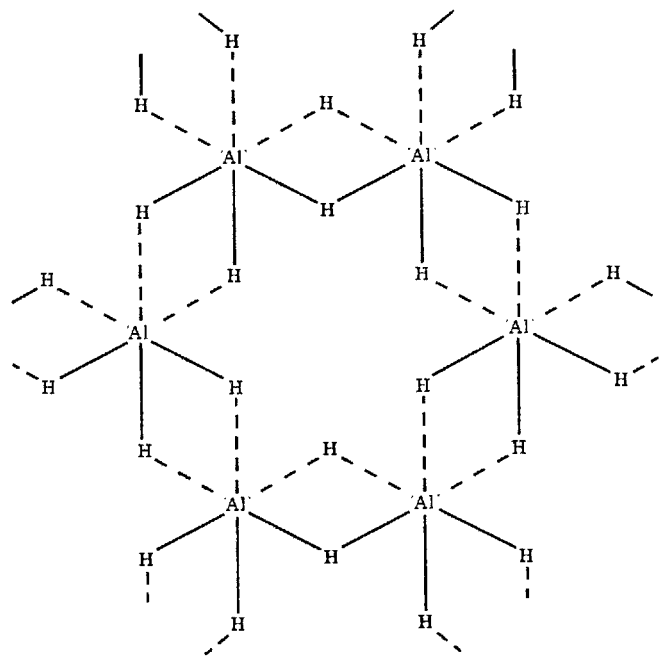
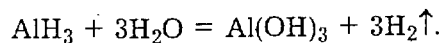


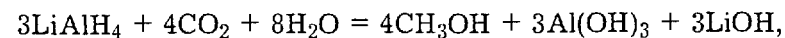
Рис. 6.10. Просторова будова полімеру гідриду алюмінію $[\text{AlH}_4]_n$

У разі нагрівання до температури понад 100°C він розкладається на елементи; за наявності водяної пари він швидко руйнується з утворенням $\text{Al}(\text{OH})_3$ та H_2 :

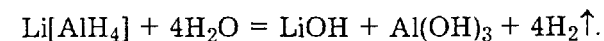


Подібно до боранів AlH_3 за рахунок вакантної p-орбіталі на валентному підрівні реагує з гідридами лужних металів, утво-

рюючи комплексні тетрагідриди $\text{Me}[\text{AlH}_4]$ ($\text{Me} — \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Стійкість гідридів наведених металів дещо збільшується зліва направо. Однак вони швидко руйнуються водою і є дуже сильними відновниками. Наприклад, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ відновлює CO_2 до метилового спирту CH_3OH :



легко реагує з водою:



Алюмогідриди ефективніші гідрувальні агенти порівняно з $\text{Li}[\text{BH}_4]$, тому широко застосовуються в органічному синтезі.

Сполуки з киснем. Хоча, як зазначалося, теплота утворення оксиду алюмінію досить велика, процес окиснення алюмінію відбувається вкрай важко і повільно навіть у чистому кисні, оскільки на поверхні металу утворюється щільна газонепроникна захисна плівка, яка перешкоджає проникненню кисню вглиб металу.

Оксид алюмінію Al_2O_3 (глинозем) — біла тугоплавка не розчинна у воді речовина. Відомі дві кристалічні форми безводного оксиду алюмінію: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

У структурі оксиду $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ атоми (іони) кисню утворюють щільну гексагональну упаковку, в октаедричних порожнинах якої містяться іони Al^{3+} (рис. 6.11). Цей оксид стійкий за високої температури і метастабільний — за низької. У природі він трапляється у вигляді мінералу корунду, штучно його можна добути прожарюванням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ або $\text{Al}(\text{OH})_3$ за температури понад 1000°C . Корунд є тугоплавкою речовиною ($t_{\text{пл}} = 2045^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3530^\circ\text{C}$) густиною $3,99 \text{ г/см}^3$, його твердість (9 за шкалою Мооса) близька до твердості алмазу. При цьому густина, питома теплоємність, температура плавлення та інші параметри синтетичного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дуже відрізняються від параметрів корунду.

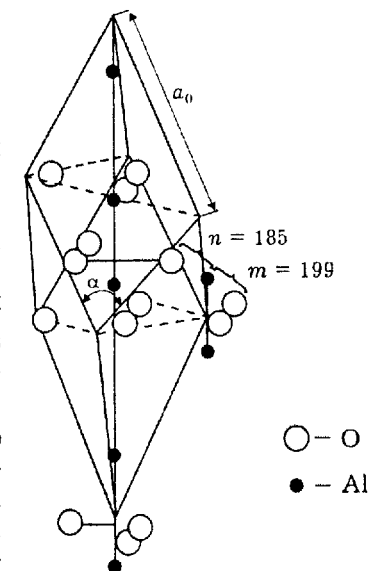


Рис. 6.11. Структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунду):
 $a_0 = 512$; $\alpha = 55^\circ 17'$;
 $\text{Al} \leftrightarrow \text{Al} = 136$

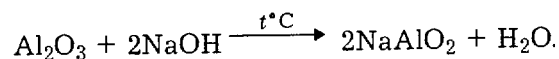
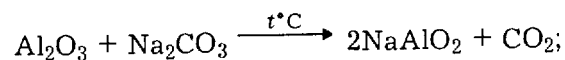
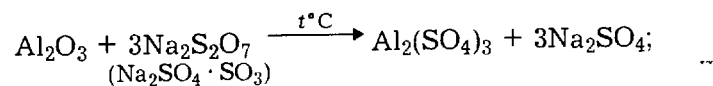
Відносна твердість є однією з фізичних властивостей твердих речовин. Її оцінюють за допомогою умовних шкал твердості, серед яких найпоширенішою є десятибальна мінералогічна шкала твердості — шкала Мооса — названа на честь німецького мінеролога Ф. Мооса (1773–1839), який запропонував її у 1811 р. В її основу покладено низку природних мінералів, розміщених за збільшенням твердості:

1. Тальк	(1)	6. Ортоклаз	(830)
2. Гіпс	(1,3)	7. Кварц	(1 300)
3. Кальцит	(9)	8. Топаз	(5 100)
4. Флюорит	(25)	9. Корунд	(33 000)
5. Апатит	(41)	10. Алмаз	(5 000 000)

Порядковий номер мінералу в цій шкалі відповідає значенню відносної твердості, наприклад твердість алмазу — 10, флюориту — 4 і т. д. Величини, наведені в дужках, відповідають справжнім співвідношенням твердості окремих мінералів (твердість тальку прийнято за одиницю). Отже, умовна шкала Мооса насправді дуже нерівномірна. Наприклад, алмаз твердіший від тальку не в 10, а в 5 млн разів.

При користуванні шкалою Мооса твердість тіла визначають за його здатністю чинити опір дряпанню. Наприклад, скло дряпає мінерали 1 — 4 (тальк, гіпс, кальцит, флюорит), тоді як само дряпається мінералами 6–10, тому його твердість оцінюють числом 5. Речовини з твердістю, меншою як 2, дряпаються нігтем, нижчою як 5 — звичайним ножом, нижчою як 7 — терлугом. Для кристалічних речовин внаслідок анізотропії визначення твердості таким способом може дати різні значення залежно від вибраної грані кристала та напрямку подряпину, тому цей спосіб оцінки твердості є досить грубим.

У хімічному відношенні α - Al_2O_3 дуже пасивний. Він не розчиняється у воді, розчинах кислот і лугів, перевести його у розчинний стан можна лише сплавленням з піросульфатом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, содою або лугами:



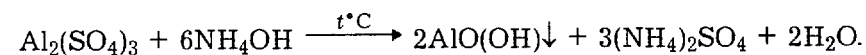
Оксид γ - Al_2O_3 утворюється внаслідок зневоднення гідроксиду алюмінію за температури 450 — 600 °С. Він має густину 3,423 г/см³, а за температури понад 950 °С поступово перетворюється на α -форму. Оксид γ - Al_2O_3 має структуру шпінелі з дефіцитом катіону. Він значно більш реакційноздатний порівняно з α - Al_2O_3 . Так, γ - Al_2O_3 гігроскопічний, легко вбирає значні кількості води, але в ній при цьому не розчиняється, розчи-

няється в розчинах кислот та сильних лугів і, таким чином, Al_2O_3 є типово амфотерним оксидом.

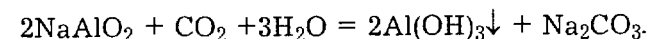
Оксид Al_2O_3 , який утворюється у вигляді плівки на поверхні металу, має іншу структуру, ніж розглянуті вище, а саме: структуру дефектної ґратки NaCl , в якій розміщення іонів алюмінію та кисню відрізняється від аналогічного у NaCl тим, що не вистачає кожного третього іона алюмінію. Така плівка має велику щільність, хімічно пасивна і добре захищає поверхню металу від дії різних реагентів.

Гідроксид алюмінію, який відповідає оксиду Al_2O_3 , можна добути тільки непрямим шляхом з розчинних солей Al(III) . Для нього відомі дві форми: аморфний оксогідрат AlO(OH) та справжній Al(OH)_3 .

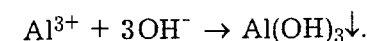
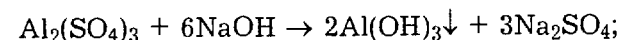
Аморфний оксогідрат алюмінію AlO(OH) має назву *бюліт* (у природі існує мінерал такого самого складу, який називають *діаспором*). Його добувають дією розчину аміаку на киплячий розчин солі алюмінію:



Справжній Al(OH)_3 добувають пропусканням CO_2 в лужний розчин алюмінату:



Умовно під час складання рівнянь процесів взаємодії розчинів солей алюмінію з лугами гідроксид алюмінію записують у вигляді Al(OH)_3 :



Гідроксид алюмінію Al(OH)_3 існує в природі у вигляді мінералу *гідрарґіліту*. Кристалічний Al(OH)_3 на відміну від аморфного оксогідрату AlO(OH) важко розчиняється у кислотах. Він не втрачає воду навіть у разі багатогодинного нагрівання при температурі 100 °С і цим також відрізняється від аморфного AlO(OH) . Лише багатодобове нагрівання при температурі 150 °С приводить до його перетворення на кристалічну форму AlO(OH) , яка у природі існує у вигляді мінералу *бокситу*.

Кристалічний Al(OH)_3 (точніше, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$) має шарувату структуру, яка називається *гібситом* (рис. 6.12).

У каоліні шари гібситу чергуються із шарами оксиду силіцію, і ці шари міцно хімічно зв'язані між собою атомами кисню.

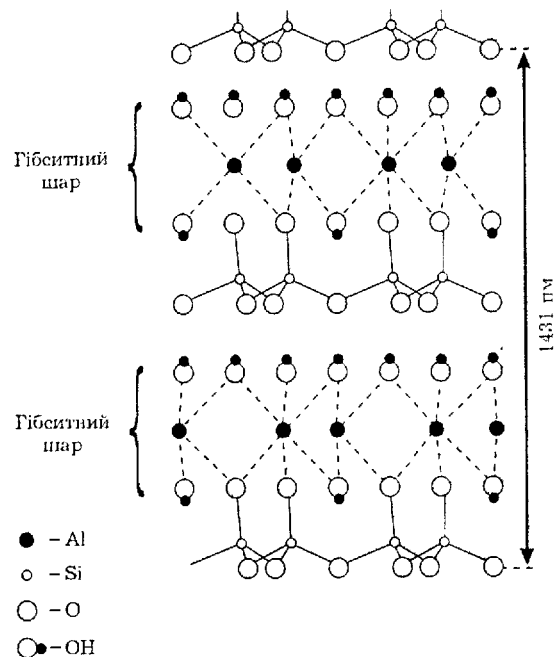
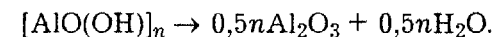


Рис. 6.12. Гібситні шари $Al_2(OH)_6$ у структурі каоліну $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

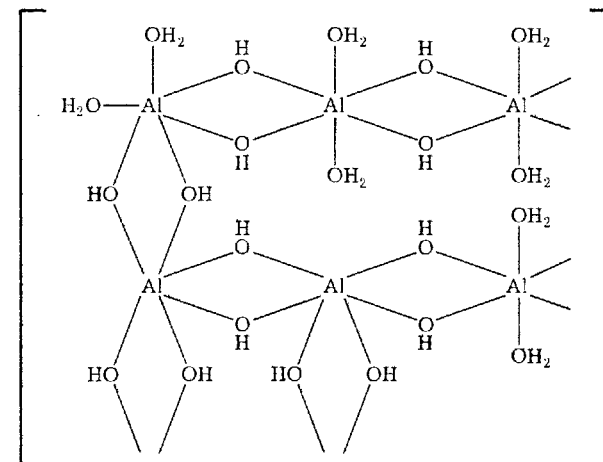
Драглистий осад білого кольору, що утворюється внаслідок взаємодії розчинів солей алюмінію та лугів, має змінний склад, вміщує велику кількість хімічно зв'язаної води, тому його формулу точніше слід писати так: $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$. При висиханні цей осад перетворюється на $AlO(OH)$ або $Al_2O_3 \cdot H_2O$. Осадження гідроксиду алюмінію під час нейтралізації кислого розчину відбувається за $pH = 4,5$, його добуток розчинності становить близько 10^{-33} .

Гідроксид алюмінію є полімером, у якому атоми алюмінію сполучені оловими містками ($\diagup^{OH} \diagdown$) і, крім того, координують молекули води. Координаційне число алюмінію у цій сполуці дорівнює шести (див. схему на с. 185).

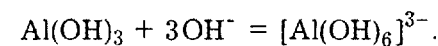
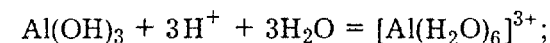
Під час зберігання відбувається «старіння» осаду гідроксиду алюмінію, що зумовлено процесами оксоляції, тобто поступовою заміною олових містків на оксоліві ($\diagup^O \diagdown$). Останні набагато менш реакційноздатні. Крім того, разом з оксоляцією відбувається подовження і сполучення ланцюгів між собою, внаслідок чого розміри частинок збільшуються:



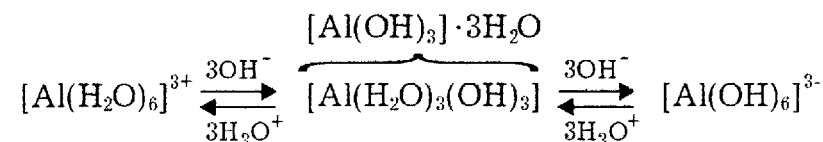
Процес старіння супроводжується зменшенням реакційної здатності гідроксиду, але вона все ж таки залишається істотно вищою порівняно з оксидом Al_2O_3 , який сильно нагрівали упродовж тривалого часу.



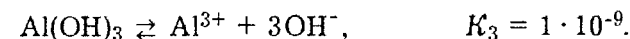
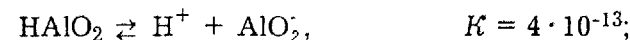
Гідроксид алюмінію — типова амфотерна сполука, реагує з розчинами кислот і лугів:



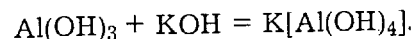
Дисоціацію його розчинної частини можна подати такою схемою:



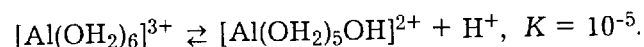
Як і в будь-якого амфоліту, кислотні й основні властивості $Al(OH)_3$ виражені слабко:



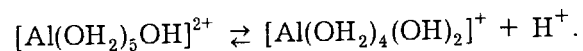
У разі розчинення $\text{Al}(\text{OH})_3$ у лугах спочатку іони OH^- руйнують олові містки, які «зшивають» мономерні $\text{Al}(\text{OH})_3$ у нерозчинну полімерну сполуку, а далі розпочинається процес комплексоутворення:



Під час взаємодії Al , Al_2O_3 або $\text{Al}(\text{OH})_3$ з кислотами утворюються солі, які містять безбарвні іони Al^{3+} . З розчинів вони виділяються у вигляді кристалогідратів, наприклад $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Розчинні солі алюмінію у водних розчинах сильно гідролізують, що приводить до значного зниження рН. У воді іон Al^{3+} безпосередньо оточений шістьма молекулами води, які досить міцно з ним зв'язані. Цей гідратований іон дисоціює за схемою

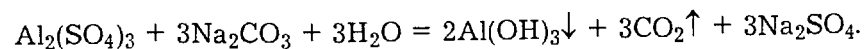


Значення константи рівноваги цього процесу свідчить про те, що гідратований іон Al^{3+} є слабкою кислотою (за силою близькою до оцтової кислоти), тому гідроліз солей алюмінію(III) слід розглядати як процес поступового відщеплення іонів H^+ від координаційних молекул води:



Гідроксокомплекси, які при цьому утворюються, можуть полімеризуватися в різні поліядерні сполуки, наприклад $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$. Ці комплекси залишаються у розчині, тому під час розчинення солей алюмінію осаді не утворюються. Такого самого складу гідроксо-іони входять і до складу кристалічних основних солей. Додавання до розчину акцепторів протонів (OH^- , NH_3 , амінів тощо) приводить до зміщення рівноваги вправо аж до виділення драглистого осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$.

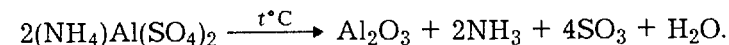
Більшість солей алюмінію, утворених слабкими кислотами повністю гідролізує, що ускладнює реакції обміну між солями алюмінію та солями слабких кислот:



У цій реакції гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ та CO_2 є продуктами повного гідролізу гіпотетичної солі $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, яка повністю гідролізує. Подібним чином взаємодіють солі алюмінію з розчинами сульфідів, сульфитів, силікатів, бури, ацетатів тощо.

Сульфат алюмінію дуже широко застосовується у промисловості, зокрема для водоочищення, у виробництві паперу, для «білого» дублення шкіри, протравлення тканин перед фарбуванням тощо.

Із сульфатами одновалентних металів (крім літію) сульфат алюмінію утворює подвійні солі — *галуни*, які найчастіше кристалізуються у вигляді правильних октаедрів. Загальна формула цих сполук $\text{Me}^I\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, наприклад алюмокалієвий галун $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, алюмоамонійний галун $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Аналогічні за складом сполуки, які належать до галунів, утворюють також інші тривалентні метали (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Rh, Ir). Кристали галунів складаються з іонів $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та SO_4^{2-} . Різні галуни ізоморфні між собою. Вони належать до особливого типу комплексних сполук, стійких лише у твердому стані. У розчині вони повністю дисоціюють, тому їх ще називають *подвійними*, або *змішаними*, *солями*. Всі галуни не гігроскопічні, добре розчиняються у воді і легко з неї кристалізуються. З алюмінієвих найчастіше використовують алюмокалієвий галун $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Термічним розкладом алюмоамонійного галуну добувають чистий Al_2O_3 :

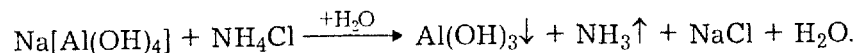


Іншими солями алюмінію, які також широко застосовуються, є нітрат і ацетат. Нітрат алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ використовують для протравлення тканин перед фарбуванням, а також у виробництві сіток розжарювання. У водному розчині нітрат алюмінію дуже сильно гідролізує. Дією розчину нітрату на металічний алюміній одержують основні нітрати (гідроксонітрати). Відомим є основний подвійний нітрат $2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який має шарувату будову і легко втрачає воду над P_2O_5 . Ця гідроксоіль здатна зв'язувати різні аніони, зокрема Cl^- , NO_3^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ та ін.

Ацетат алюмінію $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ застосовують при фарбуванні паперу і тканин. Під час висушування просочених ацетатом алюмінію тканин у теплому вологому приміщенні (повітряне висушування) ацетат алюмінію розкладається, оцтова кислота вивітряється, а гідроксид алюмінію залишається на волокні.

Алюмінати (продукти взаємодії $\text{Al}(\text{OH})_3$ з лугами) добре розчиняються у воді, але оскільки вони утворені дуже слабкою кислотою, сильно гідролізують і тому можуть існувати лише за наявності великого надлишку луку. Склад алюмінатів у розчині може бути різним (наприклад, $[\text{Al}(\text{OH}_2)_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{AlO}(\text{OH})_4]^{3-}$), однак мало які з них кристалізуються у вигляді гідроксоосолей, наприклад $\text{Sr}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$. Набагато частіше відбу-

вається їх дегідратація. Наприклад, кристалічний алюмінат калію має склад $2\text{KAlO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а не $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, якому відповідає $\text{KAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Алюмінати, що є похідними слабких основ, у водних розчинах гідролізують повністю:



Крім метаалюмінатів під час взаємодії $\text{Al}(\text{OH})_3$ з лугами утворюються також *поліалюмінати*. Наприклад, у системі $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, яка є основою глиноземистого цементу, утворюється щонайменше п'ять сполук: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.

До метаалюмінатів належить напівкоштовний природний мінерал *шпінель* $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ ($t_{\text{пл}} = 2115^\circ\text{C}$). Елементарна гратка шпінелі складається з 8 молекул і має формулу $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$. Атоми кисню в ній утворюють щільну упаковку, в якій є 16 октаедричних (займають атоми алюмінію) і 8 тетраедричних пустот (займають атоми магнію). Визначені угруповання $[\text{AlO}_6]$ у кристалі виділити неможливо, тоді як $[\text{MgO}_4]$ — можна, тому кристалографічну формулу шпінелі слід було б зобразити так: $\text{Al}_2[\text{MgO}_4]$. Однак таке трактування будови шпінелі не відповідає характеристикі $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який має переважно основні властивості. В хімії будова кристала не належить до найважливіших властивостей речовини, тому не може бути взятою за основу хімічної систематики.

Крім магнієвої шпінелі відомі також інші мінерали групи шпінелей, які мають загальну формулу $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{III}}\text{O}_4$, де Me^{III} — Al, Fe, Cr, Mn, Co, а Me^{II} — Mg, Fe, іноді Zn, Mn, а ще рідше Ni і Co. Прикладами природних шпінелей є мінерали *гаусманіт* $\text{Mn}(\text{MnO}_2)_2$ і *хроміт* $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

Трапляються також так звані *обернені шпінелі*, наприклад $\text{Mg}(\text{FeO}_2)_2$, у кристалах яких половина атомів Me^{III} містяться в тетраедричних пустотах, а інша половина та атоми Me^{II} — в октаедричних. Іноді трапляються змішані типи. Мінерали групи шпінелей часто умовно розглядають як подвійні оксиди.

Алюмосилікати значно поширені в земній корі, мають величезне мінералогічне і петрографічне значення, їх класифікують за різними критеріями. Природні й штучні алюмосилікати класифікують за типом кристалічної структури, а не за хімічним складом (співвідношенням Al_2O_3 і SiO_2 в емпіричній формулі цих сполук).

Утворення алюмосилікатів у найдавніші часи відбувалося з вбиранням теплоти, тому руйнування їх вивітрюванням є процесом екзотермічним. Так, вивітрювання граніту супроводжується виділенням 502 кДж теплоти на кожен кілограм мінералу. Одним із кінцевих продуктів цього процесу є *каолін* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який є стійким проти дії води, повітря, оксиду вуглецю(IV) та нагрівання. Наприклад, водо він починає втрачати лише за температури близько 500°C .

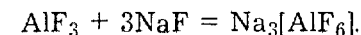
Каолін складається з дуже маленьких часточок, які мають пластинчасту будову. У природі разом з часточками піску, вапняку та оксидами металів (переважно заліза) він утворює *глини*. Технологічно глини поділяють на «жирні» і «пісні» (не жирні). Перші вміщують порівняно багато каоліну (мало домішок) і мають велику пластичність і високу вогнетривкість. «Пісні» глини містять багато домішок і характеризуються більшою легкоплавкістю. Вогнетривкі глини плавляться за температури понад 1650°C , внаслідок повного спікання їх утворюється штучний камінь — *клинкер*.

Глини є основною сировиною керамічної промисловості, яка виготовляє грубу і тонку кераміку. До «грубої» належать цегла, різні вогнетриви (наприклад, *шамот*), кислототриви (*клинкер*), глиняний посуд, кахель, черепиця тощо. До «тонкої» кераміки належать фарфор, фаянс та вироби з них.

Випалені вироби грубої кераміки мають велику твердість, але є пористими, тому в разі потреби їх глазують. *Глазури* — порівняно легкоплавкі подрібнені суміші, які містять каолін, польовий шпат, кварц, борну кислоту та оксиди деяких металів, передусім свинцю та олова. Нанесений на поверхню випаленого предмета шар глазури за температури $1000-1400^\circ\text{C}$ сплавляється і щільною склоподібною масою покриває пори в керамічних виробах.

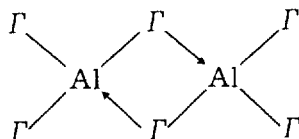
Алюмінати та алюмосилікати використовують як каталізатори та іонообмінники. До іонообмінників належать *пермутити*, які штучно одержують спіканням кварцового піску, соди і каоліну в співвідношенні 1 : 4 : 2. Коли отриманий сплав подрібнюють, то утворюється жовтуватий порошок — натрієва сіль алюмосилікатної кислоти $\text{NaAlSiO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Пермутит не розчиняється у воді, але зданий обмінювати іони натрію на інші катіони.

Сполуки з галогенами. З галогенами алюміній взаємодіє дуже енергійно з утворенням галогенідів AlF_3 . Фторид алюмінію за властивостями більше подібний до оксиду Al_2O_3 , ніж до інших галогенідів. Так, він не розчинний у воді й має високу температуру плавлення (1040°C), що пояснюється наявністю в нього полімерної структури з іонно-ковалентним типом зв'язку. Під час нагрівання AlF_3 реагує зі фторидами лужних металів з утворенням *фторалюмінатів* (подібно до утворення алюмінатів з Al_2O_3):



У гексафторалюмінаті натрію $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ алюміній має координаційне число 6 і перебуває у sp^3d^2 -гібридизованому стані. Він використовує для цього, подібно до сусіднього силіцію у гексафторосилікатах, свої вільні d -електронні орбіталі. Саме тому, аналогічно $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, у вільному стані у вигляді кристалогідратів $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ існує і вільна гексафторалюмінієва кислота.

Решта галогенідів алюмінію добре розчинні не тільки у воді, а й у багатьох органічних розчинниках, мають невисоку температуру плавлення та значну леткість. Все це свідчить про інший характер будови цих сполук. На відміну від полімерного AlF_3 , інші кристалічні тригалогеніди мають молекулярну будову. Оскільки міжмолекулярні сили, що утримують такі молекули у вузлах кристалічної ґратки, невеликі, сполуки мають низькі температури плавлення і високу розчинність. У парі вони існують у вигляді димерів з містковими зв'язками:



У цих димерах координаційне число алюмінію дорівнює 4, причому три з чотирьох ковалентних зв'язків утворені за обмінним механізмом, а один — за донорно-акцепторним (акцептором електронної пари є атом алюмінію, а донором — атом галогену). У неполярних розчинниках, наприклад бензолі, галогеніди алюмінію також існують у вигляді димерів. Утворення димерів Al_2I_6 зумовлено прагненням атомів алюмінію до завершення електронного октету.

Розміщення атомів бромів відносно атома алюмінію в просторовій структурі димеру Al_2Br_6 (рис. 6.13) досить наближено є тетраедричним, причому два такі викривлені тетраедри по ребру сполучаються між собою містковими атомами бромів:

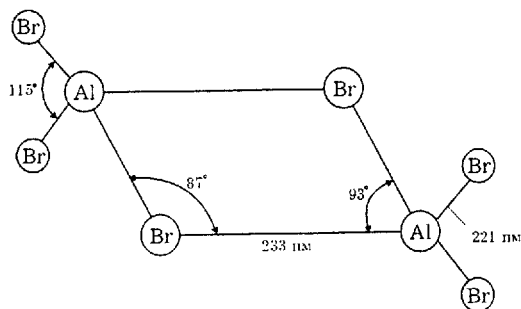
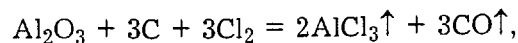


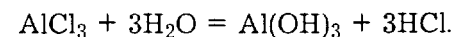
Рис. 6.13. Просторова структура димеру Al_2Br_6

Крім безпосередньої взаємодії елементів $AlCl_3$ добувають також за реакцією



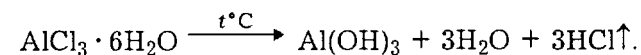
пропускаючи хлор крізь розжарену суміш Al_2O_3 з вугіллям.

Галогеніди алюмінію дуже реакційноздатні сполуки. Вони «димлять» на повітрі внаслідок випаровування, вбирання парою вологи з утворенням твердих кристалогідратів та майже повного гідролізу з водяною парою повітря:



У воді галогеніди алюмінію розчиняються з виділенням великої кількості теплоти. Наприклад, компактний $AlBr_3$ взаємодіє з водою із сильним вибухом (його ΔH_{298}^0 розчинення становить -556 кДж/моль). Із водних розчинів виділяються кристалогідрати $AlF_3 \cdot 6H_2O$, у складі яких тривалентний алюміній перебуває вже у гідратованому стані $[Al(H_2O)_6]F_3$, причому іон Al^{3+} характеризується одним з найвищих значень теплоти гідратації (ΔH_{298}^0 становить $-4\,694,5$ кДж/моль).

Із кристалогідрату одержати безводні сполуки простим нагріванням неможливо, оскільки при цьому відбувається гідроліз:

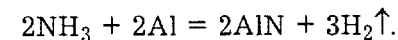


Безводні галогеніди алюмінію утворюють продукти приєднання також з аміаком та багатьма неорганічними (H_2S , SO_2 , SCl_4 , PCl_3) й органічними (хлорангідриди кислот, прості і складні ефіри) сполуками. Усі вони водою миттєво руйнуються. Безводний $AlCl_3$ широко застосовують в органічній хімії, зокрема для алкілювання бензолу, в реакціях конденсації як переносник галогену, як каталізатор у реакціях дегідратування і розщеплення, у процесі крекінгу нафти.

Відомі тетраедричні комплекси типу $Me^1[AlF_4]$. За відсутності води їхня стійкість швидко зменшується в ряду $[AlCl_4]^- \rightarrow [AlBr_4]^- \rightarrow [AlI_4]^-$ внаслідок збільшення розмірів іона галогену. Вода всі ці комплекси швидко руйнує.

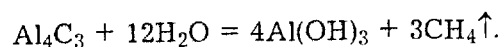
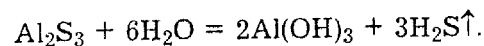
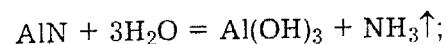
Сполуки з іншими неметалами. Бінарні сполуки з азотом, сіркою та вуглецем алюміній утворює тільки «сухим» способом — внаслідок безпосередньої взаємодії цих елементів при нагріванні або заміщення при нагріванні атомів водню у водневих сполуках.

Так, нітрид алюмінію AlN можна добути безпосереднім синтезом із простих речовин за температури близько $800^\circ C$ або взаємодією аміаку з алюмінієм за слабого нагрівання:



Суміш порошку алюмінію із сіркою після підпалювання бурливо реагує з утворенням сульфідів алюмінію Al_2S_3 , а з вугле-

цем алюміній взаємодіє лише за температури близько 2000 °С з утворенням карбиду алюмінію Al_4C_3 . Кожна з цих сполук є нестійкою щодо води і повністю гідролізує:



Алюміній за своїми хімічними властивостями дуже подібний до берилію (діагональна спорідненість). Так, їхні оксиди і гідроксиди амфотерні, вони утворюють однотипні комплекси, іони Be^{2+} і Al^{3+} сильно гідратуються.

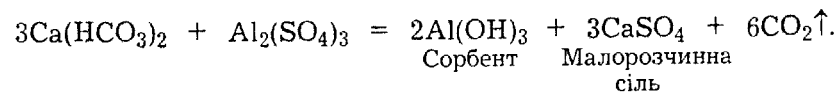
Застосування

У сучасній техніці алюміній, його сплави і сполуки застосовують надзвичайно широко. Серед металів він посідає друге місце після заліза за обсягами використання. Світове виробництво алюмінію сягає багатьох мільйонів тонн.

Металічний алюміній використовують для виробництва широкого асортименту електричного дроту для заміни (в міру можливості) дорогої міді. Його застосовують в алюмінотермії для добування металів і виготовлення фольги для конденсаторів, у харчовій промисловості. Порошок алюмінію є основою алюмінієвої фарби.

Ще ширше використовують легкі (густиною 2,65–2,80 г/см³) міцні сплави алюмінію. Їх застосовують у ракетній техніці, авіа-, авто-, судно-, приладобудуванні, залізничному транспорті, хімічному апаратобудуванні, спорудженні сучасних будов, виробництві посуду, побутових приладів та ін.

Серед сполук алюмінію найширше використовують сульфат алюмінію: для проклеювання паперу, «білого» дублення шкіри, протравлювання тканин перед фарбуванням, очищення води, де він виконує подвійну функцію — зм'якшення її та сорбції шкідливих домішок:



Сульфат алюмінію також застосовують для добування інших сполук алюмінію.

Великі обсяги використання має оксид алюмінію (*глинозем*). Його застосовують для добування алюмінію, $\alpha-Al_2O_3$ у вигляді

корунду використовують як абразив, а $\gamma-Al_2O_3$ — як ефективний сорбент і каталізатор. *Рубіни* широко використовують у лазерній техніці, виробництві годинників, ювелірній справі.

§ 4. Галій, індій, талій

Особливість електронної будови атомів галію, індію і талію впливає на хімічні властивості як вільних елементів, так і їхніх сполук. Електронна конфігурація валентних електронних підрівнів атомів цих елементів в основному стані така: $3d^{10}4s^24p^1$ (Ga), $4d^{10}5s^25p^1$ (In), $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ (Tl). Отже, їхні атоми за будовою валентних підрівнів (ns^2np^1) подібні до атомів бору та алюмінію, але на відміну від них розміщуються у своїх періодах після декад d-елементів, а талій, крім того, ще і після чотирнадцяти f-елементів. Під час формування глибших $(n-1)d$ - та $(n-2)f$ -підрівнів відбувається стиснення атомів, тому Ga, In і Tl зазнають наслідків цього ефекту передусім у зміні їхніх атомних радіусів і пов'язаних з цим властивостей. Так, атом галію, що містить на 32 електрони більше, ніж атом алюмінію, має менші розміри. При переході від індію до талію атомний радіус зростає дещо менше порівняно, наприклад, із його зростанням у сусідніх групах s-елементів. За здатністю набувати у водних розчинах тривалентного стану ці елементи значно поступаються алюмінію і поводять себе як менш активні елементи.

У ряду Ga — In — Tl знижується стійкість вищого ступеня окиснення +3 і підвищується стійкість ступеня окиснення +1. При цьому для галію найхарактернішими є сполуки зі ступенем окиснення +3, для індію цей ступінь окиснення є стійкішим, ніж +1, а для талію стійкість обох цих ступенів окиснення приблизно однакова.

Такий характер зменшення стійкості вищого ступеня окиснення має складну природу і простежується не тільки для р-елементів ІІІ групи, а й для р-елементів наступних груп. Насамперед це пояснюється тим, що вищому ступеню окиснення відповідає збуджений стан атомів, який виникає при розпаровуванні ns^2 -електронів. Для р-елементів ІІІ періоду це перехід $ns^2np^1 \rightarrow ns^1np^2$. У разі зростання головного квантового числа n збільшується енергетична відстань між підрівнями й, отже, для збудження атомів потрібні більші енергетичні витрати.

Енергія, що витрачається для переведення атомів у збуджений стан, має компенсуватися за рахунок енергії, яка виділяється внаслідок утворення додаткових хімічних зв'язків, та енергії кристалічної ґратки. Проте у талію (і частково в індію) внаслідок зростання числа електронів на внутрішніх енергетичних рівнях посилюється відштовхування між ними й електронами

хімічних зв'язків. Такі зв'язки послаблюються і не забезпечують потрібного енергетичного виграшу для переходу атомів у збуджений стан. Врешті-решт це призводить до того, що $6s^2$ -електронна пара набуває особливого характеру, який було названо ефектом *інертної електронної пари*.

Поширення в природі

Галій, індій і талій не можна вважати найменш поширеними елементами (див. табл. 6.1), однак, враховуючи, що всі вони є надзвичайно розсіяними у природі, їх відносять до рідкісних елементів.

Галій взагалі практично не утворює власних мінералів. Найбагатшим на галій є мінерал *галіт* CuGaS_2 (Південно-Західна Африка), який містить близько 34 % галію. Невеликі домішки галію містять мінерал *германіт* $\text{Cu}_8(\text{Zn,Fe,Ga})_2(\text{As,Ge})\text{S}_{11}$ (до 0,6 %) та сульфідні цинкові руди (до $2 \cdot 10^{-3}$ %). Галій міститься також майже в усіх алюмінієвих мінералах. Так, 1 т бокситів вміщує до 200 г галію. Під час очищення бокситів від оксидів заліза галій концентрується у лужних розчинах (до 15 г/л). У незначних кількостях він міститься в золі деяких видів кам'яного вугілля.

Для індію і талію відомі власні мінерали, наприклад *рокезит* CuInS_2 , *індіт* FeIn_2S_4 , *лорандит* TlAsS_2 , *крукезит* $\text{Tl}(\text{AsSb})_3\text{S}_5$ та інші, але промислового значення вони не мають.

Індій і талій трапляються як домішки у сульфідних мінералах цинку, свинцю та деяких інших металів. Під час комплексної переробки таких руд добувають також і ці метали.

Історична довідка

Усі три елементи — галій, індій і талій — було відкрито методом спектроскопії.

У 1875 р. французький хімік П. Е. Лекок де Буабодран (1838–1912) відкрив у піренейській цинковій обманці новий елемент (за двома характерними лініями у фіолетовій ділянці спектра), і назвав його на честь Франції *галієм*. Існування цього елемента під назвою *екаалюміній* передбачив Д. І. Менделєєв у 1870 р. Згодом на засіданні Російського фізико-хімічного товариства Д. І. Менделєєв зробив повідомлення (1875 р.) про це відкриття, в якому зазначив, що густина галію має дорівнювати $5,9 \text{ г/см}^3$, а не $4,7 \text{ г/см}^3$, як визначив П. Е. Лекок де Буабодран. Останній електролізом гідроксиду галію у водному розчині гідроксиду калію виділив галій у чистому вигляді і визначив його густину, яка збіглася з передбаченою Д. І. Менделєєвим. Таким чином, відкриття галію сприяло утвердженню періодичного закону.

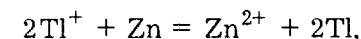
У 1863 р. німецький фізик і мінералог Ф. Райх (1799–1882) та його асистент І. Т. Ріхтер (1824–1898) досліджували спектральним методом хлорид цинку, одержаний із фрейберзької цинкової обманки, і відкрили в ньому новий елемент, який назвали *індієм* за специфічними лініями його спектра кольору індиго.

Талій відкрив у 1861 р. англійський фізик і хімік У. Крукс (1832–1919). Назва його зумовлена наявністю у спектрі зелених ліній і походить від грецького слова *θαλλος*, що означає молода зелена гілка.

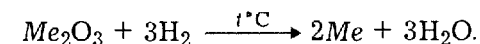
Прості речовини

Добування. Щорічний видобуток галію, індію і талію у світі становить декілька десятків тонн.

Добування цих металів у чистому вигляді — складний і багатостадійний процес. Низкою послідовних операцій їх концентрують у розчинах, а потім виділяють електролізом водного лужного розчину (галій, індій), гідрометалургійним способом, наприклад:



або відновленням оксидів металів воднем (індій, талій):



Одержані метали додатково очищають методом зонної плавки, витягуванням кристалів із розплаву або методом амальгам-

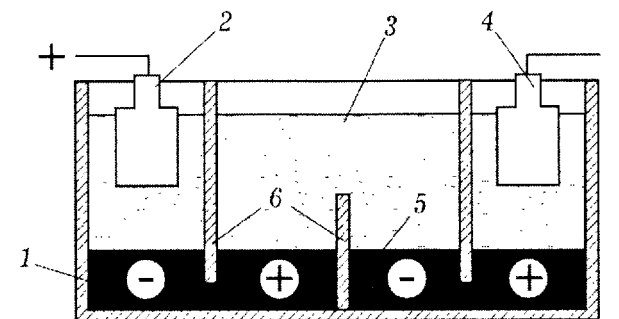


Рис. 6.14. Схема електролізера для очищення індію: 1 – корпус із оргскла; 2 – анод із забрудненого індію; 3 – розчин InCl_3 ; 4 – катод із титану, на якому осідає очищений індій; 5 – амальгама індію; 6 – перегородки з оргскла

ної металургії. Останній метод застосовують для очищення індію, він дає змогу одержати індій зі ступенем чистоти до 99,99999 %. Для цього використовують електролізери з кількома біполярними амальгамними електродами, які розміщують в окремих секціях (рис. 6.14). Переходячи із секції в секцію, індій то розчиняється в ртуті, то знову переходить у водний розчин у вигляді In^{3+} , поступово звільнюючись від домішок. Наприкінці електролізу проводять вакуумну відгонку невеликих домішок ртуті з очищеного металу.

Фізичні властивості. Деякі властивості металів галію, індію і талію наведено в табл. 6.2.

Таблиця 6.2. Фізичні властивості елементів підгрупи галію

Показник	Ga	In	Tl
Колір	Сріблясто-білий	Сріблясто-білий	Сріблясто-білий із сіруватим відтінком
Густина, г/см ³	5,097 (20 °С) 6,095 (29,8 °С)	7,31	11,85
Температура плавлення, °С	29,78	156,78	303,6
Температура кипіння, °С	2403	2024	1457
Твердість (за шкалою Мооса)	1,2–1,5	1,1–1,2	1,5
Електронегативність	1,6	1,7	1,8
Електропровідність (Hg = 1)	1,87	11,2	5,3
E^0 , В ($\text{Me}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Me}$)	-0,52	-0,34	0,71

З наведених у табл. 6.2 даних видно, що галій, індій і талій — це легкоплавкі метали. Особливо низька температура плавлення галію, який за цією характеристикою є одним з найбільш легкоплавких металів, поступаючись лише ртуті та цезію. Така його поведінка стає зрозумілою, коли розглянути будову простої речовини. Якщо майже всі метали у стані простих речовин складаються з атомів, які здебільшого утворюють металічні кристалічні ґратки, то галій у цьому плані є абсолютно унікальним металом. У кристалічному стані він утворює рідкісну для металів ромбічну (псевдотетрагональну) ґратку, у вузлах якої розміщені не атоми, а двохатомні молекули Ga_2 з довжиною зв'язків $\text{Ga}-\text{Ga}$ 248 пм. Це є особливим випадком співіснування молекулярних і металічних структур, а також міжмолекулярних та металічних зв'язків. Молекули Ga_2 зберігаються також у рідкому стані цього металу, густина якого (6,095 г/см³) більша, ніж твердого (5,907 г/см³), тобто спостерігається аналогія з водою і бісмутом. Під час кристалізації галій розширюється, збільшуючи свій об'єм на 3,2 %. У разі підвищення тиску температу-

ра кристалізації зменшується, а за дуже високих тисків утворюються інші алотропні модифікації галію — Ga-II і Ga-III.

Між молекулами галію Ga_2 у кристалі виникають лише слабкі сили міжмолекулярної взаємодії, його легкоплавкість зумовлена саме легкістю руйнування цих зв'язків.

Молекулярною будовою кристалів галію пояснюють і нижчу електропровідність твердого галію порівняно з рідким, оскільки валентні електрони використовуються для утворення зв'язків у молекулах, а не для формування валентної зони кристала.

Ще одна особливість галію пов'язана з величезною здатністю його розплавів до переохолодження, коли рідкий стан вдається зберігати аж до -40 °С, що на 70 °С нижче від температури його плавлення. Багаторазову швидку кристалізацію з переохолодженого рідкого стану галію використовують для його очищення.

Галій, індій і талій — дуже м'які метали (найтвердіший із них галій має твердість, близьку до твердості олова). Індій і талій легко ріжуться ножом. Талій за механічними властивостями подібний до свинцю — має високу пластичність і малу міцність.

На повітрі галій та індій зберігають блиск, а талій на свіжому розрізі швидко тьмяніє (подібно до свинцю), вкриваючись плівкою оксидів. Завдяки високій температурі кипіння і достатній рівномірності розширення під час нагрівання, рідкий галій використовують для виготовлення термометрів для вимірювання високих температур. Такими термометрами нині вимірюють температури до 1200 °С.

Рідкий галій легко змочує більшість твердих поверхонь, зокрема скло. Він відбиває близько 88 % світла, що падає на нього, це зумовлює його використання для виробництва дзеркал.

Талій існує в трьох кристалічних модифікаціях. Найстійкішою за звичайних умов є α -модифікація талію, яка утворює гексагональну щільну кристалічну ґратку. За температури 235 °С, α -модифікація перетворюється на β -модифікацію з об'ємноцентрованою кристалічною ґраткою. За високих температури і тиску виникає γ -модифікація талію.

Елементи галій, індій і талій мають по два природних нукліди: ^{69}Ga (60,5 %) і ^{71}Ga (39,5 %); ^{113}In (4,33 %) і ^{115}In (95,67 %); ^{203}Tl (29,5 %) і ^{205}Tl (70,5 %). Одержано також багато штучних нуклідів, які є радіоактивними.

Сполуки галію, індію й особливо талію дуже отруйні.

Хімічні властивості. За хімічною поведінкою галій близький до алюмінію, а щодо талію простежується багато відмінностей.

Ці метали характеризуються середньою хімічною активністю, меншою, ніж алюміній. Галій часто виявляє підвищену актив-

ність у рідкому стані, в який він дуже легко переходить під час перебігу реакцій.

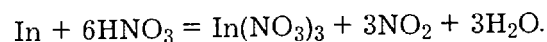
З металами галій, індій і талій утворюють різні сплави, серед яких є такі, що мають дуже низькі температури плавлення, наприклад сплав 24 % In і 76 % Ga ($t_{\text{пл}} = 16 \text{ }^\circ\text{C}$); сплав 82 % Ga, 12 % Sn і 6 % Zn ($t_{\text{пл}} = 17 \text{ }^\circ\text{C}$); у медичній практиці при складних переломах кісток замість гіпсу застосовують сплав 18,1 % In, 40 % Bi, 22,1 % Pb, 10,6 % Sn, 8,2 % Cd ($t_{\text{пл}} = 47 \text{ }^\circ\text{C}$); сплав талію з оловом і свинцем (70 % Pb, 20 % Sn і 10 % Tl) є кислотостійким і добре витримує дію суміші сірчаної, соляної та азотної кислот.

Рідкий галій поводить себе агресивно відносно багатьох металів, розчиняючи їх. Сплави галію мають низьку міцність і тому конструкційно непридатні.

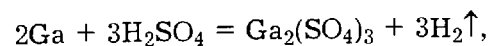
Галій та компактний індій відносно води стійкі, а талій за наявності повітря поступово нею руйнується. Азотна кислота на галій, як і на алюміній, за звичайних умов майже не діє внаслідок утворення на його поверхні пасивуючої оксидної плівки, а талій в азотній кислоті енергійно розчиняється. У зв'язку з дуже високим значенням стандартного електродного потенціалу для утворення іонів Tl^{3+} (див. табл. 6.2) внаслідок такої взаємодії утворюється нітрат одновалентного талію:



Галій та індій краще реагують з азотною кислотою при нагріванні, перетворюючись на солі тривалентних елементів:

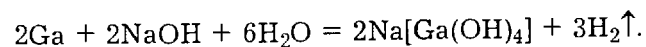


Сірчана і соляна кислоти легко розчиняють галій та індій, наприклад:



а талій реагує з ними значно повільніше внаслідок утворення на його поверхні малорозчинних солей Tl_2SO_4 або TlCl , які пасивують поверхню.

У розчинах сильних лугів галій (як і алюміній) легко розчиняється:



Індій взаємодіє з ними повільно, а талій — взагалі не взаємодіє. Галій розчиняється також у NH_4OH .

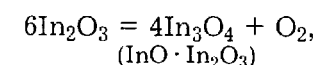
Отже, в усіх розглянутих реакціях галій та індій перетворюються на тривалентні, а талій — на одновалентний.

Під час нагрівання усі три метали бурхливо взаємодіють з киснем. Галій та індій перетворюються відповідно на білий Ga_2O_3 і жовтий In_2O_3 , а талій — на чорно-коричневу суміш оксидів Tl_2O і Tl_2O_3 , в якій вміст Tl_2O_3 тим більший, чим нижча температура взаємодії. Це можна зрозуміти, враховуючи значення ΔG_{298}^0 і ΔS^0 реакцій

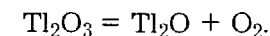


Обидві реакції відбуваються з поглинанням газу, тому для них $\Delta S^0 < 0$, причому зміна ентропії у першій реакції значно більша, ніж у другій. З огляду на це, оскільки в разі підвищення температури (враховуючи, що $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) величина ΔG^0 першої реакції зменшуватиметься більшою мірою, ступінь перетворення за цією реакцією стане меншим. Повне перетворення талію на оксид Tl_2O_3 відбувається лише під дією озону.

Зменшення стійкості вищого ступеня окиснення для ряду сполук Me_2O_3 цих елементів можна простежити за відношенням їхніх оксидів до нагрівання: Ga_2O_3 за температури $1795 \text{ }^\circ\text{C}$ плавиться без розкладу; In_2O_3 починає розкладатися за температурі понад $850 \text{ }^\circ\text{C}$:



а Tl_2O_3 втрачає кисень вже за температури $90 \text{ }^\circ\text{C}$:



Хімічну поведінку галію, індію і талію ілюструють наведені нижче таблиці:

Галій	Кімнатна температура	з хлором, бромом $\rightarrow \text{Ga}_2\text{Cl}_6, \text{Ga}_2\text{Br}_6$ з розбавленими розчинами мінеральних кислот \rightarrow солі, наприклад $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ з концентрованими лугами \rightarrow гідроксогалати
	Нагрівання	з киснем $\rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3$ з водою $\rightarrow \text{Ga}_2\text{O}_3$ з йодом $\rightarrow \text{Ga}_2\text{I}_6$ із сіркою або сірководнем $\rightarrow \text{Ga}_2\text{S}_3$ з газоподібним аміаком $\rightarrow \text{GaN}$ у разі неповного згоряння у фторі або хлорі $\rightarrow \text{GaF}_3, \text{GaCl}_2$

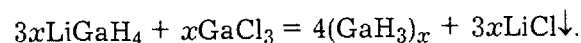
Індій	Кімнатна температура	з водою за наявності повітря $\rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$
	Нагрівання	з мінеральними кислотами \rightarrow солі, наприклад InCl_3
		з концентрованими лугами \rightarrow гідроксоіндати
		з киснем $\rightarrow \text{In}_2\text{O}_3$
		з галогенами $\rightarrow \text{In}_2\text{F}_6$ (F - Cl, Br, I)
		сплавляння із сіркою $\rightarrow \text{In}_2\text{S}_3, \text{InS}, \text{In}_2\text{S}$
із фосфором $\rightarrow \text{InP}$		
		з газоподібним аміаком $\rightarrow \text{InN}$

Талій	Кімнатна температура	у вологому повітрі $\rightarrow \text{TlOH}$
		з водою $\rightarrow \text{TlOH}$
		з розбавленим розчином $\text{HCl} \rightarrow \text{TlCl}$
		з розбавленим розчином $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Tl}_2\text{SO}_4$
	з розбавленим розчином $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{TlNO}_3$	
	Нагрівання	з киснем $\rightarrow \text{Tl}_2\text{O}$ або Tl_2O_3
з галогенами $\rightarrow \text{TlF}$ (F - Cl, Br, I)		
		із сіркою, селеном $\rightarrow \text{Tl}_2\text{S}, \text{Tl}_2\text{Se}$

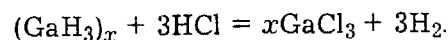
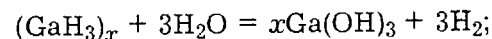
Сполуки

Сполуки з воднем. З воднем галій, індій і талій безпосередньо не взаємодіють, але непрямим шляхом за низьких температур можна отримати їхні гідриди.

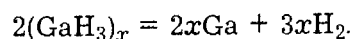
Гідриди $(\text{MeH}_3)_x$ досить нестійкі, легко відщеплюють водень і тому є сильними відновниками. Так, $(\text{GaH}_3)_x$ синтезують за реакцією



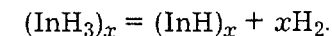
Цей гідрид — речовина білого кольору, яка вступає в реакції з водою і соляною кислотою:



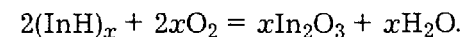
За слабого нагрівання $(\text{GaH}_3)_x$ розкладається:



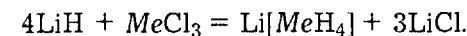
Гідриди $(\text{InH}_3)_x$ і $(\text{TlH}_3)_x$ менш стійкі порівняно з $(\text{GaH}_3)_x$. Так, $(\text{InH}_3)_x$ вже за кімнатної температури розкладається з утворенням нижчих гідридів:



Коричневий гідрид $(\text{TlH})_x$ досить стійкий за кімнатної температури, але лише за умови відсутності вологи, а $(\text{InH})_x$ легко окиснюється киснем повітря:



Подібно до бору та алюмінію елементи підгрупи галію утворюють складні гідриди:

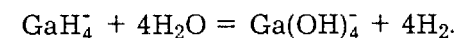


У ряду сполук GaH_4^- — InH_4^- — TlH_4^- стійкість різко зменшується. Так, $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ повільно розкладається за температури 25 °С:

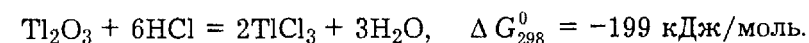
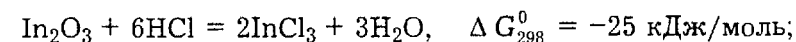
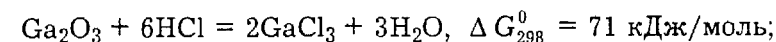


тоді як $\text{Li}[\text{InH}_4]$ руйнується вже за температури 0 °С.

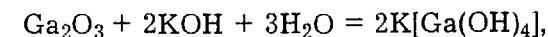
Іон BH_4^- досить стійкий відносно води, а сполуки, що містять іони AlH_4^- і GaH_4^- , енергійно (часто з вибухом) реагують з нею:



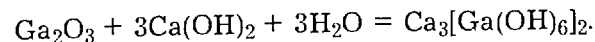
Сполуки галію(III), індію(III), талію(III). У ряду оксидів Ga_2O_3 — In_2O_3 — Tl_2O_3 основні властивості посилюються, тому їх розчинення в кислотах полегшується, про що свідчить зміна значень енергії Гіббса ΔG_{298}^0 :



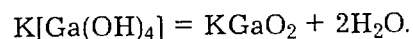
Взаємодія з лугами в цьому ряду послаблюється: Ga_2O_3 розчиняється дуже добре, Tl_2O_3 практично не розчиняється. Під дією лугів (KOH і NaOH) на Ga_2O_3 утворюються *тетрагідроксогалати*:



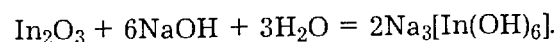
а під час взаємодії Ga_2O_3 з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чи $\text{Sr}(\text{OH})_2$ — *гексагідроксогалати*:



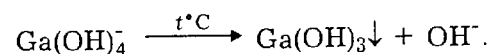
Під час нагрівання галати легко відщеплюють воду і перетворюються на *метагалати*:



За звичайних умов оксид In_2O_3 в лугах не розчиняється, але під час його кип'ятіння з концентрованим розчином лугу, взятим з надлишком, відбувається реакція утворення *індатів*:

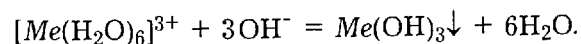


Під дією води галати та індати практично повністю гідролізують, наприклад:

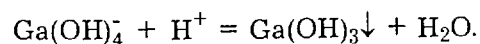


Отже, у ряду оксидів Ga_2O_3 — In_2O_3 — Tl_2O_3 спостерігається посилення основних властивостей і послаблення кислотних при збільшенні іонних радіусів елементів: Ga_2O_3 (подібно до Al_2O_3) є типово амфотерним оксидом, In_2O_3 також амфотерний, але його кислотний характер виражений слабкіше, ніж основний, Tl_2O_3 має основні властивості.

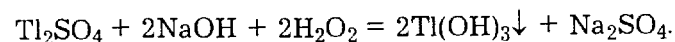
Відповідні оксидам елементів(III) гідроксиди можна добути лише непрямим шляхом — дією розчинів лугів на розчинні солі. Гідроксиди галію, індію і талію $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — не розчинні у воді драглисті осадки невизначеного складу, вони осаджуються в разі додавання до розчинів солей цих елементів водного розчину NH_4OH або лугу:



Гідроксиди галію та індію одержують також під час нейтралізації галатів або індатів кислотами, наприклад:



$\text{Tl}(\text{OH})_3$ добувають за реакцією



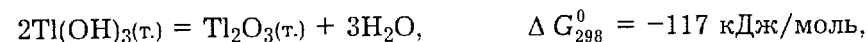
Взаємодія $\text{Tl}(\text{OH})_3$ з кислотами може ускладнюватись окисно-відновними процесами, оскільки іон Tl^{3+} є досить сильним окисником ($E^0 = 1,252$ В). Він легко окиснює іони SO_3^{2-} , S^{2-} , I^- та багато інших.

Деякі властивості гідроксидів $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ наведено нижче:

Гідроксид	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$\text{In}(\text{OH})_3$	$\text{Tl}(\text{OH})_3$
Колір	Білий	Білий	Бурий
pH початку осадження	3,0	3,5	2,3
Розчинність у кислотах	Розчиняється	Розчиняється	Розчиняється
Розчинність у лугах	Розчиняється	Розчиняється тільки в концентрованих (>20%)	Не розчиняється

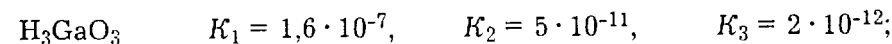
У ряду $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — $\text{In}(\text{OH})_3$ — $\text{Tl}(\text{OH})_3$ відповідно до збільшення радіуса іона Me^{3+} посилюються основні і послаблюються кислотні властивості гідроксидів, тому $\text{Tl}(\text{OH})_3$ виявляє практично лише основні властивості.

У цьому самому напрямку зменшується і стійкість цих гідроксидів. Для реакції



що вказує на її самочинний перебіг уже за звичайних умов. І справді, $\text{Tl}(\text{OH})_3$ починає перетворюватись на Tl_2O_3 відразу ж після виділення.

Як і відповідні оксиди, гідроксиди $\text{Ga}(\text{OH})_3$ та $\text{In}(\text{OH})_3$ мають амфотерний характер. При цьому для $\text{Ga}(\text{OH})_3$ основна і кислотна функції виражені слабо, але константи основної і кислотної дисоціації їх дуже близькі:

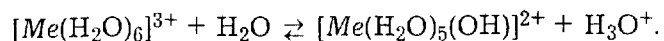


У гідроксиду алюмінію перша константа дисоціації за кислотним типом становить $K_1 = 2 \cdot 10^{-11}$, тобто кислотні властивості H_3AlO_3 виражені значно менше, ніж H_3GaO_3 . Крім того, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ на відміну від $\text{Al}(\text{OH})_3$ розчиняється в аміаку.

Отже, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ є прикладом електроліту з близькою до ідеальної амфотерністю. В $\text{In}(\text{OH})_3$ основні властивості виражені значно сильніше, ніж кислотні, хоча загалом це — слабкий електроліт. Внаслідок того, що кислотні властивості $\text{In}(\text{OH})_3$ ви-

ражені слабкіше порівняно з $\text{Ga}(\text{OH})_3$, розчини індатів легше гідролізують, ніж розчини галатів.

Гідроксиди галію(III), індію(III) і талію(III) добре розчиняються в багатьох кислотах з утворенням солей. Більшість цих солей добре розчинні у воді. Іони $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ та $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ безбарвні, а $[\text{Tl}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ має світло-жовтий колір. Усі розчинні солі $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ у розчинах сильно гідролізують. Перша стадія гідролізу солей відбувається за рівнянням

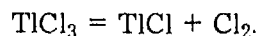


Константи цього процесу відповідно становлять: $K_{\text{Ga}^{3+}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{In}^{3+}} = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_{\text{Tl}^{3+}} = 7 \cdot 10^{-2}$, тобто в ряду солей галію(III), індію(III) і талію(III) найлегше піддаються гідролізу солі талію(III).

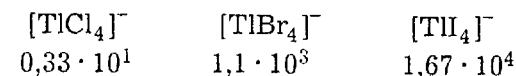
Сульфати цих металів зі ступенем окиснення +3 виділяються з розчинів у вигляді кристалогідратів. Сульфат галію(III) подібно до сульфату алюмінію утворює сполуку $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Під час нагрівання він втрачає воду, а безводна сіль за температури 700°C розкладається з утворенням оксиду Ga_2O_3 . З розчинів за умови надлишку сірчаної кислоти сульфати індію і талію виділяються у вигляді комплексних кислот $\text{H}[\text{Me}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3,5$ для індію і $n = 4$ для талію). Із сульфатами лужних металів сульфат галію утворює галун $\text{MeGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, у подібних подвійних сульфатах індію число молекул кристалізаційної води залежить від природи одновалентного металу. Талій(III) сполук типу галунів взагалі не утворює.

Дуже цікавою та незвичною для нітратів металів є поведінка безводного $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ в разі нагрівання. Ця сіль сублімує без розкладу. Цей приклад свідчить про те, що в хімії трапляється досить багато винятків із, здавалося б, безумовних правил, адже переважна більшість нітратів під час нагрівання розкладається. Саме тому дослідження в хімії потребують дуже великої уваги в кожному окремому випадку.

Сполуки з галогенами. Зі фтором, хлором і бромом елементи підгрупи галію взаємодіють безпосередньо за звичайних умов, а з йодом — при нагріванні. Внаслідок перебігу таких реакцій утворюються галогеніди MeG_3 . Хлорид GaCl_3 подібно до AlCl_3 димить у вологому повітрі. За характером галогеніди галію більше нагадують сполуки неметалів, а індію та талію — типові солі. Стійкість галогенідів талію в ряду TlCl_3 — TlBr_3 — TlI_3 зменшується. При цьому навіть TlCl_3 починає розкладатися уже за температури 40°C :



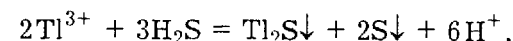
Подібно до галогенідів алюмінію для всіх галогенідів елементів підгрупи галію характерні реакції приєднання. Наприклад, з галогенідами одновалентних металів вони легко утворюють комплексні іони $[\text{MeG}_6]^{3-}$ і $[\text{MeG}_4]^-$. Цікаво, що комплексотворення збільшує стійкість комплексів типу $\text{Me}[\text{TlG}_4]$ у напрямку від хлору до йоду, тобто протилежному до того, що спостерігається для тригалогенідів талію. Це підтверджується зміною значень перших констант стійкості галогенідних комплексів:



Сполуки з іншими неметалами. Елементи підгрупи галію утворюють різноманітні бінарні сполуки з іншими неметалами. Властивості цих сполук мають багато особливостей. Так, сульфід галію Ga_2S_3 (як і алюмінію) можна добути лише сухим способом (безпосередньою взаємодією елементів), оскільки він легко гідролізується навіть вологою повітря. Причому на відміну від Al_2S_3 під час сплавлення із сульфідами лужних металів він утворює *тіогалати* MeGaS_2 . Подібні реакції характерні для сполук сірки з неметалами.

Сульфід індію In_2S_3 на відміну від Ga_2S_3 не розкладається не лише водою, а й розбавленими розчинами кислот. Його добувають пропусканням H_2S крізь слабкокислі розчини солей індію(III), з яких він виділяється у вигляді жовтого осаду. Він легко розчиняється в розбавленому розчині HNO_3 , не руйнується навіть під час кип'ятіння з розбавленими розчинами кислот, а лише переходить у червону не розчинну у кислотах форму. Сульфід індію In_2S_3 , як і Ga_2S_3 , із сульфідами лужних металів утворює *тіоіндати* MeInS_2 , наприклад білий $\text{NaInS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, червоний KInS_2 . Телурид галію, селенід і телурид індію мають напівпровідникові властивості.

У розчині одержати сульфід талію(III) неможливо, оскільки сполуки талію(III) легко окиснюють сульфід-іони:



але сухим способом з елементів можна добути Tl_2S_3 , який не розчиняється ні у воді, ні в розбавлених розчинах кислот.

Фотоелемент з оксосульфідом талію має величезну чутливість до невидимих інфрачервоних променів, джерелом яких є будь-яке нагріте тіло. Цю властивість використовують у приладах нічного бачення.

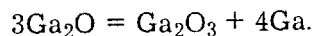
Нітриди галію GaN та індію InN мають велику твердість, на відміну від AlN вони дуже стійкі проти дії кислот, але розкла-

даються гарячими лугами. Нітрид індію InN є добрим провідником електричного струму, а нітрид галію GaN — напівпровідник.

Особливо велике практичне значення мають арсенід галію GaAs та стибід індію InSb, які добувають сплавленням відповідних простих речовин. Кристалічна структура цих сполук подібна до структури силіцію і германію, тому вони також мають напівпровідникові властивості — так звані *алмазоподібні напівпровідники*. Арсенід галію GaAs за багатьма властивостями подібний до германію, оскільки є ізоелектронним з ним, наприклад стандартна ентропія S^0 GaAs приблизно дорівнює подвоєній стандартній ентропії S^0 германію.

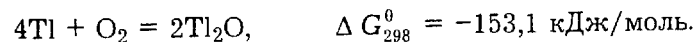
Сполуки галію(I), індію(I), талію(I). Оскільки електронна конфігурація зовнішніх електронних підрівнів атомів елементів підгрупи галію в основному стані має вигляд ns^2np^1 , можливе існування сполук зі ступенем окиснення +1.

Стійкість ступеня окиснення +1 в ряду Ga — In — Tl збільшується. Так, якщо сполуки Tl(I) у водних розчинах стійкіші, ніж сполуки Tl(III), то сполуки Ga(I) і In(I) у водних розчинах нестійкі і легко диспропорціують, наприклад:



Ступінь окиснення +1 найхарактерніший для талію. Сполуки з цим ступенем окиснення легко утворюються як під час розчинення талію у кислотах, так і внаслідок відновлення чи розкладу сполук талію(III).

Оксид талію(I) утворюється з елементів за високої температури:



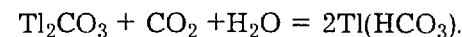
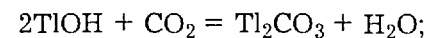
Вище зазначалося, що за звичайної температури внаслідок перебігу цієї реакції утворюється також оксид талію(III) Tl_2O_3 . Оксид Tl_2O — чорний гігроскопічний порошок, який навіть у вологому повітрі або в разі розчинення у воді перетворюється на TlOH:



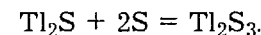
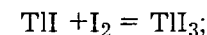
Гідроксид талію(I) TlOH — жовта кристалічна речовина, яка дуже добре розчиняється у воді (25,55 %) і є сильною основою ($K = 0,33$). Тому похідні TlOH і слабких кислот внаслідок гідролізу зумовлюють лужну реакцію розчину. З кислотами оксид Tl_2O і гідроксид TlOH легко утворюють численні солі, більшість з яких, як і сам катіон Tl^+ , — безбарвні.

Іонний радіус Tl^+ дорівнює 136 пм, він близький до розмірів катіонів лужних металів: K^+ — 133 пм, Rb^+ — 148 пм і Ag^+ — 126 пм, тому хімічні властивості сполук одновалентного талію нагадують одночасно властивості сполук лужних металів і срібла, а також ртуті й свинцю, розміщених поряд з ним (шостий період).

Гідроксид талію TlOH, як і гідроксиди лужних металів, має сильно лужні властивості: роз'їдає скло, осаджує гідроксиди важких металів, вбирає CO_2 з повітря:

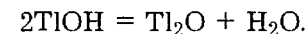


Більшість солей талію(I) добре розчинні у воді (TlNO_3 , Tl_2CO_3 , $\text{Tl}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) і за своїми властивостями нагадують солі лужних металів. Талій(I) як одновалентний метал входить до складу галуни $\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, утворює полісульфіди Tl_2S_n та поліїодиди TlI_n , наприклад:



Талій(I) зі спиртами утворює алкоголяти ROtI , дає малорозчинні солі $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Tl}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ такого самого типу як калій. Сполуки Tl(I) і лужних металів часто ізоморфні.

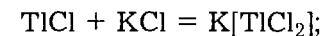
Гідроксид TlOH легко відщеплює воду під час нагрівання:

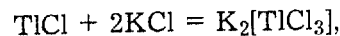


Цим він подібний до сполук срібла, оскільки AgOH нестійкий і розщеплюється вже під час добування. Крім того, галогеніди талію(I) малорозчинні і світлочутливі, а фторид добре розчиняється. До дуже малорозчинних сполук талію(I) належать Tl_2S , Tl_2CrO_4 .

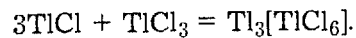
Подібність похідних Tl(I) до похідних лужних металів і срібла(I) дала підставу відомому російському хіміку академіку В. І. Спіцину (1902–1988) назвати талій «качконосом» серед хімічних елементів.

Галогеніди талію(I) TlI під час взаємодії у водних розчинах з надлишком галогенідів лужних металів утворюють комплексні сполуки, де іон Tl^+ входить до складу внутрішньої сфери комплексу і є комплексоутворювачем, наприклад:

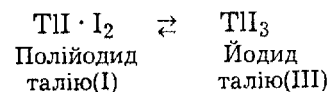




у той час як під час взаємодії з галогенідами всіх інших металів і талію(III) іон Tl^+ входить у зовнішню сферу, наприклад:



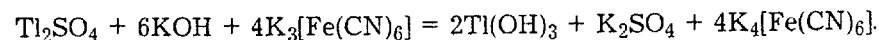
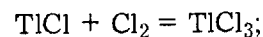
Для талію відомо багато сполук, до складу яких одночасно входять іони Tl(I) і Tl(III) . Найпростішим прикладом є TlI_3 , для якого в розчині встановлюється рівновага між двома ізомерними формами:



Під час обробки органічними розчинниками TlI_3 легко втрачає два атоми йоду і перетворюється на TlI . Навпаки, під дією йоду на TlI можна одержати TlI_3 . Внаслідок взаємодії TlI_3 з йодидами лужних металів утворюється комплекс $\text{Me}[\text{TlI}_4]$, для якого експериментально доведеним є тривалентний стан талію. Іншими прикладами є комплекси типів $\text{Tl}[\text{TlI}_4]$, $\text{Tl}_3[\text{TlI}_6]$ ($\text{I} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Tl}_5[\text{TlI}_8]$, $\text{Tl}_3[\text{Tl}(\text{NO}_3)_6]$ тощо.

Для Tl(I) реакції комплексоутворення малохарактерні. Наприклад, галогеніди TlI розчиняються в розчині аміаку. Водночас Tl(III) за здатністю до комплексоутворення випереджає низку тривалентних катіонів: $\text{Tl}^{3+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+}$.

Відновні властивості для сполук Tl(I) не дуже характерні. Талій(I) окиснюється до Tl(III) сильними окисниками (киснем, озоном, H_2O_2 , хлорною і бромною водою, пероксодисірчаною кислотою $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та її солями, KMnO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у лужному середовищі), наприклад:



Значення стандартного електродного потенціалу переходу $\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{3+}$ значною мірою залежить від характеру створеного середовища — величини рН і наявності аніонів-комплексоутворювачів. Так, $E_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}}^0$ в 1 М НСІ набуває значення +0,77 В, тобто наявність іонів хлору завдяки комплексоутворенню стабілізує Tl^{3+} більше, ніж Tl^+ , і стандартний електродний потенціал зменшується.

Застосування

Галій, індій і талій поки що не знаходять широкого застосування внаслідок їх малої доступності і великої вартості. Водночас перспективність їх застосування безумовна.

Так, галій запропоновано використовувати у високотемпературних термометрах. Він може замінити ртуть у дифузійних вакуумних насосах. Невеликі домішки галію збільшують коефіцієнт заломлення сонячного проміння. Галієві оптичні дзеркала мають велику відбивну здатність. Низькотемпературні сплави перспективні для застосування у сигнальних пристроях. Напівпровідники GaAs , GaSb застосовують в електроніці.

Індій використовують для створення антикорозійних покриттів. У напівпровідниковій техніці його застосовують у виробництві германієвих кристалічних випрямлячів, оскільки добавка індію до германію спричинює виникнення діркової провідності. Сполуки InSb , InAs — перспективні напівпровідники. Легкоплавкі сплави індію зі свинцем, бісмутом, оловом, кадмієм можна використовувати як припої, а також для пожежної сигналізації.

Талій застосовують у матеріалах для інфрачервоної оптики, для виготовлення оптичного скла застосовують Tl_2CO_3 . Талієва газорозрядна лампа, наповнена аргоном і парою талію, забезпечує монохроматичне випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 535$ нм. Це використовують для градування спектральних приладів, контролю фотоплівки.

Талій входить також до складу важливих підшипникових корозійностійких та легкоплавких сплавів, які досить широко використовуються на практиці.

6.2. p-ЕЛЕМЕНТИ IV ГРУПИ

§ 5. Загальна характеристика p-елементів IV групи

До p-елементів IV групи належать вуглець C, силіцій Si, германій Ge, олово Sn і свинець Pb.

Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів атомів p-елементів в основному стані ns^2np^2 . Внаслідок наявності двох неспарених p-електронів у сполуках вони можуть виявляти ступінь окиснення +2, причому ця тенденція посилюється у напрямку до свинцю. Водночас атоми можуть переходити у збуджений стан з утворенням чотирьох валентних електронів, що зумовлює виникнення сполук зі ступенем окиснення +4. Цей стан є найхарактернішим для вуглецю та силіцію, здатність до виявлення ступеня окиснення +4 послаблюється в напрямку до свинцю.

Із числа p-елементів IV групи два елементи (вуглець і силіцій) складають серцевину відповідно живої і неживої природи. В земній корі, маса якої становить всього 0,4 % загальної маси Землі і має середню товщину 17 км, p-елементи IV групи поширені дуже нерівномірно. В табл. 6.3 подано розподіл за масою 12 найпоширеніших елементів земної кори.

Таблиця 6.3. Найпоширеніші елементи земної кори

Елемент	Вміст, % (мас.)	Елемент	Вміст, % (мас.)
Кисень	50	Калій	2,4
Силіцій	26	Магній	1,9
Алюміній	7,5	Водень	0,9
Залізо	4,7	Титан	0,6
Кальцій	3,4	Хлор	0,2
Натрій	2,6	Фосфор	0,1

Використання елементів світовою економікою для виготовлення найрізноманітніших виробів також є неоднаковим. Досить часто такі елементи, які рідко трапляються у природі, відіграють дуже важливу роль у виробництвах. Їх часто застосовують у вигляді як простих речовин, так і їхніх сполук, причому безумовними лідерами є перші два p-елементи IV групи — вуглець і силіцій (табл. 6.4).

Характер зміни фізичних властивостей елементів і відповідних простих речовин свідчить про закономірне послаблення неметалічних і посилення металічних властивостей у ряду C — Si — Ge — Sn — Pb.

Вуглець і силіцій — типові неметали, які утворюють атомні кристалічні ґратки з ковалентним зв'язком. Їх прості речовини

характеризуються високими твердістю, температурами плавлення та кипіння.

Таблиця 6.4. Щорічні потреби елементів у світовому масштабі (за оцінками)

Елемент	Щорічна потреба, кг
C, Si	$10^{12} - 10^{13}$
Na, Fe	$10^{11} - 10^{12}$
N, O, S, K, Ca	$10^{10} - 10^{11}$
H, F, Mg, Al, P, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb	$10^9 - 10^{10}$
B, Ti, Ni, Zr, Sn	$10^8 - 10^9$
Ar, Co, As, Mo, Sb, W, U	$10^7 - 10^8$
Li, V, Se, Sr, Nb, Ag, Cd, I, рідкісноземельні елементи, Au, Hg, Bi	$10^6 - 10^7$
He, Be, Te, Ta	$10^5 - 10^6$

Для германію ці параметри залишаються відносно великими, що разом із хрупкістю характеризує його як алмазоподібний кристал з ковалентним типом зв'язку. Водночас у германію вже виявлено деякий внесок металічного зв'язку. На це вказує помітне зменшення ширини забороненої зони та зростання електропровідності.

Для олова напівпровідникові властивості зберігаються лише до температури 13,2 °C, при подальшому нагріванні олово переходить у металічний стан.

Свинець — метал, який не виявляє напівпровідникових властивостей. Зростання металічних властивостей супроводжується поступовим зменшенням енергії іонізації елементів, їх електро-негативності та посиленням відновної здатності простих речовин.

Кожен із p-елементів IV групи має дуже багато особливостей у формах сполук, їхній будові та властивостях, тому принаймні перші два p-елементи IV групи слід розглядати окремо один від одного.

§6. Вуглець

Поширення в природі

Частка вуглецю становить лише 0,14 % загального числа атомів земної кори, але він відіграє величезну роль у природі.

Відомо багато форм існування вуглецю в природі. Крім тварин живих організмів та продуктів їхнього руйнування (кам'яне вугілля, нафта, торф тощо) він входить до складу багатьох мінералів, переважно складу $MeCO_3$, де Me — двовалентний метал. Найпоширеніший серед них - кальцит $CaCO_3$, який на ок-

ремих ділянках Землі утворює величезні скупчення у вигляді вапняку, мармуру, крейди тощо. Серед інших можна назвати магнезит $MgCO_3$, доломіт $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ та важкі шпати $FeCO_3$, $MnCO_3$, $ZnCO_3$. Зрідка у природі трапляються основний карбонат міді $Cu_2CO_3(OH)_2$ (малахіт) та сода Na_2CO_3 . Основну масу природного вуглецю (понад 99 %) містять карбонатні породи.

Значна кількість вуглецю є в атмосфері у вигляді CO_2 (у середньому близько 0,03 % (об.)), що становить понад 2000 млрд т. У розчиненому стані вуглекислий газ завжди міститься в природних водах.

У мізерних кількостях вільний вуглець трапляється у вигляді графіту й особливо алмазу. Родовища графіту виявлено в Цейлоні, Мадагаскарі, США, Росії (Сибір), Кореї, добувають його також і в Україні.

Кам'яне, буре вугілля, торф та нафта є продуктами повільного розкладу органічних речовин, багатих на вуглець (переважно решток живих організмів). Найбагатшим на вуглець серед них є антрацит, вміст вуглецю в якому перевищує 90 %. Антрацит — це геологічно найстаріше вугілля. Кам'яне вугілля молодшого віку містить 4–6 % фосфору, 5–18 % кисню, 0,5–1,5 % азоту та 75–90 % вуглецю. У бурому вугіллі вміст вуглецю становить 65–75 %, у торфі — 55–65 %.

Енергетична цінність (кількість теплоти, яка виділяється під час згоряння 1 кг речовини) різних сортів палива наведена нижче.

Сорт палива	Енергетична цінність, кДж
Антрацит	33 500 – 37 500
Кам'яне вугілля	29 400 – 33 500
Буре вугілля	25 000 – 29 300
Торф	21 000 – 25 000
Деревина	17 000

Нафта — це густа оліїста рідина, суміш вуглеводнів змінного складу. Так, бакинська нафта містить переважно насичені циклічні вуглеводні — нафтени, американська — вуглеводні жирного ряду. Продукти переробки нафти застосовують для різних технічних цілей. Величезну їх кількість використовують як пальне для двигунів внутрішнього згоряння та мастила для рухомих частин механізмів.

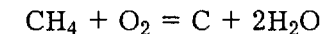
Історична довідка

Вуглець був відомий людству з незапам'ятних часів у формі деревного вугілля, яким користувалися для опалення, відновлення металів, лікування. Сучасну назву *carboneum* (від лат. *carbo* — вугілля) та ідентифікацію як хімічний елемент він отримав у 1787 р.

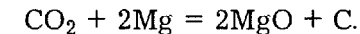
Проста речовина

Добування. У промисловості добувають аморфний вуглець, алмаз і графіт. Так, для штучного добування графіту суміш вугілля з кварцом SiO_2 нагрівають в електричних печах струмом силою в кілька тисяч ампер упродовж 12–24 год. За цих умов з розплаву кристалізується графіт.

Важливими для техніки видами аморфного вуглецю (чорного вуглецю) є кокс, деревне вугілля, кісткове, тваринне та кров'яне вугілля, кіптява (сажа). Для добування аморфного вуглецю за високої температури без доступу повітря нагрівають деревину або інші органічні речовини. Сажу можна також добути внаслідок неповного згоряння органічних речовин:



або спалювання магнію в середовищі вуглекислого газу:



Останній спосіб можна використати для добування вуглецю в лабораторії.

Фізичні властивості. Природний вуглець складається з двох нуклідів: ^{12}C (98,892 %) та ^{13}C (1,108 %). За міжнародною угодою 1960 р. нуклід вуглецю ^{12}C затверджено еталоном для обчислення відносних атомних мас елементів: «вуглецева» одиниця — атомна одиниця маси (а. о. м.) — дорівнює $\frac{1}{12}$ маси нейтрального нукліда вуглецю ^{12}C :

$$1 \text{ а. о. м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

До складу природного вуглецю входять також мізерні кількості радіовуглецю ^{14}C . Цей нуклід безперервно утворюється в повітрі з азоту під дією космічних променів. За розрахунками вчених, щорічно на Землі його утворюється близько 9,8 кг. Період напіврозпаду нукліда ^{14}C становить 5300 років. Оскільки за останні 20 000 років інтенсивність космічного випромінювання практично незмінна, сталими є також темпи утворення радіоактивного вуглецю. У повітрі він реагує з киснем і перетворюється на CO_2 , а в процесі фотосинтезу споживається рослинами, звідки з їжею потрапляє в організми живих істот. При відмиранні рослин і живих організмів він більше не нагромаджується, а поступово розкладається.

За рештками вуглецю ^{14}C у давно відмерлих організмах можна досить точно визначити період їхнього життя. Це використовують в археології, палеонтології, океанографії та інших галузях знань. Термін життя визначають за формулою

$$\tau = 8040 \ln \frac{14}{A},$$

де A — число розпадів ядер атомів ^{14}C за хвилину; τ — вік, роки.

Нині відомі чотири алотропні модифікації вуглецю: алмаз, графіт, карбін та фуллерен. Іноді до них відносять також аморфний вуглець, але ретельними рентгеноструктурними дослідженнями доведено, що він складається з дрібних, по-різному орієнтованих у просторі кристалів графіту, і тому може вважатися особливою формою його існування. Разом з тим за фізичними властивостями аморфний вуглець дещо відрізняється від графіту.

Алмаз. У природі алмаз утворився на великих глибинах при величезних тисках і високих температурах. У деяких місцях він «піднявся» на поверхню Землі у вигляді так званих *кімберлітових* трубок (від назви містечка Кімберлі в Південній Африці). Вміст алмазів у породі дуже незначний. Так, у найбагатшій Кімберлійській копальні Капа з 2 т породи в середньому добувають 1 г алмазів, хоча є алмазовмісні породи, які в двадцять разів бідніші на алмази. Масу алмазів виражають у каратах (1 карат = 0,205 г). Вартість алмаза залежить від розміру каменя, вона зростає приблизно пропорційно квадрату його маси. Найбільший з добутих алмазів Куллінан масою 3024 карати був знайдений у Південній Африці. Чисті прозорі алмази трапляються рідко, їх кількість не перевищує 5 % добутих. Ці алмази обробляють, надаючи їм певної огранки, і перетворюють тим самим на коштовні діаманти. Тьмяні, свинцево-сірі алмази називають *бортами*. До них належить більша частина видобутих алмазів. Їх застосовують для технічних цілей — буріння і шліфування надтвердих матеріалів, різання скла, виготовлення підшипників, точних інструментів, вушок, фільтер для протягування дроту.

Починаючи з кінця XVIII ст., коли хіміки з'ясували, що алмаз є різновидом вуглецю, було зроблено чимало спроб одержати штучний алмаз. Вони не могли бути успішними доти, доки не були розроблені теорія процесу перетворення графіту на алмаз і техніка, що давала змогу підтримувати впродовж тривалого часу високі тиск і температуру. Термодинамічний розрахунок рівноваги графіт—алмаз уперше здійснив у 1939 р. академік О. І. Лейпунський (1903–1972), а перші штучні алмази були одержані в 1953 р. у Швеції співробітниками енергетичної компанії ASEA.

Нині алмази добувають штучно у значних обсягах. Одне з таких виробництв є в Києві. Штучні алмази дуже дрібні (зазвичай до 0,5 мм) і не прозорі, тому їх використовують у технічних цілях. Добуто також штучні ювелірні алмази, однак вартість їх набагато вища, ніж природних.

Видобуток природних алмазів у 1977 р. у зарубіжних країнах становив 33,3 млн каратів, виробництво штучних алмазів — 60 млн каратів.

Діаграму стану вуглецю наведено на рис. 6.15. Згідно з цією діаграмою графіт переходить у модифікацію алмазу за високого тиску, причому необхідний для цього тиск зростає в разі підвищення температури. Проте за відносно низької температури процес перетворення графіту на алмаз відбувається надзвичайно повільно. Зазвичай синтез алмазів проводять за температури близько 1800 °C і тиску 6 ГПа в певних реакційних середовищах (розплави танталу, нікелю, сульфиду заліза тощо) за наявності каталізаторів. Цей процес є дуже енерго- та матеріаломістким.

Алмаз має атомну гранецентровану кубічну кристалічну ґратку, в якій кожен атом вуглецю тетраедрично оточений такими самими сусідніми атомами (рис. 6.16).

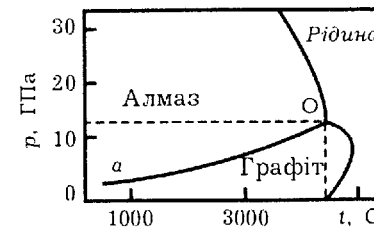


Рис. 6.15. Діаграма стану вуглецю

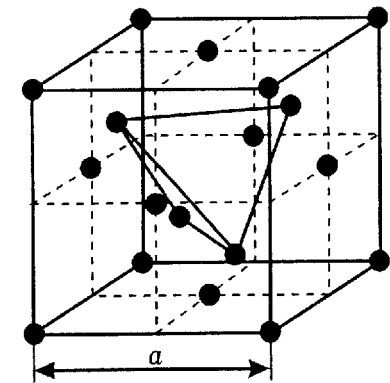


Рис. 6.16. Кристалічна ґратка алмазу ($a = 356$ пм)

Кристал алмазу можна розглядати як велетенську каркасну полімерну молекулу S_{∞} , в якій кожен атом вуглецю перебуває у sp^3 -гібридизованому стані і сполучений з найближчими сусідніми атомами міцними двоелектронними ковалентними зв'язками. Між'ядерна відстань C–C в алмазі становить 154 пм. Щільність алмазу 3,515 г/см³. Відносно електричного струму поводить себе як абсолютний діелектрик (ширина забороненої зони 5,49 еВ) та водночас має значну теплопровідність.

За звичайних умов алмаз є метастабільним, однак він може існувати як завгодно довго без перетворення на стійку модифі-

кацію — графіт. За високої температури у вакуумі або інертному середовищі без плавлення алмаз перетворюється на графіт. Цей процес відбувається досить швидко за температури понад 1800 °С, а за наявності домішок, наприклад слідів кисню, температура переходу значно знижується.

Алмаз — найтвердіша (твердість за шкалою Мооса 10) і найменш стислива з усіх відомих на Землі речовин. Він крихкий, здатність до пластичної деформації виявляє лише за високих температур.

Графіт — жирний на дотик, м'який, легко дряпається нігтем (твердість за шкалою Мооса 1–2). Його щільність значно нижча, ніж алмазу і становить 2,1–2,3 г/см³. Графіт утворює сірі непрозорі, часто землисті маси, гарно сформовані кристали трапляються рідко. Він є добрим провідником теплоти й електрики. Теплота його згоряння на 0,84 кДж/моль нижча від теплоти згоряння алмазу, тому графіт є більш термодинамічно стабільною модифікацією вуглецю. У свою чергу це означає, що за умов кристалізації вуглецю насамперед має утворюватися графіт, тому розчинений у розплавленому залізі вуглець частково кристалізується у вигляді графіту і надає чавуну сірого кольору.

Для графіту характерна гексагональна кристалічна ґратка. Він має площинно-шарувату структуру, в якій плоскі сітки вуглецевих атомів точно розміщуються одна над одною через один, чергуючись за типом АВАВ... (рис. 6.17).

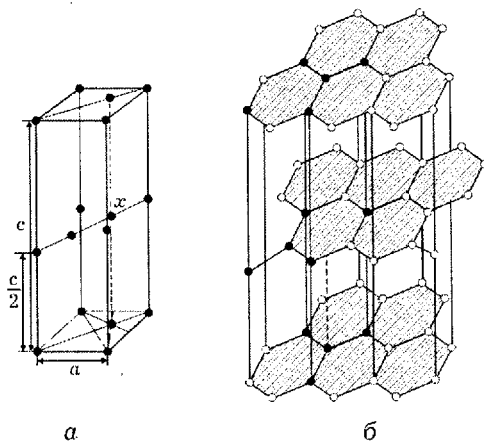


Рис. 6.17. Кристалічна ґратка графіту: $a = 284$ пм, $c = 669$ пм (точкою x позначено проекцію верхнього атома вуглецю на сусідню сітку)

У площині сітки («паркету») кожен атом вуглецю ковалентно сполучений з трьома сусідніми коротшим (і тому міцнішим, ніж в алмазі) зв'язком, довжина якого становить 142 пм. Плоскі паралельні сітки розміщені одна від одної на досить великій відстані — 334,5 пм і зміщені одна відносно одної так, що над серединою кожного шестикутника однієї площини лежить атом вуглецю сусідньої сітки. Зв'язки між сітками слабкі, їх енергія становить 16,75 кДж/моль (тобто має порядок величин міжмолекулярних сил), тоді як енергія зв'язку

C—C в шарах — 167,6 кДж/моль. Мала твердість графіту зумовлена легким зрушенням уздовж площин, які можна умовно провести посередині між сітками. Саме тому графіт легко ділиться на лусочки (його використовують як тверде мастило).

Атом вуглецю у графіті перебуває в sp^2 -гібризованому стані, тоді як одноелектронна p_z -орбіталь залишається атомною. Подібно до бензолу такі p -орбіталі залучаються до утворення багатоцентрового нелокализованого π -зв'язку, але якщо у бензолі цей зв'язок є шестицентровим, то у графіті він делокалізований у межах величезного числа атомів вуглецю однієї сітки. Такий зв'язок нагадує металічний, тому графіт має велику електропровідність у напрямку просторового розміщення вуглецевих шарів. Водночас перпендикулярно до площин сіток графіт є діелектриком, що є яскравим прикладом анізотропії кристалів. Електропровідність графіту становить 10 % електропровідності ртуті, тоді як теплопровідність графіту втричі вища.

Графіт — найбільш тугоплавкий із простих речовин ($t_{\text{пл}} = 4492$ °С за тиску 10 МПа; за атмосферного тиску вуглець сублімує при температурі 3700 °С без плавлення).

Графіт застосовують в основному як електропровідну, інертну в хімічному відношенні, тугоплавку речовину, а також у будівництві ядерних реакторів; з нього виготовляють газове кермо для ракет, електроди для електролізу та хімічних джерел струму, тиглі для плавлення тугоплавких матеріалів, стійкі фарби, спеціальні мастильні матеріали, а також олівці.

Наведена на рис. 6.17 кристалічна ґратка графіту відповідає ідеальному кристалу, тоді як реально залежно від умов утворюються вуглеграфітові матеріали з дещо викривленою структурою. Зокрема, одержані та широко використовуються склоподібна форма графіту (*склографіт*), *пірографіт* — матеріал із сильною анізотропією тепло- та електропровідності (параметри цих властивостей різняться залежно від напрямку майже на два порядки), тонке й міцне графітове волокно (з нього виготовляють тканину, яка витримує за відсутності окисників нагрівання до температури 2000 °С).

Внаслідок того, що шари атомів вуглецю в графіті розташовані далеко один від одного, в його кристалічну ґратку можуть вкорінюватися різні атоми або молекули. При цьому структура графіту зберігається й утворюються сполуки вкорінення, які називають *графітидами*. Нині добуто величезне число таких сполук з металами, неметалами, оксидами, основами, кислотами, солями, комплексними сполуками. Найчастіше (але не завжди) взаємодія відбувається за підвищених температур і спричинює утворення речовин, в яких реагент розміщується між шарами вуглецевих сіток, збільшуючи відстані між ними. Спектр властивостей таких речовин змінюється в широких межах. Так,

продукт взаємодії графіту з надлишком розплавленого калію має вигляд бронзи і відповідає складу C_8K . Вкорінення атомів калію не викривлює «паркетини», а лише зміщує їх так, що утворюється структура AAA... У хімічному відношенні ця речовина надзвичайно реакційно здатна, спалахує на повітрі та з вибухом руйнується водою. Подібні речовини утворюють рубідій і цезій. Натрій, навпаки, з графітом взаємодіє важко, а літій — майже не взаємодіє.

Одну з найстійкіших сполук графіт утворює зі фтором за температури близько 420°C . При цьому виникає речовина, склад якої наближається до CF . У ній атоми фтору також шарами розміщуються між сітками вуглецевих атомів. Очевидно, що свою p_z -одноелектронну орбіталь у монофторвуглеці вуглець використовує для утворення σ -зв'язку з атомом фтору.

У разі видалення з графітидів вкорінених реагентів графіт знову відновлює свою попередню структуру.

Карбін — це штучна алотропна модифікація вуглецю. Він був добутий у 1963 р. каталітичним окисненням ацетилену академіком В. В. Коршаком (1909–1988) зі співробітниками.

Розрізняють α -карбін (*полін*), який містить ланцюги з ацетиленовими фрагментами $-C\equiv C-C\equiv C-$, та β -карбін (*полікумулен*) $=C=C=C=$ зі sp -гібридизованими атомами вуглецю.

α -Карбін — чорний дрібнокристалічний порошок щільністю $3,23-3,30\text{ г/см}^3$ з напівпровідниковими властивостями. Його електропровідність значно зростає при освітленні. Відстані між ланцюгами в карбіні (295 пм) менші, ніж між шарами графіту. Ці ланцюги дуже слабо взаємодіють між собою. Карбін — це найстійкіша форма вуглецю. Теплота його згорання (360 кДж/моль) менша порівняно з графітом (393 кДж/моль) внаслідок ефекту спряження зв'язків.

Розрізнити α - і β -карбін можна за реакцією взаємодії з озonom. Так, за цих умов α -карбін окиснюється до щавлевої, а β -карбін — до вугільної кислоти.

Карбін знайдено у природі у вигляді мінералу *чаоїту*.

Фулерен. На початку 1990 р. було отримано молекулу C_{60} — складову нової, побудованої зі сферичних молекул, що нагадують футбольний м'яч, алотропної модифікації вуглецю, яку названо *фулереном*, або *букіболом*. Він утворюється при випаровуванні графіту електричною дугою в гелієвому середовищі. Виділено дві форми — жовто-коричневий фулерен C_{60} та червоно-коричневий кластер C_{70} (рис. 6.18).

Фулерен має дивну, невластиву іншим модифікаціям вуглецю здатність розчинятися у різних органічних розчинниках, наприклад бензолі, гексані, завдяки чому хіміки вперше дістали змогу працювати з вуглецем, вивчаючи його реакції в гомогенних розчинах.

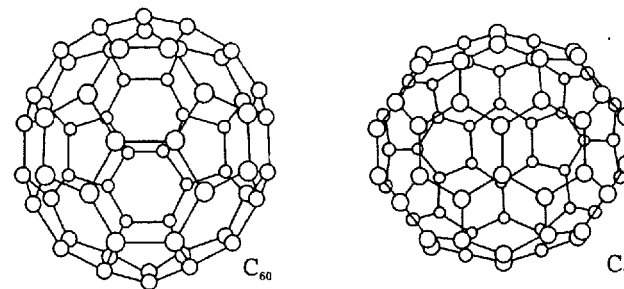


Рис. 6.18. Схема будови молекул фулеренів C_{60} та C_{70}

Фулерен кристалізується з гексану у вигляді маленьких чорних кубів. Його щільність становить $1,65\text{ г/см}^3$, тобто вдвічі менша, ніж алмазу. Він не плавиться до температури 360°C і є абсолютно стійким на повітрі. Кулька C_{60} має величезну міцність. Кристали фулерену мають гранецентровану кубічну гратку і не змінюються навіть під тиском 20 ГПа.

«Конструкція» фулерену складається з 20 шестикутників та 12 п'ятикутників, причому два шестикутники й один п'ятикутник сходяться в одній вершині. Довжина зв'язку $C-C$ на спільному для двох шестичленних циклів ребрі, становить 143,2 пм, а між п'яти- і шестичленним циклами — 138,8 пм. Кожен атом вуглецю в такій «конструкції» перебуває в sp^2 -гібридизованому стані, а одноелектронна p_z -атомна орбіталь, як і в графіті, утворює нелокалізований π -зв'язок, що охоплює всю кластерну молекулу. Фулерен виявився надзвичайно хімічно стійким. Навіть дуже агресивний фтор повільно приєднується до нього в кілька стадій: $C_{60}F_6 \rightarrow C_{60}F_{36} \rightarrow C_{60}F_{60}$. Остання сполука подібна до похідного графіту $(CF)_n$. Лужні метали здатні віддавати фулерену електрони і перетворювати його на гексаніон C_{60}^{6-} . Одержано його сполуки складу $C_{60}H_{36}$ і $C_{60}(CH_3)_{24}$, водорозчинні аміни та ін.

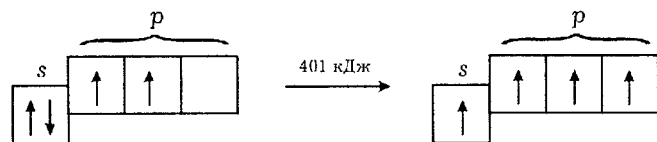
Подібно до ненасичених вуглеводнів фулерен досить активно утворює π -комплекси з перехідними металами.

Середні відстані від атомів вуглецю до центра поліедра становлять 351,2 пм і, отже, радіус його внутрішньомолекулярної порожнини перевищує 500 пм. Цього достатньо для розміщення в ній яких завгодно атомів та малих молекул. Було доведено, що коли графіт, попередньо насичений сіллю металу, випаровується в лазерному промені, то частково утворюються складні іони $C_{60}Me$ (Me — La, Ca, Ba, Sr, Na, K, Cs, U). Можливість утворення такого типу сполук під час випаровування графіту

викликає у вчених занепокоєння, оскільки подібні сполуки могли виникнути під час аварії на Чорнобильській АЕС, коли горів графіт реактора. Якщо всередину кульки фулерену потрапили довгоживучі радіонукліди, то це може призвести до катастрофічних наслідків, адже вуглецевий кластер легко проникає крізь біологічні мембрани всередину клітин.

Дослідження властивостей фулерену цікавить не лише хіміків, а й фізиків. На його основі вони розроблюють матеріали з надпровідниковими властивостями.

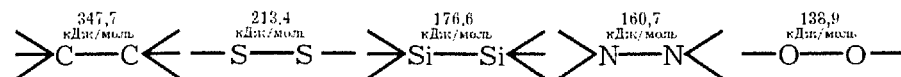
Хімічні властивості. Електронна конфігурація валентних підрівнів атома вуглецю $2s^2 2p^2$, у нормальному стані він має два неспарених електрони. У цьому стані він утворює три ковалентні зв'язки, два з яких встановлюються за обмінним механізмом, а один — за донорно-акцепторним (зокрема, такий зв'язок реалізується в молекулі CO). Водночас вуглець рідко буває двовалентним, оскільки його атоми легко збуджуються, внаслідок чого s-електрон переміщується на вакантну p-орбіталь. Виникає стан, у якому на чотирьох валентних орбіталах атома вуглецю перебувають чотири неспарені електрони:



Енергія, необхідна для збудження, компенсується енергією, яка виділяється внаслідок утворення двох додаткових ковалентних зв'язків. Різниця енергій s- і p-електронів усувається sp -, sp^2 - або sp^3 -гібридацією, якій атом вуглецю піддається залежно від партнера по хімічному зв'язку. Тому вуглець у переважній більшості своїх сполук (як і у простих модифікаціях) поводить як чотиривалентний елемент. Оскільки в його атомі відсутні d-орбіталі, то максимальна валентність вуглецю також дорівнює чотирьом.

Тільки два елементи: вуглець і водень мають однакові кількості валентних електронів і валентних орбіталей. Зв'язки за їх участю є особливо стійкими відносно будь-яких збуджень з боку інших електронів чи вакантних орбіталей. Саме тому і водень, і вуглець утворюють найбільшу кількість хімічних сполук між собою та з іншими елементами.

Між атомами вуглецю можуть утворюватися σ -зв'язки, які є найміцнішими порівняно з гомоатомними зв'язками інших елементів, здатних утворювати такі ланцюги:



Цим зумовлена надзвичайна поширеність і різноманітність похідних вуглецю. Серед гетерозв'язків атомів вуглецю найпоширенішими є зв'язки C—H внаслідок їх великої міцності (441,2 кДж/моль), вуглець здатний утворювати також кратні зв'язки.

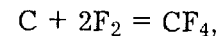
Електронегативність вуглецю становить 2,5 і є проміжною величиною між електронегативностями найбільш електропозитивних і електронегативних елементів, хоча все ж таки ближча до останніх. Тому навіть за максимальної поляризації атомів вуглецю в його сполуках не виникають самостійні іони C^{4+} і C^{4-} . Ефективні заряди на атомах вуглецю в усіх його відомих сполуках значно менші за 1, тобто всі сполуки вуглецю малополярні.

Вуглець у вигляді простих речовин вже використав свої валентні електрони, утворивши полімерні структури алмазу і графіту. Теплота атомізації графіту надзвичайно висока і становить 715,5 кДж/моль, тому вуглець потрібно «змушувати» утворювати зв'язки з іншими елементами. Отже, за звичайних умов у вигляді своїх кристалічних форм він є абсолютно хімічно інертним. Це зумовлює той факт, що незалежно від модифікації, в якій він перебуває, вуглець не має ні смаку, ні запаху, надзвичайно важко плавиться і випаровується, не розчиняється у всіх звичайних розчинниках. Він добре розчиняється лише в багатьох розплавлених металах, наприклад у залізі, кобальті, нікелі, платинових металах, а при охолодженні розплавів знову кристалізується у формі графіту.

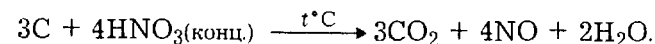
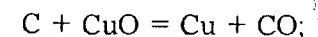
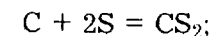
Його хімічна активність дещо підвищується в разі переходу від алмазу до аморфного вуглецю, який може зайнятися в атмосфері кисню при порівняно незначному нагріванні:



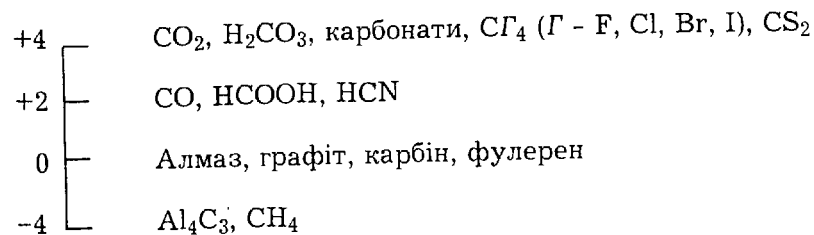
Зі фтором аморфний вуглець взаємодіє вже за звичайних умов:



і лише за високих температур реагує з багатьма елементами — металами, воднем, киснем, сіркою, силіцієм, бором, оксидами металів та солями, а також окиснюється концентрованою азотною кислотою, наприклад:



У сполуках з неметалами вуглець переважно має ступінь окиснення +4, іноді +2 чи +3. У сполуках з металами він електронегативний:



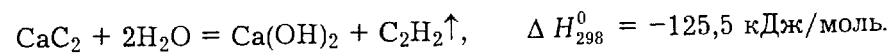
Сполуки

Карбіди. Це бінарні сполуки вуглецю з більш електропозитивними елементами — металами, силіцієм, бором. Вони утворюються лише в разі високотемпературної взаємодії вуглецю з елементами (але технологічно частіше — вуглецю з оксидами). Здебільшого карбіди добре кристалізуються із розплавів і всі без винятку є твердими речовинами.

Умовно за будовою, характером зв'язку та хімічною поведінкою карбіди можна поділити на три великі класи: іонні, ковалентні та металопоподібні карбіди вкорінення.

Іонні карбіди іонними називають лише умовно. Вони поділяються на ацетиленіди (найпоширеніший тип), метаніди та карбіди, які руйнуються кислотами з утворенням суміші вуглеводнів і водню.

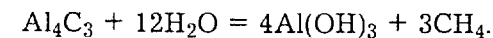
Ацетиленіди утворюються найактивнішими металами і містять у своєму складі двовалентний іон C₂²⁻. Вони легко екзотермічно руйнуються водою з утворенням гідроксиду металу та виділенням ацетилену C₂H₂:



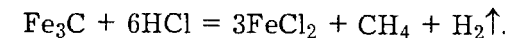
Найчастіше застосовують карбід кальцію CaC₂, щорічні обсяги світового виробництва якого перевищують 5 млн тонн. Його використовують для добування ацетилену в газозварюванні, а також як відновник у металургії. Одержують карбід кальцію в електричних печах під час спікання оксиду кальцію з вугіллям:



Метаніди відомі тільки для берилію та алюмінію (Be₂C, Al₄C₃). Під час взаємодії з гарячою водою або розбавленими розчинами кислот вони розкладаються з виділенням метану:

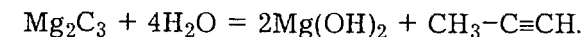


Прикладами карбідів третього типу є Fe₃C, Co₃C та деякі інші. Кислотами вони руйнуються відповідно до рівняння



Водночас утворюються й інші газоподібні вуглеводні.

До окремого типу слід віднести карбід магнію Mg₂C₃, який утворюється з MgC₂ за умов відщеплення вуглецю при температурі 500 °С. Під час взаємодії з водою Mg₂C₃ утворює чистий пропін:

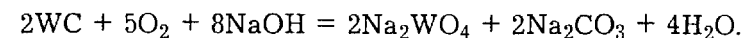


Ковалентні карбіди мають атомну кристалічну ґратку, тому вони надзвичайно тверді й хімічно інертні. Найпоширенішими є сполуки із силіцієм (SiC) і бором (B₄C), які є неорганічними полімерами і досить широко застосовуються в техніці. Карборунд SiC має високі твердість та зносостійкість, хімічно надзвичайно інертний. Карбід B₄C дуже твердий (наближається до алмазу) і хімічно стійкий.

Металопоподібні карбіди вкорінення утворюють хром, молібден, вольфрам, ванадій, ніобій, тантал та інші елементи. Подібно до металів вони є провідниками електричного струму, дуже тверді та тугоплавкі, надзвичайно хімічно інертні. Атоми вуглецю в них вкорінилися між вузлами кристалічної ґратки металів. Їх склад часто не відповідає звичайним валентним станам атомів елементів, а іноді вони взагалі не мають певної стехіометрії і належать до бертолідів, наприклад TiC_{0,6-1,0}, VC_{0,58-1,0}. Прикладами металопоподібних карбідів вкорінення є: Mn₄C, Mn₃C, Mn₈C₃; Cr₃C₂, Cr₇C₃; MoC, Mo₂C, WC, W₂C; VC; NbC, Nb₂C; TaC, Ta₂C.

Карбіди NbC та TaC плавляться відповідно за температур 3500 °С і 3900 °С і належать до найбільш тугоплавких з усіх відомих неорганічних сполук. Карбіди вольфраму і танталу надзвичайно тверді, їх застосовують для виготовлення надтвердих сплавів.

Такі карбіди руйнуються лише окиснювальними лужними розплавами:



У цій реакції окиснюється сполука WC. У подібних випадках умовно приймають, що ступені окиснення вольфраму і вуглецю дорівнюють нулю. Тоді вольфрам має віддати 6 електронів, вуг-

лець — 4 електрони, а разом молекула WC віддає 10 електронів молекулі кисню, яка приєднує від молекули WC 4 електрони. Основні коефіцієнти — 2 перед WC і 5 — перед киснем.

Отже, серед карбідів дуже мало таких, які відповідали б найпростішому і найочікуванішому складу, наприклад Na_4C чи Ca_2C . Це пояснюється дуже малою стійкістю іона C^{4-} . Для ізоелектронних (таких, що мають однакове число електронів) іонів II періоду в разі збільшення їх негативного заряду спостерігається швидке зростання радіуса іона, пм: F^- (134); O^{2-} (135), N^{3-} (171), C^{4-} (260). Це зумовлено зменшенням заряду ядра в напрямку до вуглецю. Співвідношення між числами електронів і протонів у іоні F^- дорівнює 10:9, а в іоні C^{4-} — лише 10:6. Тому електрони іона C^{4-} притягуються до ядра атома значно меншим позитивним зарядом, що призводить до більш дифузного їх розподілу в просторі і, відповідно, дає більший іонний радіус.

На властивості простих аніонів істотно впливає їх здатність до поляризації, яка залежить від того, наскільки легко деформується електронна оболонка іона під дією зовнішнього електричного поля. Здатність до поляризації простих аніонів, що мають електронну будову атомів благородних газів, прямо пропорційна іонному об'єму, тому іон C^{4-} порівняно з іоном F^- має набагато більшу здатність до поляризації. Якби іон C^{4-} взаємодіяв, наприклад, з іоном Ca^{2+} з утворенням зв'язку, то, за розрахунками, ступінь іонності такого зв'язку становив би всього 32 %. Отже, якби іон C^{4-} міг існувати, він мав би або втратити свої електрони, або надати їх для утворення ковалентного зв'язку із сусідніми катіонами. Лужні метали, катіони яких здатні до поляризації та утворення ковалентного зв'язку дуже незначною мірою, не можуть стабілізувати високзарядні аніони типу C^{4-} , тому навіть ацетиленіди лужних металів, у яких іонний заряд делокалізований на двох атомах вуглецю, дуже нестійкі і мають винятково велику реакційну здатність.

Сполуки з воднем. Енергія зв'язку вуглецю з воднем (416 кДж/моль) за величиною поступається лише зв'язкові C—F. Як уже зазначалося, вуглець і водень — єдина пара хімічних елементів, у яких числа валентних електронів і валентних орбіталей збігаються. Завдяки цьому вуглець утворює міцні зв'язки як між своїми атомами, так і з воднем. Сполуки вуглецю з воднем називають *вуглеводнями*. Їх загальна кількість перевищує 5 млн, і хімія цих сполук є предметом вивчення органічної хімії.

Найпростішим серед вуглеводнів є *метан*. Крім того, велика група металів утворює з вуглецем ацетиленіди, які можна розглядати як похідні ненасиченого вуглеводню — ацетилену. В молекулі ацетилену C_2H_2 атоми вуглецю сполучені потрійним зв'язком, енергія якого дуже висока і становить 839 кДж/моль, а довжина — мала (120 пм).

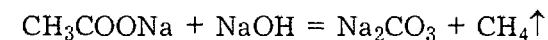
Метан CH_4 за звичайних умов — безбарвний газ, без запаху і смаку ($t_{\text{кип}} = -161^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -182,5^\circ\text{C}$). Молекула його порівняно невелика і неполярна. Саме завдяки цьому він важко скраплюється і погано розчиняється у воді. Він є головною складовою (близько 94 %) природного газу. У природі метан утворюється за умови нестачі кисню. Він часто виділяється на болотах (болотний газ), нагромаджується в шахтних виробках (рудниковий газ). У великій кількості метан утворюється під час термолізу органічних речовин і після водню є головною складовою (близько 30 % (об.)) світильного газу, який утворюється в разі сухої перегонки кам'яного вугілля.

Потреби в синтезі метану звичайно не виникає, хоча його можна синтезувати. Реакція вуглецю з воднем хоча й екзотермічна, але має оборотний характер і за звичайних умов не відбувається:

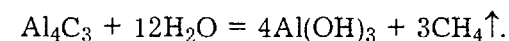


У бік утворення метану реакція йде під час нагрівання реагентів за наявності подрібненого нікелевого каталізатора за високих тисків.

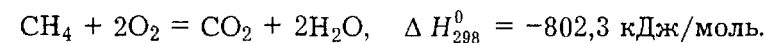
У лабораторії метан можна добувати нагріванням суміші ацетату натрію з натронним вапном (суміш CaO і NaOH):



або гідролізом карбіду алюмінію:



Метан легко займається на повітрі, у суміші з киснем згоряє світло-блакитним полум'ям з виділенням великої кількості теплоти:



Суміші метану з повітрям вибухонебезпечні. З наведеного рівняння видно, що найбільш вибухонебезпечною є суміш одного об'єму метану з двома об'ємами кисню. Таке співвідношення

легко досягається, і тому слід бути дуже обережним при користуванні природним газом. Суміш метану з повітрям за звичайного тиску спалахує за температури близько 700 °С. Метан — отруйний газ, але він не має запаху, тому до природного газу додають невелику кількість меркаптану, що має неприємний запах.

У хімічному відношенні метан, як і інші насичені вуглеводні, за звичайних умов дуже інертний. Він не окиснюється такими сильними окисниками, як розчини KMnO_4 і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Важливими є реакції його часткового окиснення:



та конверсії:



У промисловості за такими реакціями добувають водень.

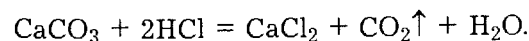
Метан з водою за температури нижчої від 0 °С кристалізується у формі *клатрату* (сполука включення), що має приблизний склад $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$. Утворення цієї сполуки слід ураховувати при експлуатації газопроводів. Газ має бути сухим, оскільки наявність вологи може призвести до закупорення газопроводу кристалогідратом.

Сполуки з киснем. З киснем вуглець утворює кілька ланцюгових сполук: CO , CO_2 , C_3O_2 , C_5O_2 , C_6O_9 та циклічні сполуки $\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ і $(\text{C}_4\text{O}_3)_n$. До неорганічних сполук вуглецю відносять його оксид(II) та оксид(IV), а решта є похідними органічних сполук.

Оксид вуглецю(IV) (*вуглекислий газ*) CO_2 утворюється під час горіння вугілля та всіх органічних речовин. У промисловості його добувають випалюванням вапняку:



Лабораторним способом добування CO_2 є взаємодія мармуру із соляною кислотою, яку проводять в апараті Кіппа:



За звичайних умов оксид вуглецю(IV) — безбарвний негорючий газ зі слабким кислуватим запахом і смаком. Він значно важчий за повітря (питома густина за повітрям становить 1,529), тому за відсутності руху повітря CO_2 нагромаджується на дні ємкостей, де він утворюється (бродильні, колодязні шахти тощо).

Цікавим прикладом цього є відома Собака печера біля Неаполя, яку абсолютно безпечно можуть відвідувати люди, але собаки в ній швидко гинуть. Взагалі слід бути дуже обережним перед входом у такі приміщення, оскільки CO_2 не підтримує дихання, а за концентрації понад 3 % спричинює важкий розлад роботи організму. За концентрації CO_2 понад 10 % людина непритомніє і може наступити смерть через зупинку дихання.

За температури 20 °С та тиску 5,7 МПа CO_2 легко скраплюється в безбарвну рухому рідину густиною 0,766 г/см³. У скрапленому стані його зберігають у балонах, пофарбованих у чорний колір з жовтим написом «вуглекислий газ». У разі швидкого випаровування CO_2 утворюється так званий *сухий лід*, який у спресованому стані повільно випаровується і тому його використовують як ефективний охолоджувальний засіб. Сублімація «сухого льоду» за звичайних умов відбувається за температури -78,48 °С, але якщо зовнішній тиск становить 506,6 кПа, то він плавиться за температури -56,7 °С.

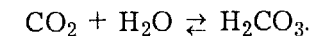
Вуглекислий газ складається із симетричних трьохатомних лінійних неполярних молекул $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ з між'ядерною відстанню $\text{C}—\text{O}$ 113 пм. У молекулі CO_2 реалізується *sp*-гібридизація атома вуглецю: два σ -зв'язки утворюються внаслідок перекривання двох *sp*-гібридизованих орбіталей атома вуглецю та двох $2p_x$ -орбіталей атома кисню. Два інші локалізовані π -зв'язки утворюються внаслідок перекривання $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталей атома вуглецю з $2p_y$ - і $2p_z$ -орбіталами двох атомів кисню.

З хімічного погляду CO_2 є досить інертним. Він не підтримує горіння, оскільки є кінцевим продуктом горіння звичайних вуглецевих видів палива (тому його застосовують для гасіння полум'я). У середовищі CO_2 продовжують горіти лише ті елементи, спорідненість до кисню яких більша, ніж вуглецю, наприклад магній:



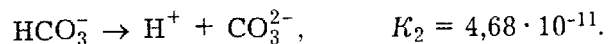
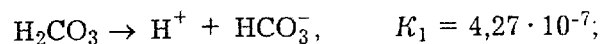
За звичайних умов вуглекислий газ добре розчиняється у воді (близько 1:1 за об'ємом). Його насичений водний розчин має концентрацію 0,04 М відносно CO_2 , рН такого розчину дорівнює 3,7.

У разі розчинення CO_2 у воді частково утворюється *вугільна кислота*, ангідридом якої є вуглекислий газ:



Рівновага цієї взаємодії дуже зміщена вліво, тому в розчині більша частина CO_2 перебуває в розчиненому стані. Смак цього розчину ми відчуваємо, коли п'ємо звичайну газовану воду.

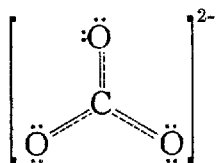
Вугільна кислота H_2CO_3 є слабкою двоосновною кислотою:



У водному розчині вона переважно дисоціює з утворенням іонів H^+ та HCO_3^- . При нагріванні рівновага зміщується у бік практично повного вилучення CO_2 з розчину (вліво), а в лужно-му середовищі внаслідок зв'язування H^+ -іонів — вправо.

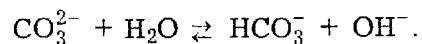
Вугільній кислоті відповідають два типи солей — карбонати, які містять іони CO_3^{2-} , та гідрокарбонати, які містять іони HCO_3^- . Більшість солей вугільної кислоти безбарвні.

В аніоні CO_3^{2-} атом вуглецю перебуває у стані sp^2 -гібридизації:



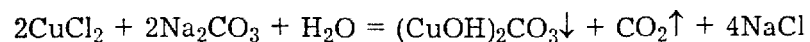
p-Електрони, яких у кожного атома залишається по одному, утворюють делокалізовані π_{p-p} -зв'язки, що істотно збільшують міцність комплексу. Іон CO_3^{2-} плоский згідно зі sp^2 -гібридизацією.

Серед карбонатів розчинними у воді є лише солі лужних металів (за винятком Li_2CO_3) та амонію. У розчинах карбонати сильно гідролізують:

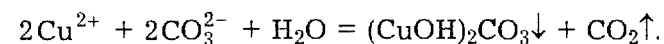


Найхарактернішими нерозчинними карбонатами є солі кальцію, стронцію і барію. У природі трапляються також MgCO_3 , ZnCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 .

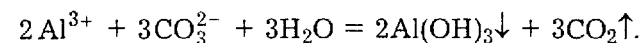
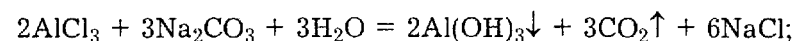
Дуже часто реакції подвійного обміну між солями металів і розчинними карбонатами ускладнюються внаслідок перебігу реакцій гідролізу



або



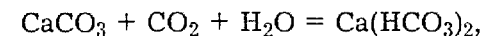
Іноколи при цьому (для іонів Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+}) не утворюються навіть гідрокарбонати, а осаджуються гідроксиди:



Термічно карбонати тим стійкіші, чим активнішими є метали, що їх утворюють. Так, Na_2CO_3 плавиться без розкладу, CaCO_3 розкладається на CaO і CO_2 за температури 825°C , а Ag_2CO_3 — за температури 100°C (тут простежується аналогія з нітратами).

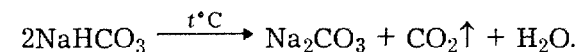
Під дією сильних кислот усі карбонати руйнуються з виділенням CO_2 . Цю реакцію часто використовують у геології при пошуках мінералів: якщо знайдений мінерал «кипить» під дією кислоти, то цей мінерал є карбонатом.

Усі відомі гідрокарбонати є розчинними. У природі вони повільно утворюються внаслідок взаємодії нерозчинних карбонатів з вугільною кислотою:



тому вони завжди входять до складу природної води. Найуживанішою серед гідрокарбонатів є *питна* сода NaHCO_3 . Гідроліз її майже не відбувається, і реакція розчину практично нейтральна. Це може бути свідченням того, що насправді перша константа дисоціації вугільної кислоти має набагато більшу величину, ніж наведено вище (іноді для H_2CO_3 наводять значення $K_1 \approx 10^{-4}$).

Подібно до карбонатів гідрокарбонати руйнуються сильними кислотами. В разі нагрівання понад 60°C вони починають розкладатися з виділенням вуглекислого газу:



Цю властивість гідрокарбонатів застосовують у вогнегасниках. Крім того, на процесі термічного розкладу гідрокарбонатів ґрунтується один зі способів усунення твердості води.

Оксид вуглецю(II). Характерним для вуглецю є утворення оксиду(II) під час взаємодії оксиду вуглецю(IV) з розжареним вугіллям:



Стан рівноваги цієї реакції залежить від температури: нижче 400 °С він практично повністю зміщений вліво, а за температури понад 1000 °С — вправо. За звичайних умов CO — надзвичайно стійка речовина.

У промисловості оксид вуглецю(II) у великих кількостях добувають у формі генераторного або водяного газів.

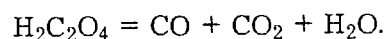
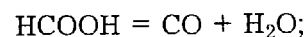
Генераторний газ утворюється внаслідок неповного згоряння кам'яного вугілля або коксу у великих печах, які називають *генераторами*. Він містить суміш газів: 25 % CO, 70 % N₂, 4 % CO₂, решта — водень, метан, кисень.

Для добування *водяного газу* водяну пару пропускають над розжареним вугіллям:

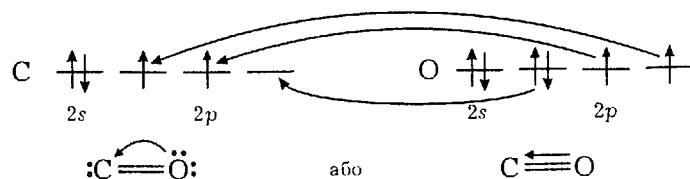


Крім того, у великих кількостях CO утворюється як побічний продукт неповного згоряння метану або під час добування карбиду кальцію.

У лабораторних умовах CO добувають розкладом мурашиної чи щавлевої кислоти або дією на ці кислоти (чи їхні солі) гарячої концентрованої сірчаної кислоти:



Молекула CO — одна з найстійкіших серед відомих молекул, вона витримує нагрівання до температури 6000 °С. Енергія зв'язку (1069 кДж/моль) відповідає потрійному зв'язку між атомами вуглецю і кисню:



Два зв'язки між цими атомами утворюються завдяки спарюванню двох неспарених електронів атома вуглецю та двох елек-

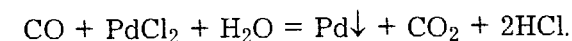
тронів атома кисню; електронна густина зміщується у бік атома кисню; ще один зв'язок виникає за донорно-акцепторним механізмом: двохелектронна орбіталь атома кисню перекривається з вільною електронною орбітальною атома вуглецю. Ця електронна густина зміщується в бік атома вуглецю і тому загалом молекула CO є малополярною ($\mu = 37 \cdot 10^{-31}$ Кл·м).

Малі полярність та здатність до поляризації зумовлюють низьку температуру кипіння (−191,5 °С) і малу розчинність у воді (3,3 об'єму CO у 100 об'ємах води).

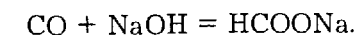
Оксид CO (*чадний газ*) — надзвичайно отруйний газ. Гемоглобін крові, зв'язаний із CO, втрачає здатність приєднувати кисень і переносити його до тканин та органів. Небезпека отруєння чадним газом посилюється тим, що він не має запаху. У разі легкого отруєння CO протиотрутою є свіже повітря.

Вміст чадного газу в повітрі не повинен перевищувати 0,02 мг/л. Деяку кількість CO містять вихлопні гази автомобілів, що сильно забруднюють атмосферу великих міст. З огляду на це найактуальнішою проблемою є створення екологічно чистого автомобіля. Нині переважають два напрями вирішення цієї проблеми: створення електромобіля на хімічних джерелах струму та обладнання звичайних автомобілів каталітичними пристроями, здатними допалити CO та інші шкідливі домішки вихлопних газів. Такі пристрої розроблено, проте широкому впровадженню перешкоджає їх висока вартість, оскільки вони містять платинові метали.

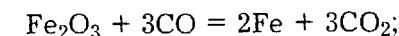
Наявність чадного газу в повітрі можна виявити барботуванням його крізь розчин PdCl₂, який за наявності CO темнішає:

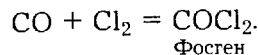
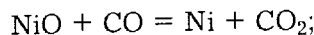


За звичайних умов CO поводить себе як несолетворний оксид, не реагує з водою, розчинами кислот і лугів. Лише за підвищеного тиску, нагрівання та наявності каталізаторів CO взаємодіє з лугами з утворенням солей мурашиної кислоти:

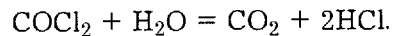


У цьому разі він є ангідридом мурашиної кислоти. Характерними для CO є реакції приєднання та окиснення, в яких він виступає відновником. У такі реакції він краще вступає під час нагрівання. За цих умов він взаємодіє з киснем, хлором, сіркою, деякими металами та їхніми оксидами:





Усі наведені реакції широко використовують у промисловості. У першій реакції CO є енергоносієм, у другій і третій його використовують для добування відповідних металів, за четвертою добувають важливий для органічного синтезу оксохлорид вуглецю (фосген). Останній повільно розкладається водою, швидше — лугами і належить до типових *галогенангідридів*:

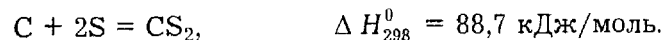


Фосген надзвичайно отруйний, його застосовували як бойову отруйну речовину.

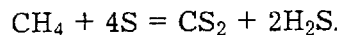
Найширше CO застосовують у найрізноманітніших органічних синтезах. Він є реагентом під час добування парафінів, бензину, метилового спирту, альдегідів, кислот (мурашиної, щавлевої, оцтової, пропіонової, адипінової, акрилової), ціаністого водню та багатьох інших продуктів.

За підвищеного тиску CO реагує з подрібненими металами з утворенням комплексних *карбонілів* Fe(CO)₅, Co₂(CO)₈, Ni(CO)₄, Cr(CO)₆ тощо. Як ліганд у цих сполуках він використовує неподілену пару електронів атомів вуглецю. Карбоніли легко розкладаються, їх застосовують для добування чистих металів. Подібно до CO усі карбонати дуже отруйні.

Сполуки із сіркою. Із сіркою аморфний вуглець взаємодіє лише в разі нагрівання до 750–1000 °C:



Утворюється *сірковуглець*, який у техніці добувають пропусканням пари сірки крізь шар розжареного вугілля. Його можна синтезувати також із метану та пари сірки за температури 500–700 °C з використанням силікагелю як каталізатора:



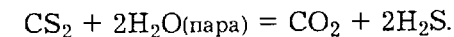
Сірковуглець CS₂ — безбарвна рідина, яка в чистому вигляді приємно пахне, але домішки надають їй дуже неприємного запаху. Як і молекула CO₂, його молекула лінійна і неполярна. Дисперсійні міжмолекулярні сили у молекулі сірковуглецю невеликі, тому він кипить за температури 46,2 °C. Його пара дуже

легко спалахує (за температури 236 °C) і горить світло-синім полум'ям з виділенням досить великої кількості теплоти:

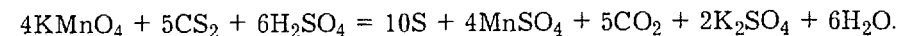


Однак температура його полум'я настільки низька, що навіть не обвуглює папір. Сірковуглець дуже отруйний, тому робота з ним потребує великої обережності.

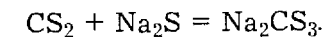
Вода за температури понад 150 °C руйнує сірковуглець:



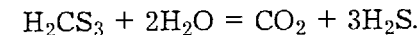
Ще легше сірковуглець руйнують луги, особливо баритова вода. Перманганат окиснює його з виділенням сірки:



Подібно до перетворення CO₂ на карбонати сірковуглець CS₂ взаємодіє з розчинними сульфідами з утворенням *тіокарбонатів*:

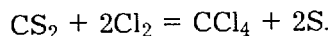


Тіокарбонати лужних металів досить стійкі і мають жовте забарвлення, а їхні розчини — червоне. Під дією сильних кислот на концентровані розчини тіосолей добувають *тіовугільну кислоту* H₂CS₃ — жовту оліїсту рідину, яка може існувати у вільному стані. Тіовугільна кислота значно сильніша від вугільної (K₁ = 2 · 10⁻³). Вода її повільно розкладає:



Сірковуглець — добрий розчинник для жирів, олій, восків, смол, каучуків, а також сірки, фосфору, йоду тощо, у воді він розчиняється погано, зі спиртом змішується у будь-яких співвідношеннях. Його застосовують як розчинник та екстрагент, а також для боротьби зі шкідниками, але основну масу сірковуглецю витрачають для одержання віскозного шовку — штучного волокна, яке добувають обробкою целюлози спочатку їдким натром, а потім сірковуглецем. При цьому утворюється розчинний у воді ксантогенат целюлози. Концентрований розчин дуже густий, тому його продавлюють крізь отвори (фільтри) у розчин солі, який містить певну кількість сірчаної кислоти. Сірчана кислота розкладає цю сполуку з виділенням целюлози у вигляді тонких блискучих, як шовк, ниток.

Сірковуглець CS_2 використовують також для добування чотирихлористого вуглецю CCl_4 :



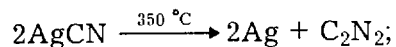
Сполуки з галогенами. Вуглець з усіма галогенами утворює тетрагалогеніди CX_4 , найважливішим серед яких є *чотирихлористий вуглець* CCl_4 . Це безбарвна негорюча рідина ($t_{\text{кип}} = 77^\circ\text{C}$). У воді він практично не розчиняється і не взаємодіє ні з водою, ні з основами, ні з кислотами.

Застосовують CCl_4 надзвичайно широко як дуже добрий розчинник органічних речовин, його негорючість іноді використовують для гасіння пожеж.

Іншими важливими сполуками вуглецю з галогенами є *фреони* CF_4 ($t_{\text{кип}} = -128^\circ\text{C}$) та CF_2Cl_2 . Вони мають значну теплоту випаровування за низької температури кипіння і застосовуються як робочі речовини холодильних машин. Їх використовують також у виробництві дезодорантів.

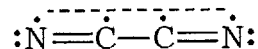
Фреони дуже стійкі і надзвичайно важко руйнуються. Вони окиснюються лише озоном і один із поглядів щодо зменшення товщини озонового шару Землі пов'язує витрати озону з перебігом процесу руйнування фреонів, яких останнім часом потрапляє в атмосферу дуже багато.

Сполуки з азотом. З азотом вуглець утворює різноманітні сполуки. Найпростішою серед них є *диціан* C_2N_2 , який може утворюватися з елементів за температури електричної дуги. Оскільки його ΔG_f^0 становить $309,2$ кДж/моль, безпосередньо диціан одержати неможливо, значно простіше його добути розкладом деяких сполук, наприклад:



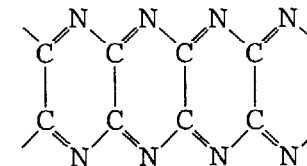
Диціан C_2N_2 ($t_{\text{кип}} = -21^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -28^\circ\text{C}$) — дуже отруйний газ, що легко спалахує. Його суміш з киснем має температуру горіння 4500°C .

Молекула C_2N_2 надзвичайно стійка, що зумовлено міцністю хімічних зв'язків. Вона лінійна, центральні атоми вуглецю перебувають у стані *sp*-гібридизації:

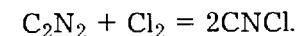
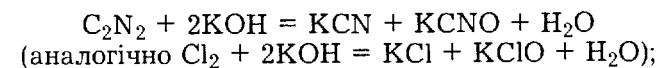
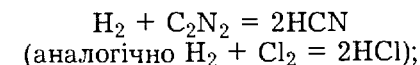


ї утворюють три зв'язки: один — між собою і два — з атомами азоту. При цьому в усіх атомів залишається по одному *p*-електрону, які утворюють делокалізовані π -зв'язки.

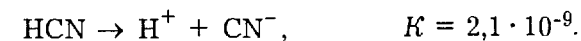
За температури 500°C диціан полімеризується в нерозчинний *параціан*, який має темно-коричневе забарвлення:



Диціан дуже реакційноздатний. За хімічною поведінкою та складом продуктів його взаємодії він нагадує галогени, тому належить до так званих *псевдогалогенів*:



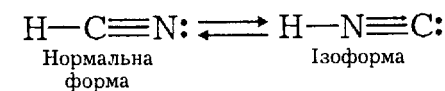
Ціановодень (або *синільна кислота*) HCN — безбарвна летка рідина ($t_{\text{кип}} = 26^\circ\text{C}$) із запахом гіркої мигдалю. Він є однією з найсильніших отрут, його гранично допустима концентрація в повітрі дорівнює $0,0003$ мг/л. Зміщується з водою у будь-яких співвідношеннях, водний розчин ціановодню є слабкою кислотою:



У чистому вигляді асоційований за рахунок водневих зв'язків між молекулами.

Молекула HCN полярна ($\mu = 0,96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). У безводному скрапленому стані HCN — добрий іонізуючий розчинник, електроліти в ньому дисоціюють.

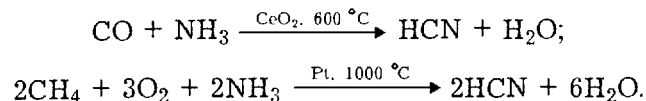
Ціановодень складається з молекул двох типів, які перебувають у стані таутомерної рівноваги:



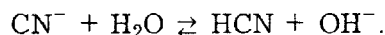
У нормальній формі атом водню сполучений з чотиривалентним атомом вуглецю, в ізоформі - з атомом азоту, а ковалентність атома вуглецю дорівнює трьом.

За кімнатної температури рівновага майже повністю зміщена вліво (вміст нормальної форми становить 99,5 %). Органічні похідні (нітрили $R-CN$ та ізонітрили $R-NC$) відомі для обох форм. Токсичність ціановодню пов'язана з ізоформою.

У промисловості HCN добувають каталітичною взаємодією:

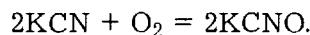


Розчинні у воді ціаніди в розчині сильно гідролізовані:

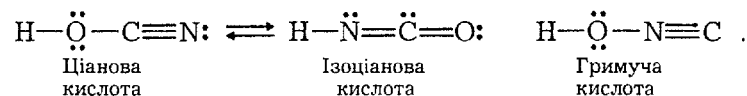


Іон CN^- має будову, ізоелектронну з молекулою CO. Він утворює величезне число дуже стійких комплексів з іонами d-металів, наприклад $K_3[Cr(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na[Au(CN)_2]$, $Na_2[Zn(CN)_4]$. Часто цей ліганд стабілізує в комплексах незвичні для металу ступені окиснення: $K_6[Cr(CN)_6]^{0-}$, $K_5[Mn(CN)_6]^{+1}$, $K_4[Cr(CN)_6]^{+2}$ тощо.

Ціанід-іон має відновні властивості. Так, під час нагрівання на повітрі ціаніду калію він перетворюється на *ціанат*:

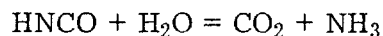


Утворена сіль (ціанат калію) відповідає *ціановій кислоті* HCNО, хімічна будова молекули якої може мати три структури:



Перші дві форми зв'язані таутомерним переходом, причому за звичайних умов рівновага дещо зміщена вліво. Третя форма (*гримуча кислота*) включає триковалентний атом вуглецю та чотириковалентний атом азоту. Вона дуже нестійка, існує лише в розчинах. Солі гримучої кислоти (*фульмінати*) $AgONC$ та $Hg(ONC)_2$ дуже легко розкладаються з вибухом.

У розбавленому розчині ціанова кислота швидко руйнується:

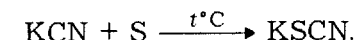


з подальшим утворенням сечовини (*карбаміду*):

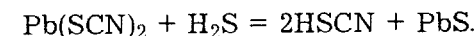


Ціанат амонію NH_4NCO відіграв винятково важливу роль у розвитку органічної хімії, оскільки був вихідною неорганічною речовиною для синтезу сечовини, яка у природі виробляється тільки живими організмами. Так був прокладений місток між неорганічними та органічними речовинами.

Окиснюючись сіркою, ціаніди лужних металів перетворюються на *тіоціанати* (або *роданіди*) — солі *тіоціанової* (роданистоводневої) кислоти:

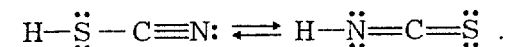


Безводний *тіоціановодень* HSCN можна добути нагріванням тіоціанатів свинцю або ртуті в потоці H_2S :



Тіоціановодень — безбарвна оліїста летка рідина з різким запахом. Водний розчин HSCN — сильна кислота ($K = 0,14$), тому розчинні тіоціанати не гідролізують.

Тіоціановодень може існувати у двох таутомерних формах:



Ковалентності атомів у цих структурах однакові, відрізняється лише порядок сполучення атомів. Похідні, які відповідають першій структурі, називають *тіоціанатами*, а другій — *ізотіоціанатами*.

Подібно до ціанід-іона тіоціанат-іон також є лігандом, який утворює численні комплексні сполуки, наприклад $K_3[Cr(SCN)_6]$, $K_3[Fe(SCN)_6]$, $K_2[Hg(SCN)_4]$. У разі утворення координаційних сполук він поводить себе як амбідентатний ліганд, оскільки може координуватися як через атом азоту, так і через атом сірки.

Існує також величезна кількість інших неорганічних сполук вуглецю, які вивчають при поглибленому освоєнні курсу.

Застосування

Вуглець та його сполуки мають велику енергетичну цінність, тому в усіх відомих формах (вугілля, газ, нафта, торф, деревина тощо) використовуються як енергоносії.

Переробкою природних форм вуглецю добувають безліч найрізноманітніших речовин, які застосовують в органічному та неорганічному синтезах.

Здатність вуглецю утворювати довгі ланцюгові, розгалужені структури використовують для штучного одержання полімерних матеріалів, плівок, замінників шкіри, гуми різного призначення, будівельних матеріалів тощо.

Велику відновну здатність вуглецю, карбідів та оксиду вуглецю(II) застосовують у металургії для добування металів пірометалургійним способом.

Значну електропровідність графіту, що поєднується з його надзвичайною хімічною стійкістю і здатністю витримувати високі температури, застосовують в електрометалургії та електрохімічних виробництвах для виготовлення електродів, плавильних тиглів, обкладання внутрішньої поверхні реакторів.

Здатність графіту сповільнювати нейтрони використовують у ядерних реакторах.

Алмази, надтверді тугоплавкі карбіди застосовують як абразивні матеріали для буріння, металообробки.

Величезну сорбційну здатність активованого вугілля використовують для вбирання газів, очищення речовин від різних небажаних домішок, у медицині.

Графіт та сполуки вуглецю використовують для зменшення тертя майже в усіх рухомих частинах механізмів як мастильні матеріали.

Твердість, доступність та довговічність природних матеріалів, що містять вуглець, забезпечують його застосування у будівельній справі (вапняк, мармур тощо).

§ 7. Силіцій

Загальна характеристика

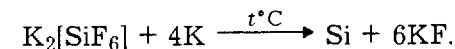
Силіцій — найближчий аналог вуглецю у ІV групі періодичної системи. За своїм поширенням у земній корі він поступається тільки кисню. Сполуки силіцію складають мінеральну основу Землі й відіграють у ній роль, подібну до тієї, яку відіграють сполуки вуглецю в розвитку життя. Такі сполуки силіцію, як пісок і каолін, з незапам'ятних часів застосовували у скловарінні та гончарному виробництві.

Поширення в природі

Вміст силіцію в земній корі становить 27,6 % (мас.). Трапляється він лише у зв'язаному стані. Найпоширенішою сполукою силіцію у природі є *кремнезем* SiO_2 . Йому відповідають звичайний річковий пісок, *кварц*, *кремій*, іноді трапляються напівкоштовні *моріон*, *цитрин*, *аметист*, *агат*, *яшма*, які забарвлені оксидами різних металів. Значно більша частина SiO_2 (близько 43 % (мас.) земної кори) хімічно зв'язана у вигляді силікатів та алюмосилікатів — *каоліну*, різних глин і гірських порід, найчастіше *гранітів*. Останні є природною сумішшю кварцу, слюди і польових шпатів. Загалом земна кора більш ніж наполовину складається із SiO_2 .

Історична довідка

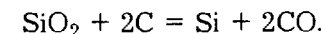
Перші зразки елементарного силіцію були добуті у 1811 р. французькими хіміками Ж. Л. Гей-Люссаком і Л. Ж. Тенаром під час пропускання пари фториду силіцію над нагрітим калієм. Однак вони точно не визначили природу отриманої ними речовини. Властивості силіцію у 1822 р. були описані видатним шведським хіміком Я. Й. Берцеліусом, який його добув за реакцією взаємодії між калієм і гексафторосилікатом калію:



Я. Й. Берцеліус назвав новий елемент силіцієм і присвоїв йому символ Si (від лат. *silex* — силіцій).

Проста речовина

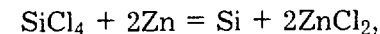
Добування. У промисловості технічний силіцій добувають відновленням SiO_2 вуглецем (коксом) в електропечах за температури 1500–1750 °C:



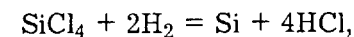
Ступінь чистоти такого силіцію може досягати 99 %, застосовують його переважно в силікотермії.

У техніці силіцій добувають переважно у вигляді сплаву із залізом (*феросиліцій*) сильним прожарюванням суміші, яка містить SiO_2 , залізну руду та вугілля. Вміст силіцію у феросиліції може змінюватися від 9 до 95 %. Сплави, що містять до 20 % Si, можна добувати в доменних печах, з більшим вмістом силіцію — в електропечах. Феросиліцій використовують переважно як легуючий компонент у виробництві кислотостійких емалей, а також для вилучення з розплавлених металів розчиненого кисню.

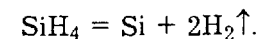
Чистий (напівпровідниковий) силіцій добувають відновленням SiCl_4 металічним цинком за температури 1000 °C:



або воднем:

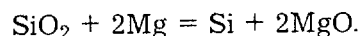


а найчистіший силіцій — розкладом силану SiH_4 за температури 600–700 °C:



Із розплавів напівпровідникового силіцію вирощують монокристали з бажаними електрофізичними та структурними властивостями.

У лабораторних умовах силіцій можна легко добути відновленням SiO_2 за високої температури металічним магнієм. Для цього суміш сухого піску з подрібненим магнієм запалюють магнієвою стрічкою:



Після охолодження одержану суміш послідовно обробляють соляною кислотою, щоб вилучити MgO , та плавиковою кислотою, в якій розчиняється надлишок SiO_2 .

Фізичні властивості. Елементарний силіцій — кристалічна непрозора речовина з граничною кубічною алмазоподібною кристалічною ґраткою. Деякі його фізичні властивості наведено нижче.

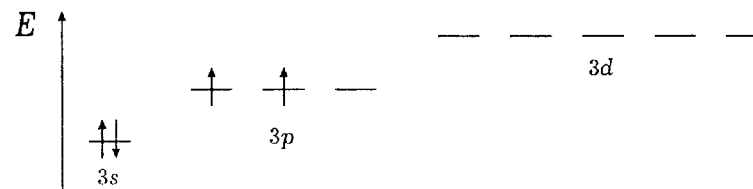
Густина, г/см ³	2,328
Температура плавлення, °С	1415
Температура кипіння, °С	3250
Твердість (за шкалою Мооса)	7
$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	49,8
ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	18,8

У кристалах простої речовини орбіталі атомів силіцію перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Порівняно з атомами вуглецю атоми силіцію мають більші радіуси, тому довжина зв'язків Si—Si в його кристалах більша за довжину зв'язків C—C , а їхня міцність — менша. Це зумовлює менші твердість і температуру плавлення кристалічного силіцію порівняно з алмазом.

Силіцій — типовий напівпровідник із шириною забороненої зони 1,08 еВ. Валентна зона його атомів утворена $3s$ - та $3p$ -орбіталами, а зона провідності — $3d$ -орбіталами. У разі підвищення температури окремі електрони атомів силіцію можуть переходити в зону провідності і створювати електричний струм. Носіями електричного струму в зоні провідності є електрони, у валентній зоні — дірки.

Природний силіцій складається з трьох нуклідів: ^{28}Si (92,27 %), ^{29}Si (4,68 %), ^{30}Si (3,05 %).

Хімічні властивості. Електронна конфігурація валентних підрівнів атома силіцію в основному стані відповідає формулі $3s^2 3p^2 (3d^0)$ та схеми



Силіцій — один з найменш електронегативних елементів серед усіх неметалів. Його електронегативність становить всього 1,8, і за цією характеристикою він наближається до деяких металів.

На валентних підрівнях атома силіцію перебуває стільки само електронів, скільки їх є в атомі вуглецю, але його електронна конфігурація відрізняється появою вакантного $3d$ -підрівня, що зумовлює істотні відмінності в поведінці цих елементів. Так, для p -орбіталей силіцію зовсім не характерна участь в утворенні π -зв'язків, а отже, кратних зв'язків між його атомами типу $\text{Si}=\text{Si}$ чи $\text{Si}\equiv\text{Si}$. Енергія зв'язку валентних електронів атома силіцію з ядром значно менша, ніж у атомі вуглецю, тому зв'язок Si—Si набагато слабкіший, ніж зв'язок C—C (відповідно 222 і 356 кДж/моль). З цієї причини ланцюги з атомів силіцію руйнуються набагато легше, ніж вуглецеві. Водночас, атоми силіцію здатні утворювати додаткові π -зв'язки за рахунок часткового перекривання власних вільних d -орбіталей з двоелектронними орбіталами партнерів по зв'язку (атомами кисню, галогенів та ін.). Зв'язки атомів силіцію з такими елементами виявляються міцнішими за відповідні зв'язки для атомів вуглецю (табл. 6.5).

Таблиця 6.5. Середні енергії зв'язків атомів силіцію та вуглецю з іншими елементами

Елемент	Енергія зв'язку, кДж/моль								
	H	C	O	F	Cl	Br	I	N	S
Вуглець	416	356	360	485	339	284	213	305	272
Силіцій	293	288	452	565	381	310	234	322	264

Інша причина, яка зумовлює зростання енергії зв'язку між атомами силіцію та активних неметалів, пов'язана зі збільшенням внеску ступеня іонності в цей зв'язок, оскільки зростає різниця електронегативностей елементів. Резонанс різних характерів зв'язку (іонного та ковалентного) посилює енергію хімічного зв'язку загалом.

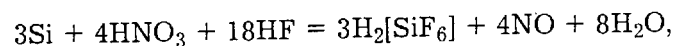
Із наведених даних видно, що атом силіцію не утворює таких міцних зв'язків з атомами водню, як вуглець, і навпаки його зв'язки з атомами кисню значно міцніші. Прямим наслідком цього є різке зменшення числа стійких водневих сполук силіцію порівняно з вуглеводнями і водночас збільшення різноманітності сполук силіцію з киснем. Це позначається на порівняльній різноманітності органічного та мінерального світу: тоді як окремих видів живих організмів відомо понад мільйон, різних мінералів відомо лише близько трьох тисяч.

Більша міцність зв'язку Si—O позначається на всій хімії силіцію. Так, для вуглецю відома лише одна гідратна форма вищого оксиду — вугільна кислота H_2CO_3 , а для силіцію існує багато похідних найрізноманітніших гідратних форм оксиду силіцію SiO_2 . Міцні зв'язки Si—O—Si у хімії силіцію відіграють таку саму роль, як і зв'язки C—C у хімії вуглецю.

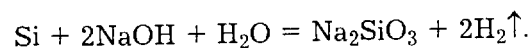
У переважній більшості сполук силіцію його координаційне число дорівнює чотирьом, і ці чотири зв'язки він утворює за рахунок sp^3 -гібризованого стану. Водночас на відміну від вуглецю силіцій утворює також сполуки з координаційним числом шість, коли зв'язки виникають за участю sp^3d^2 -гібризованих орбіталей (така ситуація реалізується, наприклад, у молекулі гексафторсилікатної кислоти $H_2[SiF_6]$).

У сполуках з неметалами силіцій має ступінь окиснення +4, а з найактивнішими металами -4. Чисто іонних сполук силіцій не утворює, оскільки гіпотетичний іон Si^{4-} внаслідок величезного негативного заряду та великих розмірів дуже нестійкий і не може стабілізуватися певним хімічним оточенням інших атомів.

Елементарний силіцій, особливо кристалічний, як і вуглець, за звичайних умов хімічно досить пасивний. Він не розчиняється у кислотах, тоді як більш активний аморфний силіцій реагує із сумішшю концентрованих плавикової та азотної кислот:

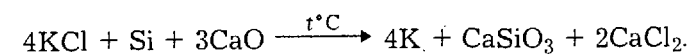
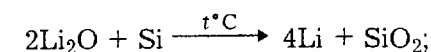
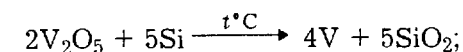
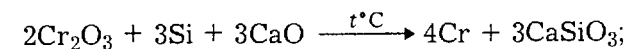


і легко розчиняється навіть у розбавлених розчинах сильних лугів:



Аморфний силіцій за звичайних умов безпосередньо взаємодіє лише зі фтором, у разі нагрівання до температури 400–600 °C — з киснем, хлором, бромом і сіркою, а за дуже високої температури — з азотом і вуглецем. Під час розчинення у розплавлених металах він може утворювати з ними хімічні сполуки (силіциди).

Силіцій має велику спорідненість до кисню ($\Delta G_{298}^0 = -864,2$ кДж/моль), що використовують у силікотермічному способі добування металів з їхніх сполук. Силіцій у таких реакціях є відновником:



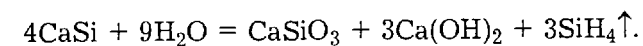
Хімічну поведінку силіцію ілюструє наведена нижче таблиця:

Силіцій	Кімнатна температура	із сумішшю концентрованих HF і $HNO_3 \rightarrow H_2SiO_3$ з розчином NaOH $\rightarrow Na_2SiO_3$ із $F_2 \rightarrow SiF_4$
	Нагрівання	з активними металами $\rightarrow Me_2^{II}Si$ з киснем $\rightarrow SiO_2$ з галогенами $\rightarrow SiX_4$ (X — Cl, Br, I) із сіркою $\rightarrow SiS_2$ з азотом $\rightarrow Si_3N_4$

Сполуки

Сполуки з металами. З деякими металами силіцій може утворювати бінарні сполуки. В разі розчинення у розплавах він взаємодіє з Li, Ca, Mg, Fe, Pt, Bi та деякими іншими з утворенням силіцидів, наприклад: Li_3Si , $CaSi$, $CaSi_2$, Mg_2Si .

Силіциди найактивніших металів легко розкладаються водою або кислотами і за типом хімічного зв'язку належать до іонно-ковалентних сполук:



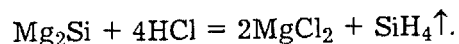
Продукти взаємодії силіцію з d-металами є металопоподобними, це дуже тверді, хімічно інертні речовини. Дуже часто їхній склад важко пояснити на підставі звичайних уявлень про валентність елементів, наприклад: Mn_3Si , Mn_5Si_3 , $MnSi_2$, Cr_3Si , Cr_5Si_3 , $CrSi$, $CrSi_2$.

Силіцій не взаємодіє з Zn, Al, Sn, Pb, Ag, Au, тому його можна перекристалізувати з розплавів цих металів. Найчастіше з такою метою використовують цинк.

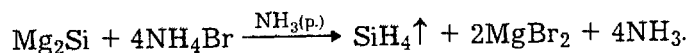
Сполуки з воднем. З воднем силіцій безпосередньо не реагує, про що свідчать значення енергій Гіббса утворення його найпростіших водневих сполук:

Сполука	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
SiH ₄	57,2
Si ₂ H ₆	126,1

Водночас водневих сполук силіцію, які називають *силанами*, відомо досить багато. Їх добувають непрямими способами — взаємодією силіцидів металів з розбавленими розчинами кислот:



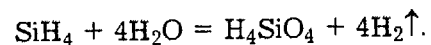
За таких умов зазвичай утворюється суміш силанів від SiH₄ до Si₈H₁₈, але їх вихід не перевищує 25 %, оскільки силани легко руйнуються водою. Збільшити вихід силанів можна проведенням реакцій у рідкому аміаку:



Силани — це леткі отруйні речовини. Їхні відновні властивості порівняно з вуглеводнями виражені набагато сильніше внаслідок слабкості зв'язків Si—Si та Si—H, тому на повітрі силани самозаймаються (вибухають) з виділенням великої кількості теплоти:

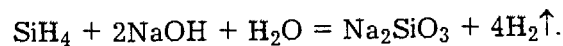


а у воді швидко гідролізують:

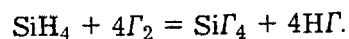


Оскільки електронегативність силіцію менша, ніж водню, вважають, що ступінь окиснення водню в силанах дорівнює -1, і тому взаємодія з водою є окисно-відновною реакцією диспропорціювання, де відновником є водень силану, а окисником — водень води.

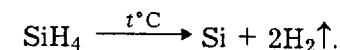
За наявності лугів остання реакція відбувається швидше:



Взаємодія силанів з галогенами має характер вибуху:



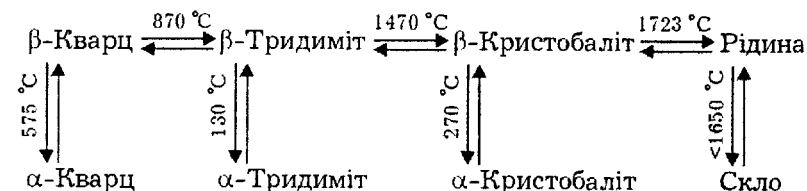
У разі нагрівання без доступу повітря силани легко розкладаються на елементи, що використовують для одержання чистого силіцію:



Сполуки з киснем. З киснем силіцій енергійно взаємодіє в разі нагрівання з утворенням оксиду силіцію(IV) SiO₂:



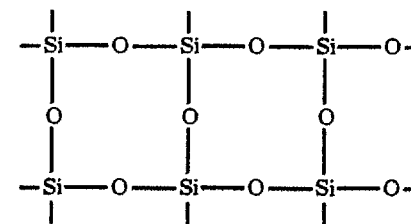
Природний оксид силіцію(IV) SiO₂ трапляється у двох формах: кристалічній (кварц) та аморфній. Кристалічний SiO₂ існує в кількох модифікаціях, які взаємно перетворюються одна на одну за схемою:



Звичайною формою SiO₂ є α-кварц. Кварц, тридиміт і кристобаліт здатні взаємно перетворюватись, але ці перетворення дуже сповільнені. Тому тридиміт і кристобаліт, незважаючи на свою термодинамічну нестабільність, можуть як завгодно довго зберігатися за кімнатної температури й існувати у вигляді самостійних мінералів.

У разі швидкого охолодження розплаву не встигає відбутися кристалізація і виникає аморфна склоподібна форма SiO₂ — плавлений кварц (*кварцове скло*).

Різноманітні модифікації SiO₂ — це неорганічні гетероланцюгові полімери:



які є велетенськими молекулярними утвореннями з міцними ковалентними зв'язками Si—O—Si. У таких кристалах кожен атом силіцію тетраедрично оточений чотирма атомами кисню, а атоми

кисню в свою чергу є спільними для двох таких тетраедрів (рис. 6.19).

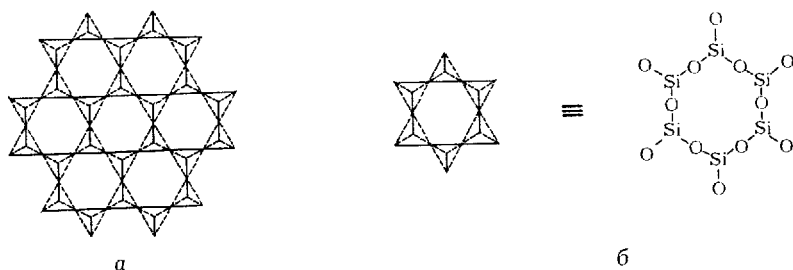


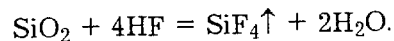
Рис. 6.19. Двовимірне схематичне зображення кристалічної структури кварцу (а) та сполучення атома силіцію з чотирма атомами кисню (б)

У двовимірному зображенні четвертий атом кисню розташований над площиною рисунка і тому не показаний.

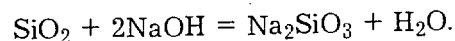
Силіційкисневі тетраедри, сполучаючись між собою, закручуються у спіралі за типом гвинтових східців. Спіралі у просторі розміщуються паралельно одна одній так, що кожна з них зв'язується з шістьма сусідніми спіралями, які оточують її. Кристалічну форму кварцу з правою гвинтовими спіралями називають α -кварцом, а з лівогвинтовими — β -кварцом. Обидві ці форми є оптичними ізомерами.

За звичайних умов полімерний SiO_2 майже не розчиняється у воді, а у воді, нагрітій під тиском до температури понад 100°C , кварц має порівняно велику розчинність, що використовують для вирощування його штучних монокристалів.

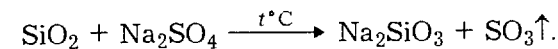
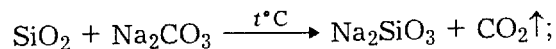
Відносно кислот SiO_2 дуже стійкий. Він розчиняється тільки у плавиковій кислоті внаслідок утворення леткого SiF_4 з міцними зв'язками $\text{Si}-\text{F}$ порівняно із $\text{Si}-\text{O}$ (див. табл. 6.2):



У розчинах лугів SiO_2 розчиняється повільно, а з їхніми розплавами реагує досить швидко з утворенням силікатів:

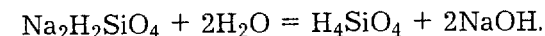
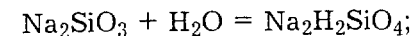


Оксид силіцію(IV) SiO_2 з повним правом можна вважати ангідридом *силікатної кислоти*. Як дуже малолетка сполука, він витісняє інші ангідриди кислот у разі сплавляння із солями. Цю здатність SiO_2 використовують, наприклад, у скловарінні:

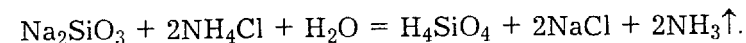


Переважає більшість солей *метасилікатної* кислоти не розчинна у воді. Силікат натрію Na_2SiO_3 є однією з небагатьох розчинних солей силіцію. Цю сіль називають *розчинним склом*, а її водні розчини — *рідким склом*.

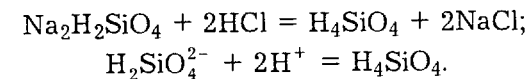
Силікатна кислота є слабкою, її розчинна частина дисоціює дуже мало ($K_1 = 1 \cdot 10^{-10}$). Водні розчини силікату натрію внаслідок гідролізу мають дуже лужну реакцію і велику в'язкість за рахунок утворення полімерних форм *ортосилікатної* кислоти (*силікатний клей*):



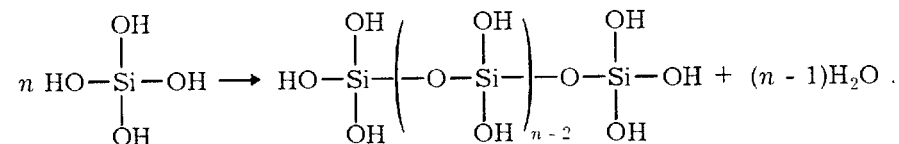
Деякі солі силікатної кислоти із слабкими основами в розчині повністю гідролізують, тому їх не можна добути за реакцією подвійного обміну:



Із розчинів власних солей силікатна кислота витісняється розчинами інших кислот, у тому числі й вугільною. При цьому спочатку виділяється розчинна у воді ортосилікатна кислота, яка може існувати у дуже розбавлених розчинах:



У разі підвищення її концентрації або просто під час стояння вона полімеризується:



У такому ланцюговому полімері елементарною ланкою є H_2SiO_3 . Однак внаслідок подальшої конденсації за рахунок решти OH -груп можливе утворення розгалужених, сітчастих та об'ємних полімерів, і в решті-решт — полімеру SiO_2 . При цьому в будь-яких полімерних формах силікатної кислоти зберігається тетраедричне оточення атомів силіцію атомами кисню. Ці полімери нерозчинні, драгледоподібні, не мають сталого складу (їх познача-

ють загальною формулою $(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ і певної основності. За $x > 1$ їм відповідають так звані *полісилікатні* кислоти, похідними яких за хімічним складом можна вважати різноманітні природні мінерали.

Силікатні мінерали є найпоширенішими складовими земної кори, які використовують для різних практичних цілей. Їх добувають у значно більших обсягах, ніж руди, з яких отримують метали. Якими складними вони не здавалися б, усі вони без винятку містять у своєму складі силіційкисневі тетраедри, по-різному сполучені між собою, чим і пояснюється різноманітність силікатних сполук.

За складом та характером просторової будови силікатні мінерали можна систематизувати в кілька великих груп.

До першої належать прості ортосилікати, які розглядають як солі ортосилікатної кислоти: *циркон* ZrSiO_4 , *фенакіт* Be_2SiO_4 , *форстерит* Mg_2SiO_4 , *олівін* $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ та ін.

Значно частіше до складу силікатів входять полімерні іони.

Другу групу становлять нециклічні силікати з димерним іоном $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, який першим утворюється під час конденсації ортосилікатних іонів: *тортвейт* $\text{Sc}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, *геміморфіт* $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та ін.

До третьої групи належать силікати з іонами $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ та $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, будову яких подано на рис. 6.20. Цю групу становлять *бенойт* $\text{Ba}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, *воластоніт* $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, *берил* $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (коштовний камінь). Такі полісилікатні іони можна розглядати як продукти тримеризації або гексамеризації іонів SiO_3^{2-} .

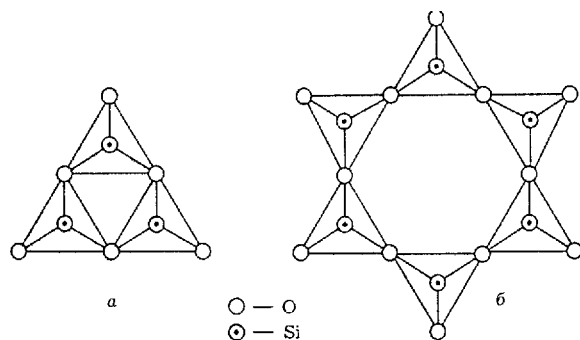
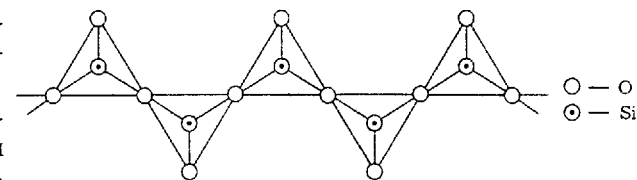


Рис. 6.20. Схематичне зображення будови іонів $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (а) та $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ (б)

Крім силікатних полімерів з ізольованими структурами, є два великі класи силікатів з нескінченними ланцюгами — *піроксени*

та *амфіболи* (четверта група). У піроксенах іони SiO_3^{2-} утворюють нескінченні ланцюги $(\text{SiO}_3^{2-})_x$ (рис. 6.21):



енстатит MoSiO_3 , *діонсид* $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, *сподумен* $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. Формули цих мінералів виражають лише їх стехіометричний склад і не відбивають їхньої будови. В амфіболах утворюються стрічки завдяки сполученню між собою через атоми кисню піроксенових ланцюгів з найпростішим іоном $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ (рис. 6.22). Прикладами амфіболів є *тремоліт* $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$, *хризотил* $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (представник азбестів).

У ланцюгових силікатах окремі ланцюги розміщені паралельно один одному і сполучені між собою катіонами металів за рахунок переважно іонних зв'язків. При цьому роль катіонів полягає тільки у забезпеченні електронейтральності сполук загалом.

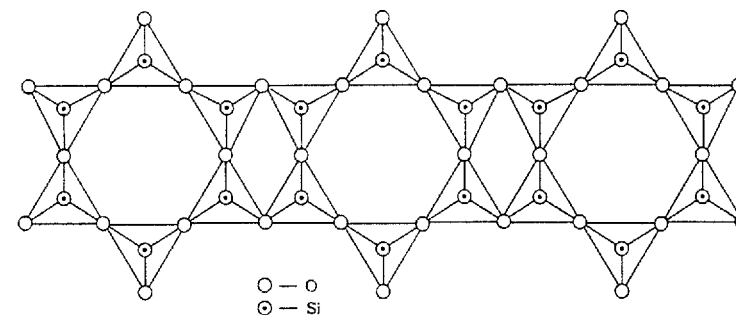


Рис. 6.22. Фрагмент амфіболової стрічки $(\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-})_x$

До п'ятої групи входять силікати з нескінченними листовими аніонами $[\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}]_x$. Вони утворюються в разі подальшої конденсації силікатних іонів або площинного зшивання атомами кисню амфіболових стрічок. Так виникають нескінченні шари, які скріплюються між собою катіонами. Прикладом таких мінералів є *слюди* (рис. 6.23), зокрема *талък* $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$.

Шосту групу утворює описана вище об'ємна каркасна структура кварцу SiO_2 . Якщо в такій структурі атоми силіцію частково заміщені на атоми алюмінію, для яких також характерним є тетраедричне оточення атомами кисню, то при цьому утворю-

ються каркасні алюмосилікати. Зокрема, в разі заміщення одного із чотирьох атомів силіцію виникають польові шпати: ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$, альбіт $Na[AlSi_3O_8]$; двох атомів силіцію на два атоми алюмінію — анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

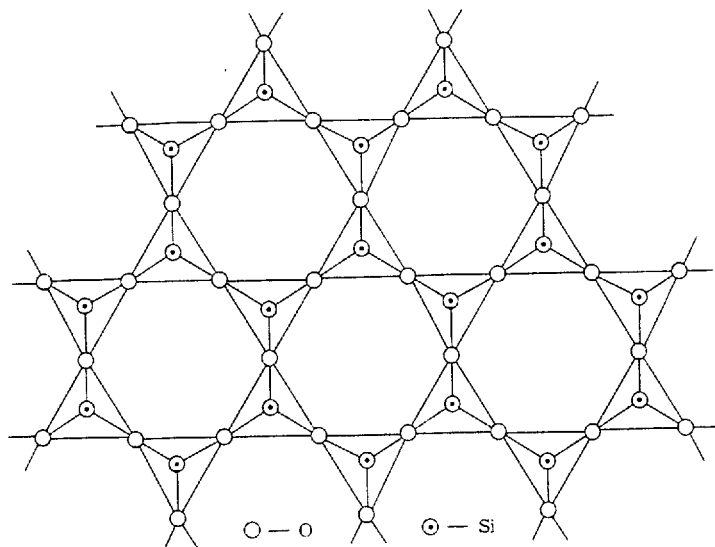


Рис. 6.23. Шарувата структура силікатів (слюди)

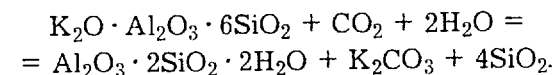
Представниками алюмосилікатів є також *цеоліти* складу $Me_{k/n}^{n+}(AlO_2)_k(SiO_2)_l \cdot mH_2O$, де k, l, m, n — цілі числа, Me — іон лужного або лужноземельного металу. Прикладом може бути $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$. Він зневоднюється за температури близько $350^\circ C$. Зневоднені цеоліти мають ажурну структуру, містять канали однакового розміру, які для різних типів цеолітів змінюються від 100 до тисяч пікометрів. Ці речовини використовують як ефективні сорбенти. За їх допомогою можна очищувати рідини, гази, тому їх ще називають «молекулярними ситами».

Прикладами алюмосилікатних мінералів із шаруватою структурою є глинисті мінерали. Вони містять полімерний шар гідроксиду алюмінію, який виражають загальною формулою $Al_2(OH)_6$ і називають *гібситним шаром*. У таких мінералах гібситний шар з двох боків покритий силікатними шарами. Гібситний шар здатний утворювати кисневі містки у двох напрямках — вгору і вниз від листка і, таким чином, шаруватий кристал складається з трьох шарів, які сполучені між собою міцними ковалентними зв'язками.

Більшість глинистих мінералів мають властивості гігантських аніонів. Їхні негативні заряди виникають внаслідок ізоморфного заміщення, коли атом чотиривалентного силіцію заміщується на атом тривалентного алюмінію з такими самими розмірами.

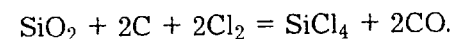
Склад силікатних мінералів часто позначають як зв'язані оксиди, наприклад: *каолін* $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, *ортоклаз* $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, *берил* $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Силікатні мінерали утворились і утворюються досі внаслідок активних геологічних процесів у земній корі, зокрема вулканічної діяльності. Після утворення мінерали потрапляють під постійний вплив різних чинників навколишнього середовища — тепла, холоду, вітру, води, атмосферних газів тощо. Під їх впливом відбувається поступове руйнування мінералів, яке називають *вивітрюванням*. Наприклад, руйнування ортоклазу — одного зі складових граніту призводить до утворення розчинної солі, каоліну і піску як кінцевих продуктів вивітрювання (подібно до того, як CO_2 і H_2O є кінцевими продуктами окиснення органічних речовин):

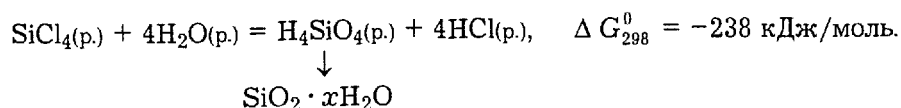


Силікатні матеріали у величезних кількостях виробляють штучно. За обсягами виробництва серед штучних силікатів чільне місце посідає скло. Склад звичайного віконного скла виражають формулою $Na_2CaSi_6O_{14}$ або $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Частковою заміною атомів Na, Ca, Si на атоми інших елементів одержують багато найрізноманітніших спеціальних сортів скла. Наприклад, скло для лабораторного посуду містить значні кількості оксидів B_2O_3 і Al_2O_3 . Воно характеризується високою хімічною стійкістю (особливо кислотостійкістю) та низьким коефіцієнтом термічного розширення.

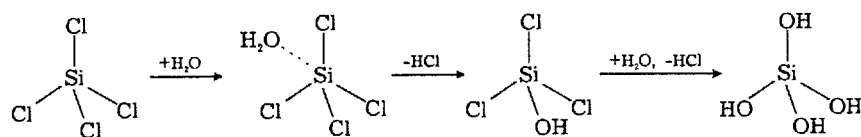
Сполуки з галогенами. З галогенами силіцій утворює найпростіші сполуки типу SiF_4 . Зі фтором він взаємодіє за звичайних умов з утворенням стійкого газоподібного фториду силіцію SiF_4 . З іншими галогенами реагує лише під час нагрівання. Сполуки $SiCl_4$ і $SiBr_4$ — рідини, а SiI_4 — тверда речовина. Тетрахлорид силіцію, як і хлоропохідні деяких інших елементів, можна добути, пропускаючи хлор над розжареною сумішшю SiO_2 і вугілля:



Тетрагалогеніди силіцію — дуже реакційноздатні сполуки. Як галогенангідриди ортосилікатної кислоти, вони легко гідролізують, причому гідроліз може відбуватися поступово:

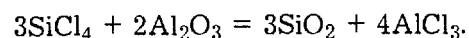


Механізм гідролізу галогенідів силіцію SiF_4 розглядають як результат послідовного відщеплення молекул галогеноводню HF і приєднання молекул води до утворення H_4SiO_4 , наприклад:

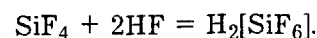


Далі молекули ортосилікатної кислоти зазнають поліконденсації. Внаслідок гідролізу тетрагалогеніди силіцію димлять на повітрі, тому, зокрема SiCl_4 , використовують для створення штучного туману.

Тетрахлорид SiCl_4 є активним хлоруючим реагентом, він може взаємодіяти з оксидами металів або неметалів і перетворювати їх на хлориди:



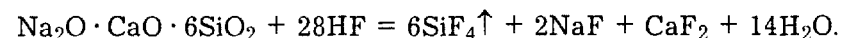
Тетрафторид силіцію SiF_4 може взаємодіяти з плавиковою кислотою HF з утворенням *гексафторосилікатної* кислоти:



У цій кислоті атом силіцію перебуває у sp^3d^2 -гібризованому стані і його координаційне число дорівнює 6. Фторосилікатна кислота у вільному стані не виділена. На відміну від H_2SiO_3 вона є сильною, подібною за силою до сірчаної кислоти. Це зумовлено слабкою взаємодією водневих іонів з гексафторосилікатним комплексом. Більшість солей цієї кислоти добре розчиняється у воді, тільки солі лужних та лужноземельних металів мають малу розчинність. Так, лише 2 г $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ розчиняється за звичайних умов у 100 г води. Цим користуються для витіснення інших кислот (наприклад HClO_3 , HClO_4) з розчинів їхніх калійних солей. Навпаки, фторосилікати магнію, цинку та алюмінію є лег-

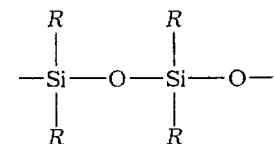
корозійними. Під назвою «*флюати*» їх застосовують у будівельній справі для надання зацементованим поверхням водонепроникності. Сама кислота та її солі отруйні, що використовують для дезінфекції та боротьби зі шкідниками рослин.

Внаслідок утворення леткого SiF_4 скло руйнується плавиковою кислотою:



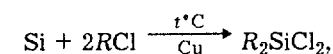
Інші тетрагалогеніди силіцію гексагалогеносполук не утворюють. Їхня стійкість до дії різних реагентів та нагрівання зменшується в напрямку до SiI_4 .

Алкілгалогенопохідні силіцію використовують для одержання великого класу так званих силіційорганічних сполук (*силіконів*) — високомолекулярних речовин, найпростіша ланка яких має такий вигляд:

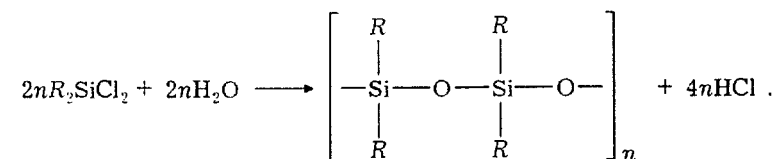


де R — органічний радикал.

Їх добувають у дві стадії: спочатку реалізують каталітичний синтез з утворенням алкілгалогенопохідних:

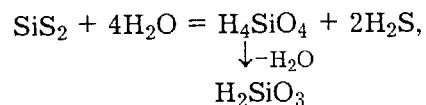


а потім останні піддають гідролізу:

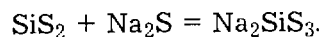


Властивості силіконів визначають відношенням числа радикалів R до числа атомів Si : якщо $\text{R} : \text{Si} > 2$, то утворюються густі рідини; якщо $\text{R} : \text{Si} \approx 2$ — еластичні каучукоподібні маси; якщо $\text{R} : \text{Si} < 2$ — тверді речовини різного ступеня жорсткості. Змінюючи R , можна досить легко змінювати властивості силіконів. Силікони застосовують як довговічні мастила, для виготовлення термостійкої гуми, створення стійких лаків та пластмас тощо.

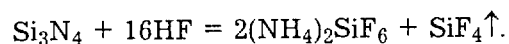
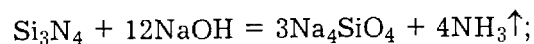
Сполуки із сіркою. Із сіркою аморфний силіцій взаємодіє лише за температури близько 600 °С з утворенням полімерного сульфиду силіцію SiS_2 , який утворює голчасті кристали. Водою він повільно руйнується:



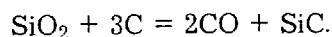
а під час взаємодії із сульфідами лужних металів перетворюється на солі нестійкої *тіосилікатної* кислоти, тому SiS_2 належить до тіоангідридів:



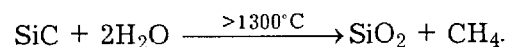
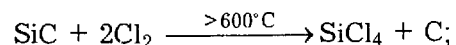
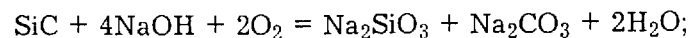
Сполуки з азотом. З азотом аморфний силіцій взаємодіє лише за температури понад 1300 °С. При цьому утворюється нітрид силіцію Si_3N_4 — тверда стійка сполука, що повільно руйнується лише розплавом лугу або гарячою концентрованою плавиковою кислотою:



Сполуки з вуглецем. З вуглецем силіцій та його оксид SiO_2 реагують в електропечах за температури близько 2300 °С з утворенням карбиду силіцію:

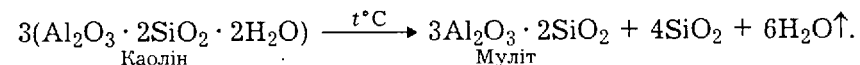


Карбід силіцію SiC — дуже тверда (за твердістю наближається до алмазу, оскільки зв'язок $\text{Si}-\text{C}$ менш міцний порівняно зі зв'язком $\text{C}-\text{C}$), тугоплавка речовина, що має напівпровідникові властивості. За звичайних умов SiC хімічно стійкий, а під час нагрівання руйнується розплавами лугів (за наявності кисню), хлором, гарячою водяною парою:



Застосування

Доступність, значна твердість, низька теплопровідність та довговічність природних силікатних матеріалів зумовили надзвичайно широке застосування їх у будівельній справі. Передусім це граніти, глини, пісок тощо. Багато силікатних матеріалів та виробів виготовляють штучно, зокрема цеглу, різноманітну кераміку, вогнетриви. Під час виробництва кераміки використовують алюмосилікати, які внаслідок термічної обробки мулітизуються, утворюючи термостійку сполуку *муліт*:



Світлопроникність, велика твердість, можливість надання найрізноманітніших форм, хімічна інертність, безліч властивостей залежно від складу, доступність у виготовленні зробили скло одним із найпривабливіших і найзастосовніших матеріалів упродовж усього періоду розвитку цивілізації.

Портландцемент, який виробляють сотнями мільйонів тонн і широко застосовують як в'язучий засіб у будівництві, також є силікатним матеріалом.

Здатність силіцію надавати магнітної проникності сталям використовують під час виготовлення динамної та трансформаторної сталі. Завдяки високій кислототривкості чавунів, які містять 15–17 % Si , їх застосовують у хімічному машинобудуванні. Феросиліцій додають до розплаву під час виплавляння сталі для видалення кисню. При цьому утворюється SiO_2 , який переходить у шлак.

Напівпровідникові властивості чистого силіцію використовують під час виготовлення робочих елементів електронної техніки, а п'єзоелектричні властивості кристалічного кварцу — ультразвукових вібраторів, еталонів частоти.

Низький коефіцієнт термічного розширення чистого кварцу, його термостійкість, кислотостійкість, здатність пропускати ультрафіолетове випромінювання застосовують під час виготовлення спеціального посуду. Надчистий кварц іде на виготовлення волоконної оптики.

Міцність і термостійкість скловолкна забезпечують його застосування для виготовлення тканин, склопластиків, будівельних матеріалів, а величезні міцність і стійкість частково закритого скляного матеріалу (*ситалу*) — у будівництві.

Сорбційні властивості цеолітів, силікагелів використовують для очищення газів, рідин, у медицині.

Висока твердість карборунду забезпечує його використання під час виготовлення бурового інструменту, для шліфування та полірування металів.

Обробкою розчином силікату натрію створюють вогнезахисний шар і надають деревині вогнезахисних властивостей. Дезінфекційні властивості H_2SiF_6 використовують у пивоварінні.

§ 8. Германій, олово, свинець

Загальна характеристика

У германію, олово і свинець більше спільного у хімічній поведінці, ніж у типових елементів IV групи — вуглецю і силіцію. Германій, олово і свинець розміщені відповідно у четвертому, п'ятому і шостому періодах, а тому зі збільшенням числа енергетичних рівнів зростають радіуси їхніх атомів і, відповідно, посилюється металічний характер: германій належить до неметалів, олово й, особливо, свинець мають металічні властивості.

Електронна конфігурація валентних підрівнів атомів елементів підгрупи германію в основному стані аналогічна конфігурації типових елементів IV групи — вуглецю і силіцію — ns^2np^2 , але в атомах германію й олова ці підрівні формуються після $(n-1)d^{10}$ -підрівня, а в атомах свинцю — після $4f^{14}5d^{10}$ -підрівня. Це істотно позначається на властивостях елементів. Оскільки $3d$ - та $4f$ -підрівні є кайносиметричними, то в атомах елементів, де вони формуються, відбувається значне стиснення атомів. Ефект стиснення спричинює значне збільшення екранування валентних електронів, а також зумовлює той факт, що електронегативність германію виявляється вищою, ніж у силіцію. В свою чергу це утруднює перехід у збуджений стан $ns^2np^2 \rightarrow ns^1np^3$ і зменшує участь ns -електронів в утворенні хімічних зв'язків. З огляду на викладене в ряду цих елементів зменшується стійкість вищого ступеня окиснення +4 і зростає стійкість ступеня окиснення +2. Для германію ступінь окиснення +4 значно характерніший, тому сполуки з таким ступенем стійкості, ніж сполуки зі ступенем окиснення +2, для свинцю характерніший ступінь окиснення +2, а для олова ступені окиснення +2 і +4 характерні приблизно однаково.

Деякі характеристики елементів підгрупи германію наведено в табл. 6.6.

Таблиця 6.6. Характеристики елементів підгрупи германію

Показник	Ge	Sn	Pb
Порядковий номер	32	50	82
Атомна маса	72,59	118,69	207,19
Радіус атома, пм	139	158	175
Радіус іона Me^{4+} , пм	53	71	84
Вміст у земній корі, % (мас.)	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Поширення в природі

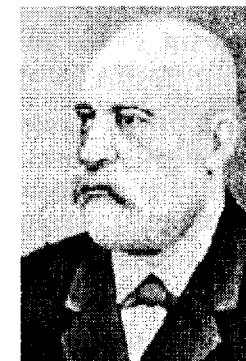
Германій є розсіяним елементом, він не утворює власних мінералів, які мали б промислове значення. Багаті на германій мінерали *германіт* $\text{Cu}_8(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ga})_2(\text{As}, \text{Ge})\text{S}_{11}$ та *аргіродит* $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ трапляються дуже рідко. Основна його кількість міститься у поліметалічних, мідно-цинкових та цинкових рудах, а також у вугіллі.

Найважливішими мінералами олова і свинцю є *каситерит* (олов'яний камінь) SnO_2 та *галеніт* (свинцевий блиск) PbS .

Історична довідка

Германій був відкритий К. О. Вінклером у 1836 р. під час проведення хімічного аналізу нового мінералу аргіродиту $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, знайденого у 1835 р.

Клеменс Олександр Вінклер (1838–1904) — німецький хімік. Основні дослідження присвячені неорганічній та аналітичній хімії. Розробив спосіб визначення гідроксиду натрію у присутності карбонатів лужних металів. Відкрив новий хімічний елемент, який назвав германієм. Розробив газовий аналіз, вдосконалив методи гравіметричного та титриметричного аналізів. У 1875 р. розробив промисловий спосіб одержання сірчаного ангідриду, чим було започатковано виробництво сірчаної кислоти контактним способом. Запропонував метод якісного визначення оксиду вуглецю(II) за допомогою хлориду паладію. Одержав (1891 р.) гідриди берилію, магнію, кальцію, барію, церію, цирконію, торію шляхом відновлення їх кисневих сполук магнієм в атмосфері водню.



Клеменс Олександр
Вінклер

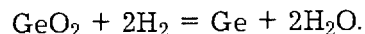
Існування германію передбачив Д. І. Менделєєв ще у 1871 р. Він назвав цей невідомий у той час елемент *екасиліцієм* і з високою точністю, яка згодом вразила усіх хіміків, передбачив його властивості, а також властивості основних його сполук (оксиду, сульфїду, галогенїдів). Д. І. Менделєєв навіть запропонував спосіб добування цього елемента — відновленням його оксиду воднем.

Олово і свинець як метали відомі з давніх-давен. Вироби з них знайдено у стародавніх єгипетських гробницях. Взагалі олово у вигляді сплаву з міддю (бронза) відіграло величезну роль в історії культури. Свинець, який тоді видобували в основному в Іспанії, використовували вже в стародавньому Римі у великій кількості для виготовлення труб знаменитих водопроводів, а також свинцевих білил, сурику та інших корисних речовин. При

цьому, незважаючи на широке застосування, за античних часів олово і свинець не досить чітко відрізняли один від одного. Лише в період процвітання алхімії вони були визнані за абсолютно різні метали.

Прості речовини

Добування. Германій добувають з побічних продуктів переробки руд кольорових металів, а також виділяють із золи, що утворюється після спалювання деяких видів вугілля, та відходів коксохімічних виробництв. Спочатку одержують тетрахлорид германію GeCl_4 , який відганяють фракційною перегонкою ($t_{\text{кип}} = 81,3^\circ\text{C}$), а потім піддають його гідролізу, перетворюючи на GeO_2 . Останній висушують і відновлюють воднем за температури $650\text{--}700^\circ\text{C}$:



Оскільки основне застосування германію — техніка напівпровідників, то вимогою до нього є надвисока чистота (частка домішок не повинна перевищувати $10^{-9}\%$ (ат.)). Очищують германій (як і силіцій) методом *зонної плавки*. Принцип методу полягає в тому, що домішки неоднаковою мірою концентруються у рівноважних твердій і рідкій фазах. Тверда фаза збіднюється на домішки і вони концентруються у розплаві. В циліндричну піч (рис. 6.24) з кільцями, що нагріваються до високої температури,

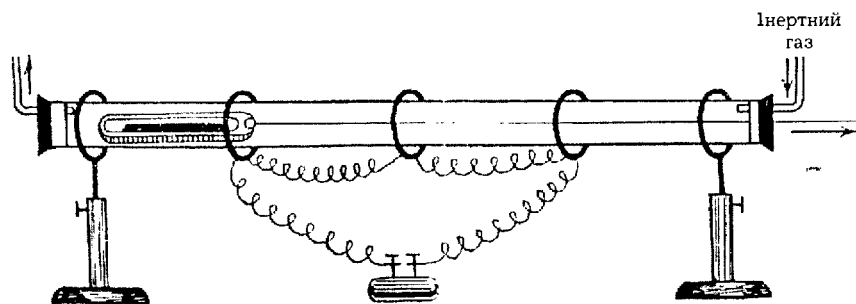


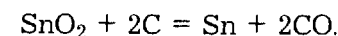
Рис. 6.24. Піч для очищення германію методом зонної плавки

вміщують вакуумовану або заповнену інертним газом кварцову чи графітову камеру, в якій розміщений човник зі зливком спектрально чистого германію. Коли човник (або циліндрична піч) дуже повільно (швидкість не повинна перевищувати 1 см за годину) переміщується вздовж камери, то зливком частково плавиться на дуже малій ділянці з боку гарячого кільця. При по-

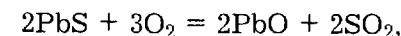
ступовому плавленні зливка найбільш легкоплавкі домішки видаляються з розплавленої зони, а більш тугоплавкі залишаються. Звичайно для очищення та одержання ультрачистого германію процес повторюють десятки разів, а потім забруднений кінець стопу, де концентруються усі домішки, відрізають.

Щорічний світовий видобуток германію становить кілька сотень тонн.

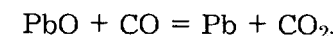
Для добування олова олов'яну руду спочатку збагачують методом флотації, а потім відновлюють вугіллям (можна використовувати також Al або Zn):



Для добування свинцю мінерал *галеніт* PbS спочатку випалюють:



потім свинець відновлюють оксидом вуглецю(II), який утворюється під час взаємодії кисню з коксом:



Чисті олово і свинець добувають електролізом розчинів SnSO_4 і $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$. Щорічні світові обсяги добування олова та свинцю вимірюють сотнями тисяч тонн.

Фізичні властивості. За фізичними властивостями германій подібний до силіцію, а олово і свинець — типові метали відповідно білого та блакитно-сірого кольору.

Твердість і крихкість елементів швидко зменшуються в ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$: германій надзвичайно твердий і крихкий, а свинець дряпається нігтем и прокатується в тонкі листи. Олово займає проміжне положення.

Деякі характеристики металічних германію, олова і свинцю наведено в табл. 6.7.

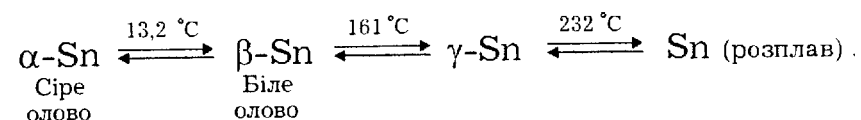
Таблиця 6.7. Характеристики елементів підгрупи германію

Показник	Ge	Sn	Pb
Густина, г/см^3	5,35	5,846 (α -Sn) 7,295 (β -Sn) 6,54 (γ -Sn)	11,34
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	958,5	231,84	327,4
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	2700	2362	1725
Твердість (за шкалою Мооса)	6,3	1,5–1,8	1,5
Електропровідність ($\text{Hg} = 1$)	—	7,2	4,6
E^0 , В ($\text{Me}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Me}$)	0,001	-0,140	-0,126

Германій, як і силіцій, має одну структурну форму, подібну до алмазу. За температури понад 550 °C він стає пластичним і піддається механічній обробці. Густина розплавленого германію більша, ніж кристалічного (як це простежується для води). Кристалічний германій має напівпровідникові властивості (n-типу) із шириною забороненої зони $\Delta E = 0,785$ eV.

За високого тиску і помірного нагрівання (3000 МПа, 100 °C) германій перетворюється на Ge(II) з кристалічною граткою, подібною до білого олова. Аналогічно одержано також Ge(III) і Ge(IV) з більш щільною упаковкою порівняно зі звичайним германієм. Електропровідність усіх штучно добутих модифікацій германію вища, ніж звичайного.

Олово має три кристалічні модифікації, які термічно перетворюються одна на одну:



α -Олово (сіре олово) має структуру алмазу. Ця форма стабільна за низьких температур; за температури понад 13,2°C вона оборотно перетворюється на β -олово (біле олово), що має металічну природу. Вони істотно відрізняються між собою за густиною. Це пов'язано з тим, що β -олово вже має щільну металічну упаковку, густина якої значно вища, ніж α -олова із структурою алмазу. Перехід до γ -олова супроводжується зменшенням густини, воно стає крихким, і його легко розтерти в порошок.

Взаємне перетворення α -Sn \rightleftharpoons β -Sn відбувається надзвичайно повільно. Перехід β -олова в α -форму прискорюється в разі зниження температури, і ця швидкість стає максимальною за температури -33 °C. Особливо швидко цей процес відбувається за наявності деякої кількості α -олова, часточки якого є центрами кристалізації. Таке перетворення називають олов'яною чумою. Оскільки питомий об'єм α -олова на 25,6 % більший за питомий об'єм β -олова, то вироби з олова за низьких температур розсипаються на порошок. Причини олов'яної чуми вперше були з'ясовані голландським фізикохіміком Е. Ю. Когеном (1869–1944).

Історії відомі трагічні наслідки цього перетворення. Саме олов'яна чума перервала індійський похід Александра Македонського (356–323 рр. до н.е.). Нерідко вона спостерігалась і пізніше, оскільки домашній по-

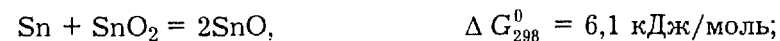
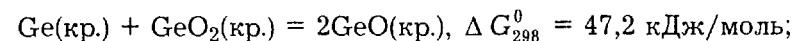
суд заможних верств населення виготовляли переважно з різних сплавів на основі олова. Дуже часто страждали органі труби, які виготовляли з досить чистого олова. У 1912 р. внаслідок руйнування запаяних оловом емкостей з пальним загинула експедиція капітана Р. Ф. Скотта (1868–1912) на Південний полюс. Можливість виникнення олов'яної чуми слід враховувати при зберіганні запасів олова.

Свинець має лише одну металічну модифікацію.

Германій і свинець мають по 4, а олово — 10 стабільних ізотопів.

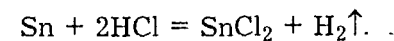
Хімічні властивості. Хімічна поведінка простих речовин германію, олова і свинцю пов'язана з поступовим зростанням металічності в ряду Ge — Sn — Pb (електронегативність зменшується від 2,02 у германію до 1,55 у свинцю).

Радіус атома германію лише трохи перевищує радіус атома силіцію (відповідно 139 і 134 пм), тому хімічна активність (відновні властивості) простих речовин є невисокою. За звичайних умов вони стійкі відносно води і повітря, але сріблясто-блискучий зріз свинцю швидко покривається матовою поверхневою плівкою, яка запобігає його подальшому окисненню. Надзвичайно тонкі оксидні плівки вкривають також поверхню германію та олова, і лише під час нагрівання елементи підгрупи германію активно взаємодіють з киснем повітря. При цьому германій та олово утворюють оксиди (IV), а свинець — оксид (II) PbO. Про збільшення стійкості ступеня окиснення +2 атомів елементів підгрупи германію зі зростанням протонного числа (порядкового номера) елемента свідчать такі дані:

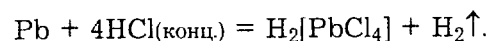


У ряду електрохімічних потенціалів германій розміщується після водню між міддю і сріблом, а олово і свинець розташовані безпосередньо перед воднем, тому всі три елементи по-різному взаємодіють з кислотами і лугами.

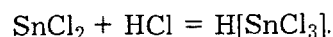
З кислотами, які не є окисниками за рахунок кислотоутворювача (розбавлені розчини галогеноводневих, сірчаної кислоти та ін.), германій не взаємодіє, а олово і свинець, що розташовані у ряду електрохімічних потенціалів до водню, реагують з виділенням водню й утворенням солей двовалентних елементів, наприклад:



Ці реакції мають гетерогенний характер, поверхня металу і водень у момент виділення виявляють сильновиражені відновні властивості й саме тому під час взаємодії металів з кислотами, як правило, утворюються сполуки з нижчими ступенями окиснення. Взаємодія свинцю з розбавленими розчинами соляної кислоти уповільнюється внаслідок утворення на його поверхні плівки нерозчинного хлориду $PbCl_2$. Під дією на свинець концентрованої HCl утворюється розчинний хлорокомплекс, тому швидкість реакції зростає:



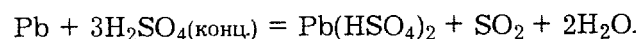
Олово за цих умов також утворює комплекс:



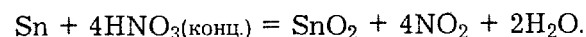
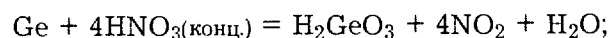
У концентрованій сірчаній кислоті германій та олово розчиняються:



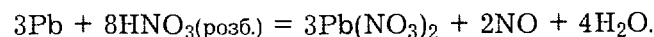
Зі свинцем ця реакція практично не відбувається внаслідок утворення нерозчинної солі $PbSO_4$. Якщо концентрація H_2SO_4 перевищує 80 %, то реакція проходить досить швидко внаслідок утворення розчинної солі $Pb(HSO_4)_2$ або комплексної кислоти $H_2[Pb(SO_4)_2]$:



Відмінність у поведінці елементів групи германію простежується також у реакціях з азотною кислотою. Германій та олово окиснюються концентрованою азотною кислотою, перетворюючись на *германієву кислоту* H_2GeO_3 та SnO_2 , в яких мають ступінь окиснення +4:



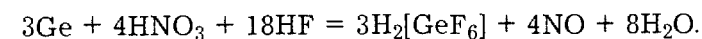
Концентрована HNO_3 пасивує свинець, оскільки $Pb(NO_3)_2$ в ній не розчиняється. У воді ця сіль розчиняється добре, тому свинець (як і олово) в розбавленому розчині HNO_3 розчиняється з утворенням сполук зі ступенем окиснення +2:



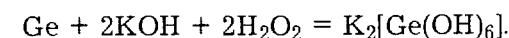
У цій реакції можуть утворюватись також інші продукти відновлення азотної кислоти: N_2O , N_2 , NH_4NO_3 .

Отже, олово займає проміжне положення, реагуючи з концентрованою HNO_3 подібно до германію, а з її розбавленим розчином — подібно до свинцю.

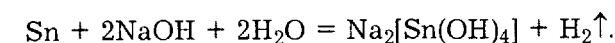
Елементи підгрупи германію відрізняються від вуглецю (та частково від силіцію, для якого відомі лише гексафторсилікати SiF_6^{2-}) тим, що для їхніх атомів можлива d^2sp^3 -гібридизація, зокрема утворення октаедричних комплексів. Германій та олово добре розчиняються в суміші плавикової та азотної кислот, а також у царській горілці з утворенням відповідно кислот $H_2[XF_6]$ і $H_2[XCl_6]$ (X — Ge, Sn):



З розчинами лугів германій за відсутності окисників практично не взаємодіє, але в разі додавання H_2O_2 — розчиняється:



Олово і свинець у розчинах лугів розчиняються повільно, з виділенням водню:



Це підтверджує амфотерну природу свинцю й особливо олова, оскільки для нього ця реакція більш характерна.

Процес розчинення олова в розчинах лугів у техніці іноді використовують для вилучення його з використаних консервних банок, після чого цей метал виділяють з розчину електролізом.

Елементи підгрупи германію під час нагрівання безпосередньо взаємодіють з галогенами, халькогенами, а германій та олово — ще й із фосфором та арсеном. З металами вони можуть утворювати хімічні сполуки з певною стехіометрією, наприклад Mg_2Me (Me — Ge, Sn, Pb), інтерметалічні сполуки в розплавах та сплави.

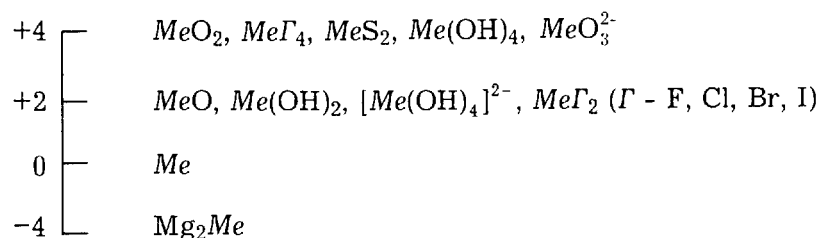
Хімічну поведінку германію, олова і свинцю ілюструють наведені нижче таблиці:

Германій	Нагрівання	на повітрі або в кисні $\rightarrow GeO_2$
		у воді $\rightarrow GeO_2$
		з галогенами $\rightarrow GeX_4$ (X - Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻)
		із сіркою $\rightarrow GeS, GeS_2$
		з газоподібним H_2S $\rightarrow GeS, GeS_2$
		з газоподібним NH_3 $\rightarrow Ge_3N_4$
		з газоподібним HCl $\rightarrow GeHCl_3$
		з концентрованою HCl $\rightarrow GeCl_4$
		з концентрованою HNO_3 $\rightarrow H_2GeO_3$

Олово	Кімнатна температура	із хлором і бромом \rightarrow $\text{SnCl}_4, \text{SnBr}_4$
		з розбавленим розчином $\text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2$
		з розбавленим розчином $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SnSO}_4$
		з розбавленим розчином $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sn}(\text{NO}_3)_2$
		із царською горілкою $\rightarrow \text{H}_2[\text{SnCl}_6]$
	Нагрівання	з киснем повітря або водою $\rightarrow \text{SnO}_2$
		із фтором і йодом $\rightarrow \text{SnF}_4, \text{SnI}_4$
		із сіркою, селеном, телуrom $\rightarrow \text{SnS}, \text{SnS}_2, \text{SnSe}_2, \text{SnTe}_2$
		з газоподібним $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS}$
		із фосфором $\rightarrow \text{Sn}_3\text{P}_4, \text{Sn}_3\text{P}_2, \text{SnP}_3$
	з концентрованою $\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{SnCl}_3]$	
	з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sn}(\text{SO}_4)_2$	
	з концентрованим $\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$	

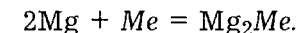
Свинець	Кімнатна температура	повільно реагує із фтором $\rightarrow \text{PbF}_2$
		з водою за наявності кисню $\rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2$
		з водою, яка містить $\text{CO}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$
		у вологому повітрі, яке містить $\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$
		з концентрованою $\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PbCl}_4]$
		з розбавленим розчином $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
	Нагрівання	у повітрі, з киснем та паром води $\rightarrow \text{PbO}$
		з галогенами $\rightarrow \text{PbF}_2$ ($\Gamma - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$)
		із сіркою, селеном, телуrom $\rightarrow \text{PbS}, \text{PbSe}, \text{PbTe}$
		з газоподібним $\text{SO}_2 \rightarrow \text{PbS}, \text{PbSO}_4$
		з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$
		з розбавленим розчином $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
		з концентрованими лугами $\rightarrow \text{Me}_2^1[\text{Pb}(\text{OH})_4]$
		у разі сплавлення з $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{PbO}$

Класифікацію основних типів неорганічних сполук елементів підгрупи германію за ступенями їх окиснення можна подати такою схемою ($\text{Me} - \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$):



Сполуки

Сполуки з металічним зв'язком. З найактивнішими металами германій, олово і свинець, подібно до силіцію та вуглецю, під час нагрівання утворюють *германіди, станиди та плумбіди*, в яких мають ступінь окиснення -4 :



Утворення певних сполук у системах активних металів із силіцієм, германієм, оловом або свинцем можна простежити також за діаграмами плавкості (рис. 6.25).

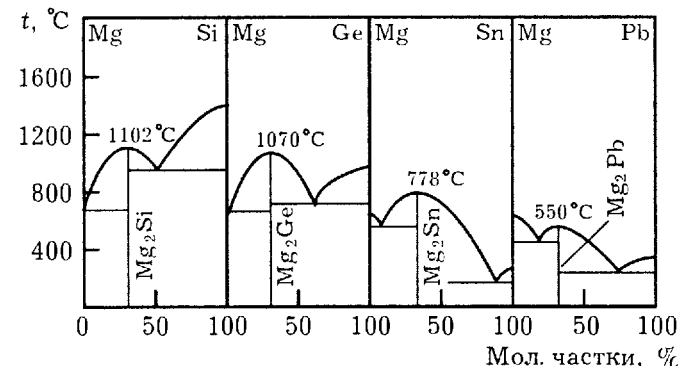


Рис. 6.25. Діаграми плавкості систем $\text{Mg}-\text{Si}$, $\text{Mg}-\text{Ge}$, $\text{Mg}-\text{Sn}$, $\text{Mg}-\text{Pb}$

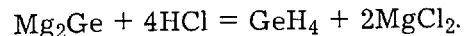
Відповідно до посилення металічних властивостей елементів у ряду сполук $\text{Mg}_2\text{Si} - \text{Mg}_2\text{Ge} - \text{Mg}_2\text{Sn} - \text{Mg}_2\text{Pb}$ збільшується частка металічності зв'язку, на що вказує закономірне зниження температури їх плавлення та зменшення ширини забороненої зони:

Сполука	Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	Mg_2Pb
Температура плавлення, °C	1102	1070	778	550
Ширина забороненої зони, eВ	0,77-0,8	0,69-0,74	0,32-0,36	(металічний сплав)

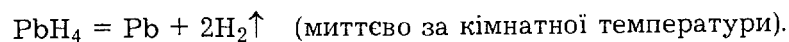
Такі бінарні сполуки зазвичай нестійкі і легко руйнуються водою і кислотами з утворенням водневих сполук.

Сполуки з воднем. З молекулярним воднем германій, олово і свинець безпосередньо не взаємодіють, але для них відомі водневі сполуки, які можна вважати гідридами. Загальний метод добування гідридів елементів підгрупи германію полягає у роз-

кладі розбавленими розчинами кислот їхніх сполук з активними металами:



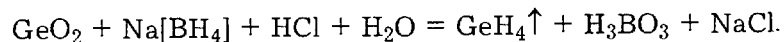
Гідриди елементів підгрупи германію малочисельні й малостійкі. У ряду SiH_4 (силан) — GeH_4 (герман) — SnH_4 (станан) — PbH_4 (плюмбан) їх стійкість зменшується настільки, що хоча існування PbH_4 і доведено непрямым шляхом (за збільшенням леткості свинцю в струмені водню), але властивості його зовсім не вивчено. Про зменшення стійкості цих гідридів свідчать реакції їх розкладу:



Таке зменшення стійкості зумовлене зростанням радіусів атомів елементів та відповідним послабленням міцності хімічного зв'язку.

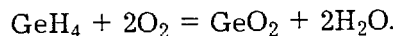
Найбільше число водневих сполук відомо для германію, який утворює гомологічний ряд германів від GeH_4 до Ge_9H_{20} . За хімічними властивостями всі германи подібні до GeH_4 .

Герман GeH_4 — газоподібна сполука ($t_{\text{кип}} = -90^\circ\text{C}$). Його з кількісним виходом добувають відновленням у кислому середовищі GeO_2 борогідридами лужних металів:



Решту германів одержують з GeH_4 під високим тиском та під дією електричного розряду.

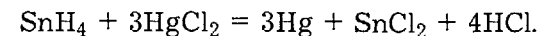
Германи на повітрі займаються важче, ніж силани, але швидко окиснюються киснем до GeO_2 і H_2O , причому легкість окиснення збільшується зі збільшенням молекулярної маси:



Германи порівняно із силанами меншою мірою здатні до гідролізу. Так, GeH_4 стійкий у 30 %-му розчині лугу, а SiH_4 легко руйнується навіть водою. Це є свідченням того, що зв'язок Ge—H малополярний, отже, електронегативність германію вища, ніж силіцію.

Для олова і свинцю відомі лише SnH_4 , Sn_2H_6 та PbH_4 . Плюмбан PbH_4 досліджено дуже погано внаслідок його низької стій-

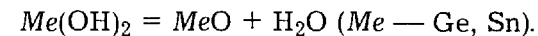
кості. Станан SnH_4 — газоподібна сполука, яка повільно розкладається на елементи вже за звичайних умов. Він певною мірою стійкий відносно 15%-го розчину NaOH та розбавлених розчинів кислот, легко відновлює HgCl_2 :



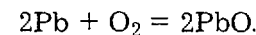
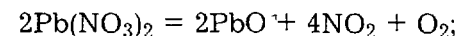
Відомо багато похідних водневих сполук, серед яких найуживанішим є досить стійкий тетраетилсвинець $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, який, незважаючи на його надзвичайно високу токсичність, досі застосовують як антидетонатор до пального для двигунів внутрішнього згорання.

Сполуки германію(II), олова(II), свинцю(II). Для ступеня окиснення +2 цих елементів відомі тверді оксиди (чорні GeO та SnO , жовто-червоний PbO , його називають свинцевим глетом), білі тверді аморфні гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_2$, кристалічні галогеніди MeF_2 , які відомі для всіх галогенів, сульфідів MeS та ін. Солі кисневмісних кислот для олова (й, особливо, германію +2) не характерні, хоча, наприклад, сульфат олова SnSO_4 добре відомий і його використовують для електролітичного лудіння.

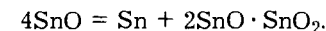
Оксиди германію та олова MeO можна добути розкладом дігідроксидів під час нагрівання:



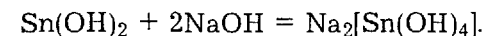
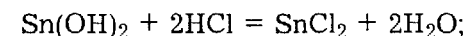
Оксид PbO одержують за реакціями



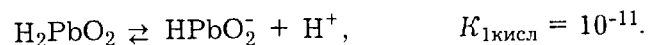
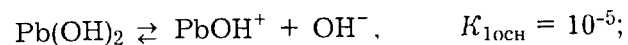
Оксиди GeO і SnO за цими двома реакціями одержати не можна, оскільки GeO є напівпродуктом окиснення германію і дуже легко сублимується, а SnO навіть у разі незначного нагрівання диспропорціює:



Усі оксиди MeO не розчинні у воді, тому гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_2$ одержують за реакціями обміну розчинних солей цих металів з лугами. Оксиди та гідроксиди елементів підгрупи германію в ступені окиснення +2 — амфотерні сполуки, що розчиняються в кислотах і лугах:

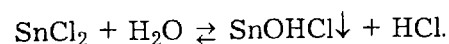


У ряду Ge(II) — Sn(II) — Pb(II) основні властивості кисневмісних сполук посилюються, а кислотні — послаблюються: у Ge(OH)₂ переважають кислотні, а в Pb(OH)₂ — основні властивості. Причиною цього є збільшення радіуса катіона, внаслідок чого зв'язок Me—OH послаблюється і дисоціація гідроксидів відбувається краще. Так, константи дисоціації Pb(OH)₂ за типом основи і кислоти мають такі значення:



Водночас значення цих констант свідчать, що як основні, так і кислотні властивості гідроксиду свинцю виражені досить слабо.

Розчинні солі двовалентних катіонів у воді гідролізують. Внаслідок посилення основних властивостей гідроксидів у ряду Ge(OH)₂ — Sn(OH)₂ — Pb(OH)₂ гідроліз відповідних солей у цьому самому порядку закономірно послаблюється. Найменше гідролізують розчинні солі свинцю. Наприклад, розчинний нітрат свинцю(II) дає слабкокисло реакцію середовища. Солі германію(II) у розбавлених розчинах гідролітично розкладаються водою майже повністю з утворенням Ge(OH)₂. Солі Sn(II) займають проміжне положення, внаслідок їх гідролізу утворюються малорозчинні гідроксосолі, які зумовлюють скаламутнення розчинів:



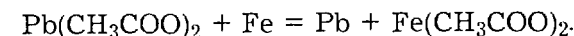
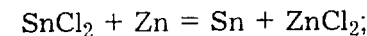
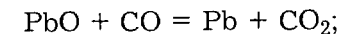
Для одержання стійких розчинів хлориду олова(II) SnCl₂ до них з метою пригнічення гідролізу додають соляну кислоту до зникнення осаду.

Багато солей свинцю не розчинні у воді, зокрема сульфат PbSO₄, хромат PbCrO₄, бромід PbBr₂, йодид PbI₂, погано розчиняється хлорид PbCl₂. Розчинними є нітрат Pb(NO₃)₂, ацетат Pb(CH₃COO)₂, гексафторсилікат Pb[SiF₆]. Ацетат свинцю Pb(CH₃COO)₂ має солодкий смак, тому його називають *свинцевим цукром*. Усі солі свинцю дуже отруйні.

Для галогенідів елементів підгрупи германію зі ступенем окиснення +2 відомі реакції комплексоутворення, хоча комплекси, які при цьому виникають, менш стійкі порівняно зі сполуками, в яких згадані елементи мають ступінь окиснення +4. Характер стійкості комплексів змінюється неоднаково. Так, для олова стійкість галогенідних комплексів послаблюється в ряду F⁻ — Cl⁻ — Br⁻ — I⁻, а для свинцю — навпаки. Характерними для них типами комплексів є K[MeГ₃] і K₂[MeГ₄].

Ступінь окиснення +2 є проміжним між характерними для елементів підгрупи германію ступенями окиснення 0 та +4, тому залежно від умов перебігу реакцій сполуки цих елементів зі ступенем окиснення +2 можуть виступати в реакціях і як окисники, і як відновники.

Окиснювальні властивості елементів підгрупи германію виражені дуже слабо, про що свідчать потенціали напівреакцій $\text{Me}^{2+} + 2e^- = \text{Me}$, які близькі до нуля (див. табл. 6.7). Ці властивості вони виявляють, наприклад, у реакціях

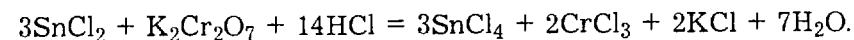
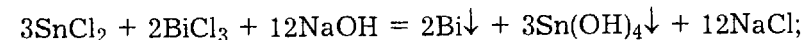
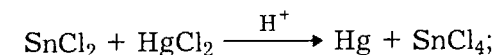
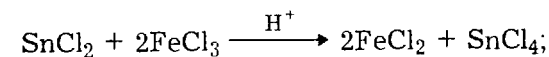
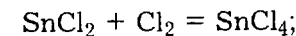


У зв'язку зі зменшенням стійкості сполук елементів підгрупи германію зі ступенем окиснення +2 відновні властивості в ряду Ge — Sn — Pb послаблюються: особливо сильно вони виявляються для сполук двовалентних германію та олова, слабо — для сполук свинцю. В лужному середовищі відновні властивості сполук цих елементів виражені сильніше, ніж у кислому, про що свідчить порівняння відповідних стандартних електродних потенціалів:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = 0,15 \text{ В}, \quad E_{\text{Sn(OH)}_6^{2-}/\text{Sn(OH)}_6^-}^0 = -0,90 \text{ В};$$

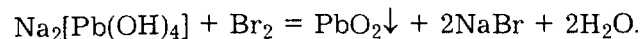
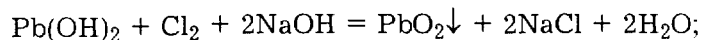
$$E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}}^0 = 1,68 \text{ В}, \quad E_{\text{PbO}_2/\text{Pb(OH)}_2}^0 = 0,28 \text{ В}.$$

Хлорид олова SnCl₂ належить до відновників, які часто застосовують у хімічній практиці:



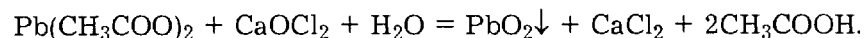
Двовалентний свинець дуже слабкий відновник, оскільки для нього ступінь окиснення +4 значно менш характерний, ніж +2,

тому добитися ступеня окиснення свинцю +4 можна тільки найсильнішими окисниками у лужному середовищі:

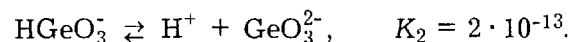


Сполуки германію(IV), олова(IV), свинцю(IV). Ступеню окиснення перелічених елементів +4 відповідають діоксиди MeO_2 , тетрагалогеніди MeI_4 (за винятком неіснуючих PbBr_4 і PbI_4), дисульфід MeS_2 та похідні від названих сполук — гідроксиди, солі, комплексні сполуки.

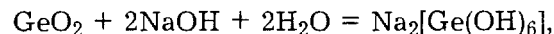
Оксиди GeO_2 і SnO_2 одержують безпосередньою взаємодією елементів, тоді як діоксид свинцю PbO_2 — окисненням ацетату свинцю(II) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ білильним вапном:



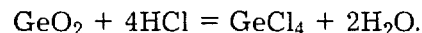
Оксид GeO_2 є кислотним оксидом, який на відміну від SiO_2 , SnO_2 та PbO_2 дещо розчиняється у воді (4 г/л) з утворенням гідратів змінного складу, які називають *германієвою кислотою*. Вона існує в мета- (H_2GeO_3) та ортоформі ($\text{H}_2[\text{Ge(OH)}_6]$). Це слабка кислота:



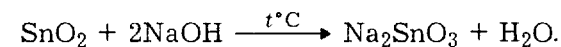
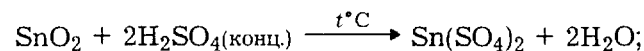
Оксид германію(IV) GeO_2 — амфотерна сполука, він легко реагує з лугами з утворенням *гідроксогерманатів*:



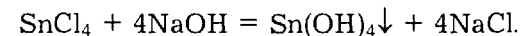
а під час нагрівання з концентрованою HCl він переходить у GeCl_4 :



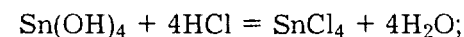
Оксид олова(IV) SnO_2 є малоактивною речовиною полімерної будови, не реагує з розчинами кислот і лугів. Амфотерні властивості SnO_2 виявляє лише в жорстких умовах, наприклад під час нагрівання з концентрованою сірчаною кислотою або сплавляння з лугами:



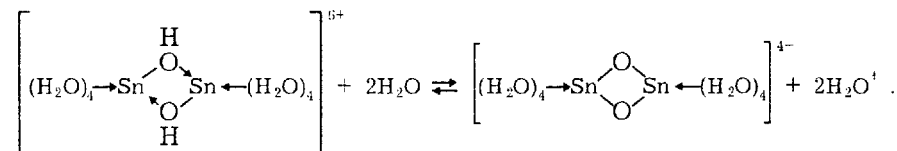
Гідроксид олова(IV) отримують за реакціями обміну його розчинних сполук:



Утворений білий аморфний осад є полімером змінного складу $(\text{SnO}_2)_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$, в якому атоми олова сполучені між собою містковими групами OH . Для цієї речовини можна запропонувати декілька спрощених формул, однак і вони не відповідають її реальному складу. При $x = 1$, $y = 1$ реалізується метаформа H_2SnO_3 або SnO(OH)_2 , при $x = 1$, $y = 2$ — ортоформа H_4SnO_4 або Sn(OH)_4 . Свіжодобутий осад гідроксиду олова (IV) називають *α-олов'яною кислотою*. Він має амфотерний характер і тому легко реагує з розчинами лугів і кислот:

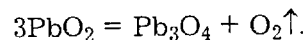


Під час стояння, швидше в разі нагрівання, гідроксид олова(IV) «старіє», перетворюючись на неактивну форму, яку називають *β-олов'яною кислотою*. Процес старіння можна зобразити такою схемою:

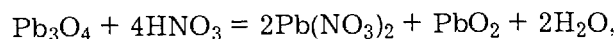


β-Олов'яна кислота не розчиняється у кислотах і лугах. Аналогічна сполука утворюється внаслідок взаємодії олова з концентрованою азотною кислотою. Дослідження структури β-форми олов'яної кислоти показали, що вона складається з набагато більших за розмірами структурних частинок, у яких атоми олова сполучені між собою через кисень. Склад β-форми наближається до SnO_2 . Відмінність у хімічній активності α- і β-олов'яних кислот пояснюється тим, що оксолові ($-\text{O}-$) місткові групи набагато менш реакційноздатні, ніж олові ($-\text{OH}-$). Крім того, поряд з оксоляцією відбувається просторове подовження ланцюгів і сполучення їх між собою, що спричинює збільшення розмірів частинок.

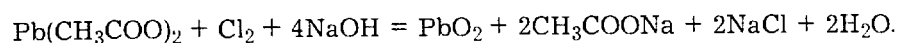
Бурий оксид свинцю(IV) PbO_2 існує у двох модифікаціях: ромбічний α - PbO_2 і тетрагональний β - PbO_2 . За звичайних умов стійким є β - PbO_2 . Перехід β - PbO_2 в α - PbO_2 відбувається за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску понад 1300 МПа . За атмосферного тиску β - PbO_2 при температурі $280\text{ }^\circ\text{C}$ (а α - PbO_2 — при $220\text{ }^\circ\text{C}$) розкладається:



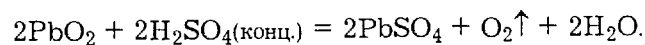
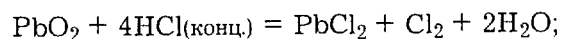
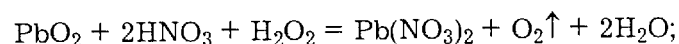
Добувають PbO_2 дією HNO_3 на свинцевий сурик Pb_3O_4 :



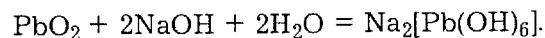
або дією на солі свинцю(II) сильних окисників:



У воді PbO_2 не розчиняється і з нею не реагує. Він є амфотерним оксидом, але подібно до SnO_2 в реакції з кислотами та лугами вступає лише за жорстких умов. Утворювані солі, наприклад *плумбат натрію* Na_2PbO_3 або сульфат свинцю $Pb(SO_4)_2$, у водних розчинах не існують, оскільки піддаються повному гідролізу. У розбавлених розчинах соляної, сірчаної та азотної кислот PbO_2 не розчиняється, але розчиняється в суміші розбавленого розчину HNO_3 та H_2O_2 , а також взаємодіє з концентрованими HCl і H_2SO_4 :

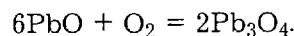


Дрібнодисперсний PbO_2 розчиняється у розчинах лугів:

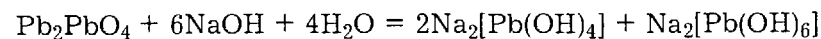


Гідратовані форми PbO_2 надзвичайно нестійкі, тому у водних розчинах гідроксид свинцю(IV) або свинцеві кислоти не існують. Проте солі цих кислот (*плумбати*) можна одержати для багатьох металів, в тім числі і для свинцю(II). Так, існують складні оксидні форми свинцю Pb_2O_3 і Pb_3O_4 , в яких він перебуває у ступенях окиснення (+2) і (+4).

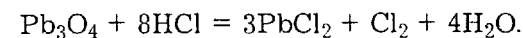
Оксид Pb_3O_4 застосовують як стійкий червоно-оранжевий пігмент фарб. Одержують його нагріванням PbO на повітрі:



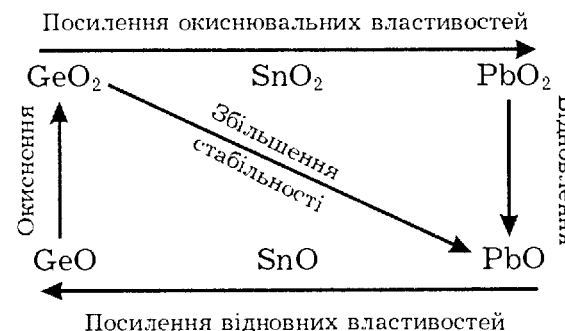
Сурик Pb_3O_4 з міцними кислотами вступає в реакції обміну, ступінь окиснення свинцю при цьому не змінюється. Це підтверджує те, що Pb_3O_4 можна віднести до солей (див. вищенаведена реакцію його взаємодії з азотною кислотою). Він також розчиняється в лугах:



і є сильним окисником:

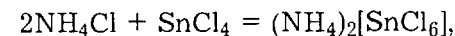


Стійкість оксидів елементів підгрупи германію відображає така схема:



Отже, в ряду $Ge — Sn — Pb$ зростає стійкість нижчих ступенів окиснення відповідно до наростання металічних властивостей.

Галогеніди MeF_4 , за винятком SnF_4 і PbF_4 , більше нагадують не солі, а аналогічні сполуки вуглецю і силіцію, зокрема $GeCl_4$ і $SnCl_4$ є рідинами. Найхарактернішою властивістю останніх є дуже виражена здатність до реакцій приєднання. Наприклад, хлорид $SnCl_4$ утворює комплекси з HCl , H_2O , NH_3 , оксидами азоту, PCl_5 , а також зі спиртами, ефірами і багатьма іншими органічними сполуками. Досить стійкими є різноманітні солі комплексних кислот типу $H_2[SnF_6]$. Так, з розчину NH_4Cl в $SnCl_4$ кристалізується комплексний хлорид $(NH_4)_2[SnCl_6]$:



який має нейтральну реакцію водного розчину і майже не розкладається під час кип'ятіння його концентрованого розчину.

У вигляді кристалогідрату $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O$ у вільному стані існує *гексахлоролов'яна кислота*.

Цікаво, що комплексні сполуки свинцю(IV) відомі з Br^- та I^- іонами, а солі PbBr_4 та PbI_4 — не існують (спільне існування у водному розчині іонів I^- (відновник) і Pb^{4+} (окисник) виключене). Зокрема, відомі солі кислот $\text{H}_2[\text{PbI}_6]$, отже, комплексоутворення стабілізує вищий ступінь окиснення свинцю.

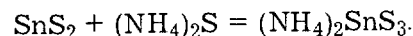
Із сульфідів чотиривалентних елементів найцікавішим є SnS_2 , який можна добути безпосередньою взаємодією елементів:



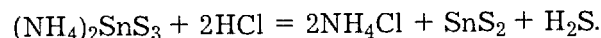
Цю реакцію проводять за наявності NH_4Cl для видалення з поверхні олова плівки оксиду.

Сульфід олова SnS_2 кристалізується у вигляді золотисто-жовтих пластинчастих кристалів, під назвою *сухозлітка* (рос. «сусальное золото») його здавна застосовують для виготовлення фарб позолоти.

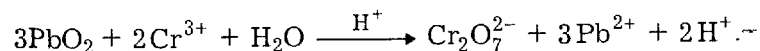
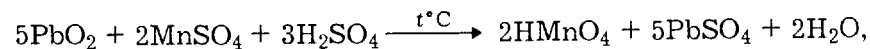
Дисульфіді германію та олова подібно до CS_2 та SiS_2 взаємодіють з $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ з утворенням солей тіокислот:



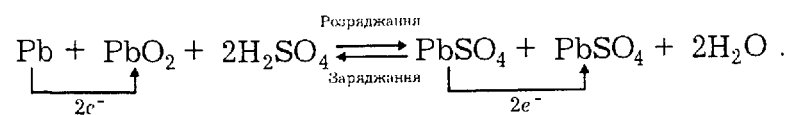
Відповідні їм тіокислоти нестійкі, тому при спробі виділення під дією кислот відразу ж розкладаються:



Сполуки свинцю(IV) є дуже сильними окисниками, що особливо виявляється у кислих розчинах, наприклад:



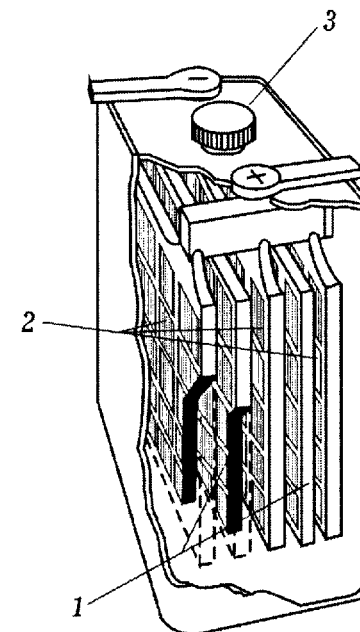
Високу окиснювальну здатність PbO_2 використовують для перетворення енергії хімічної реакції на електричну енергію у свинцевому акумуляторі, де процеси відбуваються за загальною схемою



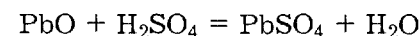
Свинцевий акумулятор складається зі свинцевих решітчастих пластин, на які наносять водну пасту PbO і занурюють у 30 %-й розчин H_2SO_4 (рис. 6.26).

Рис. 6.26. Схема будови свинцевого акумулятора:

1 — негативно заряджені решітчасті пластини, заповнені губчастим свинцем; 2 — позитивно заряджені решітчасті пластини, заповнені оксидом свинцю(IV); 3 — верхній отвір для відбирання проб і доливання електроліту

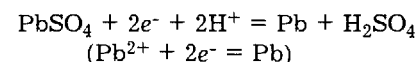


За реакцією

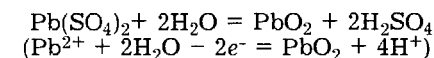
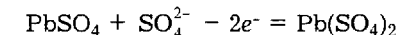


на них утворюється шар важкорозчинної солі PbSO_4 . Заряджають акумулятор пропусканням крізь систему постійного електричного струму. При цьому на пластинах відбуваються такі реакції:

Катод



Анод



У процесі заряджання негативно заряджені пластини акумулятора перетворюються на губчасту масу металічного свинцю, позитивно заряджені — на оксид свинцю(IV) і концентрація сірчаної кислоти у розчині зростає (рис. 6.27).

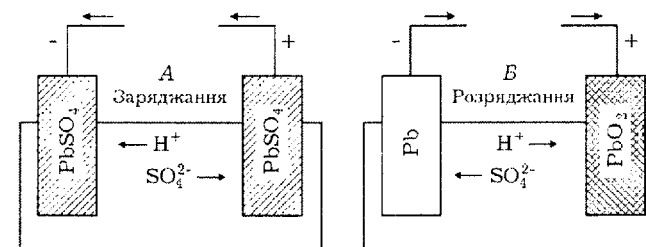
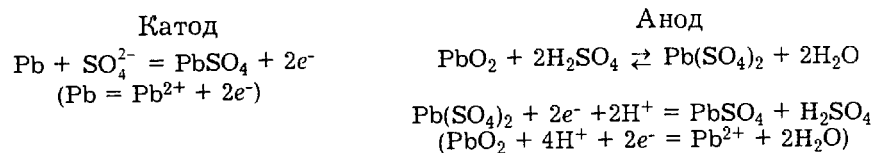


Рис. 6.27. Схема роботи свинцевого акумулятора

Під час роботи (розрядження) акумулятора виникнення електричного струму в зовнішньому колі зумовлене мимовільним перебігом реакцій:



Отже, в разі сполучення електродів провідником потік електронів у зовнішньому колі спрямовується від негативно зарядженого полюса акумулятора до позитивно зарядженого.

Застосування

Напівпровідникові властивості германію широко використовують у напівпровідниковій техніці.

Здатність олова та свинцю утворювати величезну кількість різноманітних сплавів з великою гамою особливих властивостей знаходить застосування у технологіях одержання таких сплавів, як *бронзи* (Cu+Sn), *бабіти*, друкарські сплави, припої та ін.

Свинець добре поглинає радіоактивне випромінювання, що широко використовують в атомній енергетиці. У величезних кількостях свинець застосовують у свинцевих акумуляторах. Олово захищає залізо від корозії, тому його наносять як покриття на залізо. Внаслідок цього олово називають металом консервної банки.

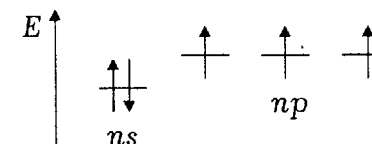
Оксид германію(IV) GeO_2 використовують для виготовлення чистого оптичного скла, а оксид олова(IV) SnO_2 — глазурей.

Сполуки олова та свинцю широко застосовують як пігменти фарб.

6.3. p-ЕЛЕМЕНТИ V ГРУПИ

§ 9. Загальна характеристика p-елементів V групи

До p-елементів V групи належать азот N, фосфор P, арсен As, стибій Sb і бісмут Bi, причому азот і фосфор є типовими елементами, а решта — утворюють підгрупу арсену. Електронна конфігурація валентних підрівнів елементів в основному стані ns^2np^3 . Її можна подати схемою



На останньому енергетичному рівні атоми елементів цієї підгрупи мають по три одноелектронні орбіталі, які можуть утворювати три ковалентні зв'язки. Водночас у зв'язуванні можуть брати участь двоелектронна орбіталь, а в разі елементів, розміщених після азоту, — також вільні nd -орбіталі. Так, азот здатний утворювати четвертий ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом з використанням своєї неподіленої пари електронів. Прикладом може бути іон амонію NH_4^+ та його численні похідні. Під час утворення ковалентних зв'язків валентні орбіталі атомів азоту переходять у стан sp^3 -, sp^2 - або sp -гібридації, причому в двох останніх випадках крім σ -зв'язків виникають один або два π -зв'язки. На останньому енергетичному рівні атома азоту d -орбіталі відсутні, перехід же валентного електрона на орбіталь наступного енергетичного рівня ($n = 3$) потребує великих витрат енергії, які значно перевищують витраш енергії внаслідок утворення хімічного зв'язку. Отже, максимально можлива валентність азоту в його сполуках дорівнює 4, і кожна пара електронів чотирьох ковалентних зв'язків займає одну із чотирьох орбіталей.

На відміну від азоту решта атомів p-елементів V групи мають nd -підрівень, вакантні орбіталі якого здатні брати участь в утворенні додаткових ковалентних зв'язків, за рахунок чого їх ковалентність може зростати до 5.

Слід зазначити ще одну загальну особливість p-елементів 3-го та наступних періодів: на відміну від p-елементів 2-го періоду для них не властиве утворення π -зв'язків типу $p\pi$ - $p\pi$. Це пояснюється тим, що в міру збільшення розмірів атомів мож-

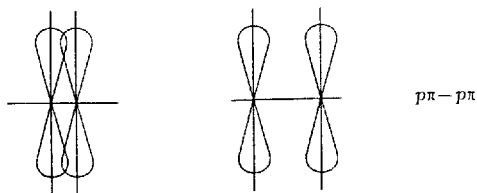


Рис. 6.28. Вплив між'ядерної відстані на ступінь перекривання валентних орбіталей $p-p$

ливість перекривання між собою гантелеподібних p -орбіталей різко зменшується (рис. 6.28).

Для них характерним стає π -зв'язування за участю вільних d -орбіталей, тобто перекривання $rp-d$ -типу, яке відбувається за донорно-акцепторним механізмом, причому акцеп-

торами електронних пар є d -орбіталі, а донорами — атоми інших елементів, передусім кисню. Тому sp - та sp^2 -гібридизовані стани для них не характерні, а в сполуках цих елементів найчастіше реалізується sp^3 -гібридизація.

Електронегативність атома азоту дорівнює 3,0, він поступається лише фтору і кисню. У сполуках з менш електронегативними елементами він набуває негативних ступенів окиснення, і навпаки, в разі сполучення з киснем і фтором атом азоту стає позитивно поляризованим. В останніх випадках атом азоту має позитивні ступені окиснення до +5. Найстійкішим є його ступінь окиснення 0, що пояснюється особливостями будови молекули N_2 , в якій атоми сполучені між собою міцним потрійним зв'язком. Атом фосфору має більші розміри і меншу електронегативність (2,1), тому найнижчий його ступінь окиснення -3 стає менш стійким порівняно з азотом, а найстійкішим є вищий ступінь окиснення +5. У сполуках фосфору з більш електронегативними елементами можливі також інші позитивні ступені окиснення, передусім +1 та +3.

У ряду $As - Sb - Bi$ зменшується стійкість вищого ступеня окиснення +5 і стабілізується ступінь окиснення +3, який відповідає залученню до утворення хімічних зв'язків тільки валентних np -електронів внаслідок зростання різниці енергій між ns - та np -підрівнями атомів. Ця закономірність особливо чітко виявляється для бісмуту завдяки сильно вираженій здатності пари $6s$ -електронів проникати до ядра під подвійний екран $4f^{14}$ - та $5d^{10}$ -орбіталей (так званий *ефект інертної $6s^2$ -пари*).

У силу цих причин для арсену приблизно однаково характерні ступені окиснення +3 та +5, для стибію частіше трапляється ступінь окиснення +3 (поряд з певним поширенням сполук стибію(V)). Для бісмуту найхарактернішим є ступінь окиснення +3, тоді як сполуки бісмуту(V) малочисельні, належать до сильних окисників та легко перетворюються на сполуки бісмуту(III).

Таблиця 6.8. Характеристики p -елементів V групи

Показник	N	P	As	Sb	Bi
Радіус атома, пм	7,1	130	148	161	182
Енергія іонізації					
eВ	14,53	10,49	9,82	8,64	7,29
кДж/моль	1402	1012	947	833	703
Електронегативність	3,0	2,1	2,0	1,8	1,7
Довжина зв'язку $E-E$, пм	110	200	229	267	-
Вміст у земній корі, % (мол.)	0,025	0,05	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

Деякі характеристики елементів V групи наведено в табл. 6.8.

Чинники збільшення радіусів атомів та відповідного зменшення електронегативності в ряду $N - P - As - Sb - Bi$ впливають на властивості простих речовин і сполук елементів: поступово зменшується стійкість неметалічних форм простих речовин і збільшується стійкість металоподібних (азот — типовий неметал з великою електронегативністю, а бісмут — типовий метал, електронегативність якого лише 1,70), послаблюються кислотні та посилюються основні властивості бінарних сполук елементів, їхніх гідроксидів тощо.

§ 10. Азот

Загальна характеристика

Азот є типовим неметалічним елементом. Конфігурація валентних підрівнів його атома в основному стані $2s^2 2p^3$. В утворенні хімічних зв'язків крім трьох одноелектронних $2p$ -орбіталей атома азоту може брати участь також двоелектронна $2s$ -орбіталь, що спричинює збільшення його валентності до 4.

Завдяки високій електронегативності азот утворює численні сполуки, в яких має ступені окиснення -3, -2, -1, причому найнижчому з них відповідає заповнення електронної оболонки його атома до стійкої конфігурації інертного газу неону. До таких сполук належать нітриди та водневі сполуки азоту (аміак, гідразин, гідроксиламін та їхні похідні). У разі сполучення з більш електронегативними елементами (фтор, кисень) ступені окиснення азоту становлять +1, +2, +3, +4, +5. До таких найважливіших сполук азоту належать його кисневмісні сполуки — оксиди, кислоти, солі.

Поширення в природі

Вміст азоту на Землі становить 0,025 % (мол.) або 0,01 % (мас.). Найбільша його частина (близько 99,8%) зосереджена в атмосфері у вигляді простої речовини N_2 , маса якої становить $4 \cdot 10^{15}$ т (над 1 га земної поверхні — 80 тис. тонн вільного азоту). Азот входить до складу білків тваринного та рослинного походження. З мінералів технічне значення мають нітрати натрію, калію, кальцію (*чилійська селітра* $NaNO_3$, *індійська селітра* KNO_3 , *норвезька селітра* $Ca(NO_3)_2$). У великих кількостях складні азотомісні сполуки входять до складу нафти (до 1,5 % (мас.)) та кам'яного вугілля (до 2,5 % (мас.)).

Історична довідка

Пріоритет відкриття азоту належить Китаю, де вже у VIII ст. азот приставляли кисню як складову повітря, яка не підтримує дихання і горіння. В Європі відкриття азоту як компонента повітря було частиною вирішення проблеми природи повітря та участі його у процесах горіння, дихання і виплавки металів. Тому природно, що азот у Європі був відкритий саме в період заміни теорії флогістону на кисневу теорію горіння.

Уперше азот одержав видатний англійський хімік і фізик Г. Кавендіш. У 1772 р. в листі до англійського хіміка Дж. Прістлі він повідомив, що під час пропускання повітря над розжареним деревним вугіллям, а потім над розчином ідкоого калі, можна одержати «мефітичне повітря», легше за звичайне, і в якому гасне полум'я. Г. Кавендіш зробив висновок, що азот — це частина повітря, яка є постійним його компонентом.

Внаслідок того, що Г. Кавендіш, як завжди, не поспішав з публікацією отриманих результатів (ці записи були знайдені в його рукописах уже після смерті), його випередив шотландський хімік Дж. Резерфорд (1749–1819), який у 1772 р. опублікував докторську дисертацію, де властивості азоту були описані досить ґрунтовно. Виконуючи завдання свого вчителя, шотландського хіміка Дж. Блека (1728–1799), який відкрив взаємодію вуглекислого газу з вапняною водою, Дж. Резерфорд дослідив зміни у складі повітря після того, як у ньому жила і загинула жива істота. Він писав: «Дихання тварини не тільки перетворює живе повітря на фіксоване повітря (на вуглекислий газ. — *Автор*)..., а й після того, як фіксована порція поглинута розчином ідкоого калію, частина, що залишалася, хоча й не утворює осаду з розчином гашеного вапна, гасить полум'я і вбиває життя».

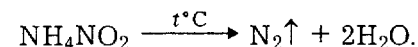
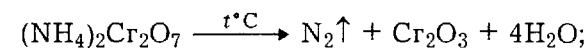
Залишалось дати новому газу назву. Ніхто в ті часи не приділяв хімічній номенклатурі такої уваги, як видатний французький хімік А. Л. Лавуазьє, який створив у Паризькій ака-

демії наук спеціальну комісію. В 1783 р. на засіданні цієї комісії хімік і політичний діяч А. Ф. Фуркруа (1755–1809) запропонував для нового елемента назву «азот» — «той, що не підтримує життя». Ця назва закріпилася в українській, російській і французькій літературі. В англійських країнах азот має назву Nitrogen — «той, що народжує селітру».

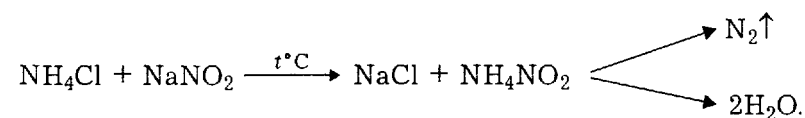
Проста речовина

Добування. У промисловості азот добувають у великих кількостях фракційною дистиляцією скрапленого повітря. При цьому насамперед відганяються найлегші речовини — азот ($t_{\text{кип}} = -195,8$ °C) та інертні гази. Від домішок кисню (декілька відсотків) азот очищають хімічно, пропускаючи його крізь систему з розжареною металічною міддю, де практично весь кисень зв'язується в оксид CuO . До споживачів азот надходить у чорних сталевих балонах під тиском 150 МПа.

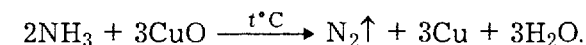
У лабораторії невеликі кількості азоту добувають термічним розкладом амонійних солей, що містять в аніоні елемент-окисник:



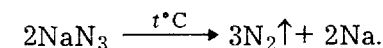
Замість NH_4NO_2 можна використовувати суміш концентрованих розчинів хлориду амонію та нітриту натрію:



Азот одержують також пропусканням аміаку крізь нагрітий оксид міді(II):



Азот високого ступеня чистоти добувають термічним розкладом азидів активних металів:

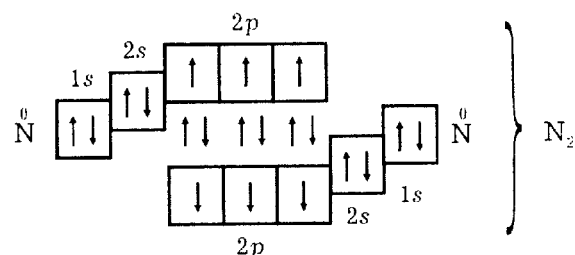


Фізичні властивості. Молекула азоту N_2 двохатомна, неполярна, має малий розмір і низьку здатність до поляризації. У конденсованих станах між молекулами азоту діють лише слабкі

сили дисперсійної взаємодії, тому за звичайних умов азот — це безбарвний газ, що має низькі температури плавлення ($-210\text{ }^{\circ}\text{C}$) і кипіння ($-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), без запаху, погано розчиняється у воді (за нормальних умов у 100 об'ємах води — 2,35 об'єму азоту).

Атоми в молекулі азоту сполучені потрійним ковалентним зв'язком, який є абсолютно унікальним. Немає інших двохатомних гомоатомних молекул, де зв'язок подібного типу реалізувався і був таким міцним.

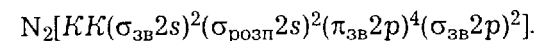
З погляду методу валентних зв'язків такий зв'язок утворюється за рахунок перекривання між собою трьох одноелектронних р-орбіталей кожного з атомів азоту:



Утворення молекули N_2 супроводжується виділенням значної кількості теплоти (940 кДж/моль), тому ця молекула дуже стійка й для її руйнування необхідні значні витрати енергії. Між'ядерна відстань $\text{N}\equiv\text{N}$ дуже мала (110 пм), що також підтверджує надзвичайно високу міцність молекули N_2 . Потрійний зв'язок $\text{N}\equiv\text{N}$ за енергією (942 кДж/моль) еквівалентний шести одинарним зв'язкам $\text{N}-\text{N}$ (160 кДж/моль), тоді як енергія потрійного зв'язку $\text{C}\equiv\text{C}$ в молекулі ацетилену C_2H_2 (830 кДж/моль) еквівалентна енергії лише двох з половиною одинарних зв'язків $\text{C}-\text{C}$. При цьому слід враховувати, що одинарний зв'язок $\text{N}-\text{N}$ набагато менш міцний (160 кДж/моль), ніж одинарний зв'язок $\text{C}-\text{C}$ (345 кДж/моль). Така різниця в міцності одинарного гомоатомного зв'язку між атомами елементів, розміщених поряд у періодичній системі, зумовлена наявністю в атомі азоту незв'язуючих електронів, які не беруть участі в утворенні одинарного зв'язку, але послаблюють його, оскільки незв'язуючі електрони посилюють міжатомне відштовхування. Саме тому ланцюги $-\text{N}-\text{N}-\text{N}-$, на відміну від аналогічних вуглецевих ланцюгів, нестійкі.

Найміцнішим (510 кДж/моль) є перший зі зв'язків у молекулі N_2 , який розривається. Саме це перешкоджає руйнуванню потрійного зв'язку $\text{N}\equiv\text{N}$ (для вуглецю послідовність зміни міцності одинарного, подвійного і потрійного зв'язків зворотна).

Електронну формулу молекулярних орбіталей молекули N_2 можна записати так:



Із десяти електронів молекули N_2 вісім розміщені на зв'язуючих орбіталях, два — на розпушувальних. Шість зв'язуючих електронів є в надлишку й утворюють у молекулі N_2 потрійний зв'язок. Відсутність на молекулярних орбіталях неспарених електронів визначає діамagnetизм молекулярного азоту.

Завдяки наявності потрійного зв'язку молекула N_2 має надзвичайно малу константу дисоціації на атоми:



Навіть у разі нагрівання до температури $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ступінь дисоціації молекул азоту не перевищує 0,1%.

Міцність молекули N_2 зумовлює ендотермічність більшості сполук азоту, тому молекулярний азот малоактивний, а сполуки його термічно малостійкі й під час нагрівання відносно легко розкладаються. Він не горить і не підтримує горіння інших речовин. Навпаки, сам молекулярний азот є кінцевим продуктом окиснення азотогвмісних речовин, тому в природі він трапляється переважно у вигляді простої речовини.

З цим пов'язана так звана **проблема зв'язаного азоту**. Споживання зв'язаного азоту рослинами і тваринами призводить до збіднення навколишнього середовища на сполуки азоту. Цей дефіцит має поповнюватися штучним шляхом, оскільки природне поповнення запасів зв'язаного азоту (грози, азотобактерії тощо) не компенсує його втрат. Виключне значення у вирішенні проблеми зв'язаного азоту мають дві реакції: синтез аміаку та його каталітичне окиснення.

Спрощену схему кругообігу азоту в природі наведено на рис. 6. 29.

Основним джерелом азоту є земна атмосфера, яка містить вільний азот N_2 . Атмосферний азот переходить у зв'язаний стан під час грозових розрядів та внаслідок життєдіяльності бобових культур. Сполуки азоту нагромаджуються у ґрунті у вигляді аміаку NH_3 або іонів NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- . Всі вони розчинні у воді і можуть вимиватися з ґрунту ґрунтовими водами. Ці сполуки азоту використовують рослини у процесі росту, далі вони переходять в організми тварин, які поїдають ці рослини. Екскременти тварин, а також відмерлі рослини під дією певних бактерій розкладаються з виділенням азоту в атмосферу, чим і завершується кругообіг азоту в природі.

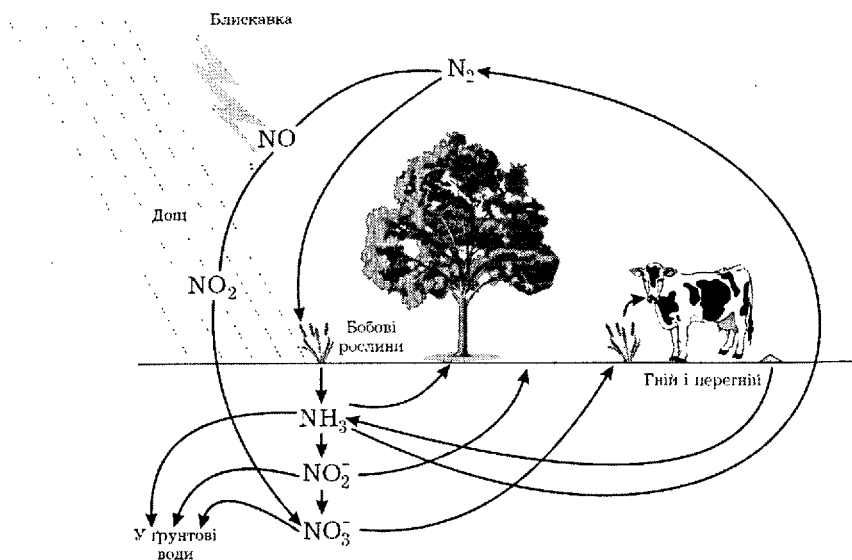
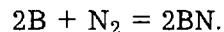
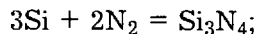
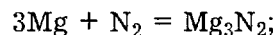
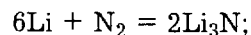


Рис. 6.29. Схема кругообігу азоту в природі

Природний азот складається з двох стабільних нуклідів: $^{14}_7\text{N}$ (99,635%) і $^{15}_7\text{N}$ (0,365%).

Хімічні властивості. Велика стійкість молекул азоту N_2 значною мірою визначає особливості його хімічних властивостей. Саме тому другий типовий елемент V групи — фосфор (особливо білий) є активнішим у вигляді простої речовини, ніж молекулярний азот N_2 . Це пояснюється тим, що ентальпія гомолітичної дисоціації молекул азоту N_2 на атоми приблизно в 1,5 раза більша, ніж молекул фосфору P_4 . Природно, що азот в атомарному стані хімічно активніший, ніж атомарний фосфор, електронегативність якого становить лише 2,1.

За звичайних умов азот безпосередньо реагує лише з літієм, під час нагрівання — з іншими металами та деякими менш електронегативними неметалами з утворенням нітридів, в яких має ступінь окиснення -3 :

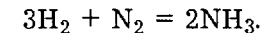
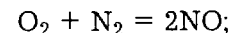


Внаслідок високої термічної стійкості азоту він не горить і не підтримує горіння, проте в його середовищі горить магній. Це пояснюється тим, що в разі утворення нітриду під час взаємодії

азоту з магнієм енергії виділяється більше, ніж необхідно для розриву зв'язку $\text{N}-\text{N}$ у молекулі N_2 .

Штучне добування атомарного азоту здійснюють пропусканням газоподібного N_2 під зниженим тиском крізь поле високочастотного електричного розряду. Атомарний азот значно активніший за молекулярний: вже за кімнатної температури він реагує із сіркою, фосфором, арсеном, а також із ртуттю та багатьма іншими металами з утворенням нітридів.

Азот окиснюється фтором. Внаслідок екзотермічної реакції між простими речовинами утворюється фторид азоту NF_3 , в якому азот має ступінь окиснення $+3$. Фторид азоту має пірамідальну будову і довжину зв'язків 137 пм. З іншими галогенами азот безпосередньо не взаємодіє, але такі сполуки існують. Їх добувають непрямими способами. За високих температур, тиску та наявності каталізаторів азот взаємодіє з воднем, киснем, вуглецем та іншими елементами, наприклад:



Азот у своїх сполуках може мати ступені окиснення -3 , -2 , -1 , 0 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$.

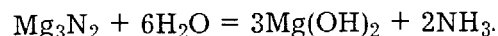
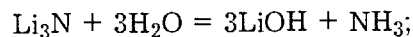
Класифікація основних типів неорганічних сполук азоту за ступенями його окиснення подана наведеною нижче схемою:

+5	N_2O_5 , HNO_3 , NaNO_3
+4	NO_2
+3	N_2O_3 , HNO_2 , NaNO_2 , NF_3
+2	NO
+1	N_2O
0	N_2
-1	NH_2OH
-2	N_2H_4
-3	NH_3 , Li_3N , BN , Si_3N_4 , I_3N , $\text{NH}_4(\text{OH})$.

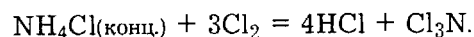
Сполуки

Нітриди. Нітриди металів на відміну від галогенідів і сульфідів не належать до солей, оскільки відсутня кислота, яка їм відповідає. Властивості нітридів залежать від природи металу.

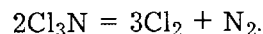
Нітриди активних металів, насамперед s-елементів I та II груп, мають переважно іонний характер зв'язку. Вони утворюють іонні кристалічні ґратки, є хімічно активними, зокрема легко розкладаються водою з утворенням гідроксиду металу та аміаку:



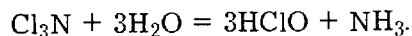
У нітридах неметалічних елементів зв'язки між атомами мають ковалентний характер. Відомі, наприклад, сполуки азоту з галогенами, причому на відміну від фтору сполуки інших галогенів з азотом — ендотермічні речовини. У вільному стані виділений нітрид хлору Cl_3N ($\Delta H_{298}^0 = 229$ кДж/моль), який утворюється у вигляді жовтих оліїстих крапель ($t_{\text{пл}} = -27$ °С, $t_{\text{кип}} = 71$ °С) під дією хлору на концентрований розчин хлориду амонію:



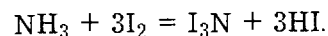
Уже під час відносно слабкого нагрівання (близько 90 °С) або в разі удару він з вибухом розкладається на прості речовини:



У воді Cl_3N майже не розчиняється, але повільно практично повністю гідролізує за схемою:



Характер продуктів свідчить про негативно поляризований стан азоту в цій сполуці. Під дією йоду на концентрований розчин NH_3 виділяється темно-коричневий осад нітриду йоду:



Ця сполука вкрай нестійка і в сухому вигляді вибухає при найменшому дотику з утворенням простих речовин.

Нітриди інших неметалів (BN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 тощо) — тверді полімерні речовини з високими температурами плавлення (2000–3000 °С). Вони належать до діелектриків або напівпровідників.

Найчисленнішими та різноманітними є нітриди d-елементів. За зовнішнім виглядом ці нітриди нагадують метали і мають ме-

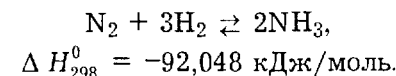
талічні властивості (блиск, електронну провідність). Це кристалічні речовини змінного складу з металічним зв'язком, наприклад TiN , Fe_4N , Fe_3N , Ni_3N , Cr_2N , які утворюються внаслідок втіснення атомів азоту в пустоти кристалічної ґратки металів, що спричинює її зміцнення. Саме тому нітриди d-металів характеризуються високими твердістю і тугоплавкістю, причому тугоплавкість нітридів часто перевищує тугоплавкість вихідних металів (табл. 6.9).

Таблиця 6.9. Температури плавлення деяких p-елементів та їхніх нітридів

Метал	$t_{\text{пл}}$, °С	Нітрид	$t_{\text{пл}}$, °С
Ti	1668	TiN	3220
Zr	1855	ZrN	2950
Hf	2220	HfN	2982
V	1900	VN	2050
Nb	2470	NbN	2573
Ta	3015	TaN	3090

Більшість нітридів d-елементів мають низьку хімічну активність, не реагують з водою, не розкладаються розчинами кислот, стійкі до окиснення на повітрі. Ступені окиснення елементів у таких сполуках зазвичай беруть за нуль. Одержані також нітриди d-елементів стехіометричного складу, наприклад Zr_3N_4 , Ta_3N_5 . Висока тугоплавкість та хімічна стійкість зумовлюють широке застосування нітридів d-елементів як функціональних матеріалів.

Аміак. Основною вихідною речовиною для промислового одержання сполук азоту є азот повітря. Його переведення у зв'язаний стан реалізують переважно синтезом аміаку:



Реакція синтезу аміаку є екзотермічною, а її перебіг супроводжується зменшенням ентропії, тому зміцненню рівноваги у бік утворення кінцевого продукту сприяють підвищення тиску в системі та зниження температури. Вплив цих чинників добре ілюструє залежність виходу аміаку від температури і тиску в азотоводневій суміші стехіометричного складу (рис. 6.30).

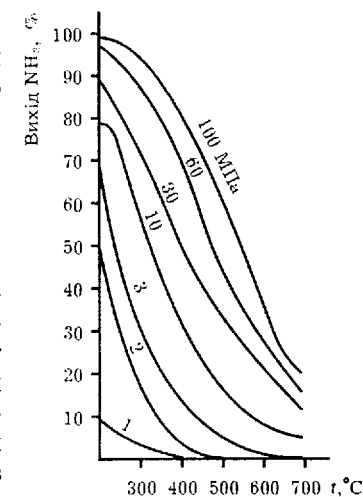
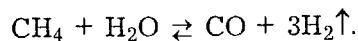


Рис. 6.30. Залежність рівноважного виходу аміаку від температури і тиску

З рис. 6.30 видно, що найбільше зміщення рівноваги в бік утворення NH_3 та найдоцільніші співвідношення речовин досягаються за порівняно низьких температур та високого тиску. Так, за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 100 МПа вихід NH_3 становить $98,29\%$. Однак синтез аміаку навіть за відносно високої температури, наприклад $700\text{ }^\circ\text{C}$, відбувається надзвичайно повільно, що абсолютно неприйнятно для промисловості. Якщо ж для прискорення реакції до необхідного рівня значно підвищити температуру, то стану рівноваги можна досягти швидко, але дуже малим стане вміст аміаку в системі (рівновага зміститься у бік вихідних речовин). З огляду на це, синтез аміаку проводять за наявності каталізатора, який забезпечує необхідне збільшення швидкості реакції без одночасного зміщення стану рівноваги. У цьому процесі використовують губчастий залізний каталізатор, який містить промотори (Al_2O_3 , K_2O та CaO).

Підвищення тиску зумовлює зміщення рівноваги в бік утворення аміаку і зростання швидкості реакції внаслідок збільшення парціального тиску вихідних реагентів.

У промисловості каталітичний процес синтезу аміаку найчастіше проводять за температур $400\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску $30\text{—}32\text{ МПа}$. Водень, необхідний для приготування азотоводневої суміші, добувають конверсією природного газу:



Трубчаста колона синтезу аміаку — це сталевий вертикальний циліндр із внутрішнім діаметром $1,0\text{—}2,8\text{ м}$ і висотою $12\text{—}20\text{ м}$. Продуктивність її становить $150\text{—}1500\text{ т}$ аміаку на добу.

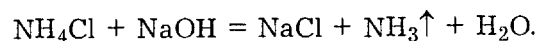
Реакційна суміш, яка утворюється в контактному апараті, містить $14\text{—}20\%$ аміаку. Під час її охолодження аміак конденсується, його відокремлюють, а азотоводневу суміш знову повертають у колону синтезу, змішуючи зі свіжими порціями азоту та водню.

Промисловість виробляє аміак у рідкому стані й у вигляді водних розчинів (*нашатиричний спирт*) концентрацією 10 або $28\text{—}29\%$ (мас.).

Джерелом аміаку є також коксовий газ. Він утворюється під час піролізу кам'яного вугілля, яке завжди містить сполуки азоту. При контакті коксового газу з водою аміак вимивається і переходить у розчин, який називають *слабкою*, або *скрубериною*, *аміачною водою*. У разі її дистиляції з водяною парою отримують концентровану аміачну воду ($18\text{—}20\%$ NH_3), яку використовують у виробництві соди, а також як рідке добриво.

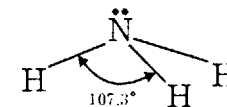
У разі вбирання аміаку розчином H_2SO_4 утворюється сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

У лабораторії зазвичай використовують 25% -й розчин NH_3 або рідкий аміак, який постачають у сталевих балонах. Невеликі кількості аміаку добувають із солей амонію:



За звичайних умов аміак NH_3 — безбарвний, легший за повітря газ із задушливим запахом ($t_{\text{пл}} = -80\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -33,4\text{ }^\circ\text{C}$). Аміак досить токсичний, подразнює слизові оболонки, а гостре отруєння призводить до ураження очей і легень.

Молекула NH_3 має структуру трикутної піраміди з атомом азоту у вершині (sp^3 -гібридизований стан атома азоту):



Четверта вершина тетраедра, утвореного орбіталями атома азоту, зайнята неподіленою парою електронів. Саме наявність неподіленої пари електронів зумовлює зазначений вище просторовий розподіл зв'язків, оскільки чинить сильну відштовхувальну дію на зв'язки H—N .

Цікавою властивістю молекул NH_3 є їхня здатність до структурної інверсії, тобто до «вивертання навиворіт» шляхом проходження атома азоту крізь утворену атомами водню площину основи піраміди. Оскільки потенціальний бар'єр цієї інверсії дорівнює 25 кДж/моль , то реалізувати її в кожний даний момент часу можуть лише молекули, достатньо багаті на енергію. Інверсія пов'язана з випромінюванням сувороп певної частоти ($\nu = 2,387 \cdot 10^{10}\text{ с}^{-1}$), на основі чого була створена апаратура для дуже точного вимірювання часу. Такий «молекулярний годинник» дав змогу, зокрема, встановити, що тривалість земної доби щорічно зростає на $0,00043\text{ с}$.

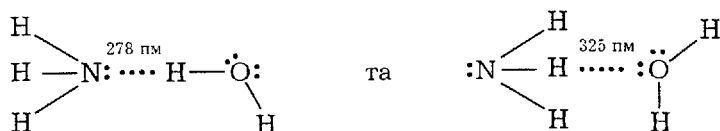
Молекула NH_3 — яскраво виражений донор електронної пари, характеризується високою полярністю ($\mu = 0,49 \cdot 10^{-29}\text{ Кл}\cdot\text{м}$), оскільки електрони зв'язків N—H досить сильно зміщені від атомів водню до атомів азоту. Полярність зв'язку N—H зумовлює наявність між молекулами NH_3 водневого зв'язку, що в свою чергу визначає низку екстремальних властивостей рідкого і твердого аміаку порівняно з іншими водневими сполуками елементів V групи, для яких водневі зв'язки не характерні. Саме тому температури плавлення і кипіння аміаку досить високі, він характеризується значною ентальпією випаровування і легко скраплюється. На цьому ґрунтується його використання в холодильних машинах.

Для аміаку характерними є реакції приєднання, заміщення та окиснення.

У реакціях приєднання в утворенні зв'язків бере участь активна просторово напрямлена орбіталь атома азоту, яка має неподілену пару електронів. З позицій електронної теорії кислот та основ, аміак є типовою основою Льюїса, здатною сполучатися

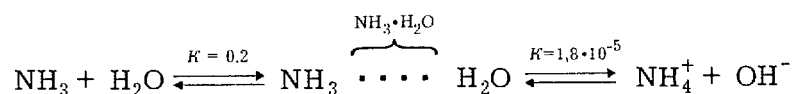
з частинками, які виступають акцепторами електронних пар, тобто є кислотами Льюїса.

За розчинністю у воді NH_3 перевершує будь-який інший газ: 1 об'єм води за температури 0°C вбирає 1200 об'ємів газоподібного NH_3 , а за температури 20°C — 700 об'ємів. Це зумовлено утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків. При цьому можливі два механізми виникнення водневих зв'язків між молекулами аміаку і води:



Електронодонорна здатність молекули аміаку виражена сильніше, ніж молекули води (електронегативність азоту менша, ніж кисню), а зв'язок $\text{H}-\text{O}$ у воді з цих самих причин є полярнішим порівняно зі зв'язком $\text{H}-\text{N}$ у молекулі аміаку, тому міжмолекулярний водневий зв'язок виникає переважно за першою схемою. Про це також свідчать менша довжина водневого зв'язку і більша його енергія.

У водному розчині спостерігається часткове утворення іонів амонію NH_4^+ та OH^- . Останні зумовлюють лужну реакцію середовища:



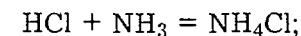
Константа іонізації невелика ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$), тобто рівновага цієї реакції сильно зміщена вліво. Наприклад, у розчині з молярною концентрацією аміаку 1 моль/л на іони дисоціює тільки 0,4 % асоціату NH_3 і H_2O .

Концентрований розчин аміаку, який надходить у продаж, зазвичай має густину $0,91 \text{ г/см}^3$ і містить 25 % (мас.) NH_3 (тобто наближається до складу $\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

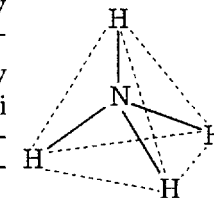
У разі охолодження розчинів аміаку можна виділити кристалогідрати складу $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -77^\circ\text{C}$), $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -78^\circ\text{C}$), $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -97^\circ\text{C}$), які складаються з ланцюгів молекул NH_3 і H_2O , зшитих водневими зв'язками. Молекули NH_4OH у них відсутні. Тому, хоча розчин NH_3 у воді і називають «гідроксидом амонію», ця назва умовна, оскільки молекула NH_4OH як хімічний індивід не існує (як не існують гідроксид гідроксонію H_3OOH та дигідронітрид амонію NH_4NH_2). Отже,

водні розчини аміаку мають основні властивості не за рахунок утворення сполуки NH_4OH , а завдяки надзвичайно вираженій донорній активності атома азоту в молекулі аміаку.

Під час взаємодії аміаку з кислотами за донорно-акцепторним механізмом утворюються солі амонію:

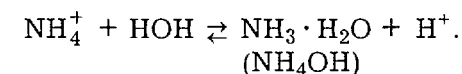


Сам іон NH_4^+ та більшість солей амонію безбарвні. В твердому стані солі амонію утворюють структури, характерні для речовин зі значною часткою іонного зв'язку, тому вони добре розчиняються у воді, майже повністю дисоціюють. Іон NH_4^+ має тетраедричну структуру: у вершинах тетраедра розташовані атоми водню, а в центрі — атом азоту (реалізується sp^3 -гібридизація, валентний кут становить $109^\circ 28'$).



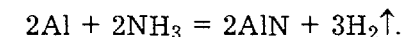
Позитивний заряд рівномірно розподілений між усіма атомами водню.

Завдяки тому, що радіуси іонів NH_4^+ (142 пм) та K^+ (133 пм) близькі, солі цих катіонів за властивостями подібні між собою. Відмінність полягає лише в тому, що солі амонію зазнають часткового й оборотного гідролізу за катіоном:

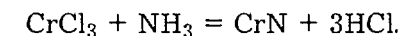
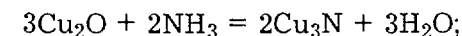


Дуже численними і різноманітними є комплексні сполуки металів, в яких лігандом є аміак.

Для аміаку властиві реакції заміщення атомів водню на атоми металу. Їх здійснюють нагріванням металів у середовищі аміаку, наприклад:

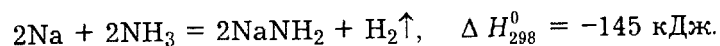


Такі реакції є зручним методом добування нітридів металів. Іноді замість металів можна використовувати їх оксиди або галогеніди, наприклад:

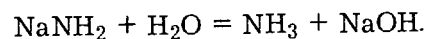


Перебіг цих реакцій зумовлений леткістю води чи галогеноводнів за високих температур.

У разі заміщення в молекулі NH_3 тільки одного атома водню на атом металу утворюються *дигідронітриди*, або *аміди*. Наприклад, під час пропускання сухого аміаку над розплавленим металічним натрієм утворюється безбарвний кристалічний амід натрію:

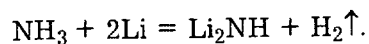


При цьому водень аміаку знижує свій ступінь окиснення, й амід відіграє роль окисника. З іншого боку, такі реакції ілюструють виявлення аміаком кислотних властивостей. Аміди металів є сполуками з іонною кристалічною будовою, в яких амід відіграє роль кислоти. Кислотна природа NH_3 виражена дуже слабо, константа кислотної іонізації надзвичайно мала ($\text{p}K_a=35$), тому солі аміаку як кислоти у воді повністю гідролізують:

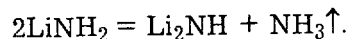


Аміди також утворюються під час взаємодії натрію з рідким аміаком.

У разі заміщення на атоми металу двох атомів водню молекули аміаку утворюються *гідронітриди*, або *іміди*. Прикладом може бути взаємодія сухого аміаку з розплавленим літієм:



Іміди, крім того, можна отримати обережним нагріванням амідів:



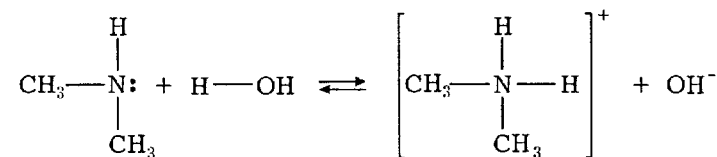
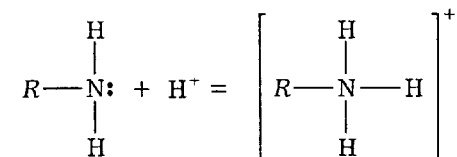
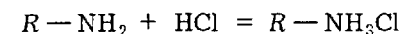
Іміди подібно до амідів також відповідають кислотній функції аміаку.

До похідних аміаку належать численні органічні аміни. Їх можна розглядати як продукти заміщення одного, двох або трьох атомів водню у молекулі аміаку на вуглеводневі радикали. Відповідно до числа заміщених атомів водню аміни поділяють на первинні, вторинні і третинні:

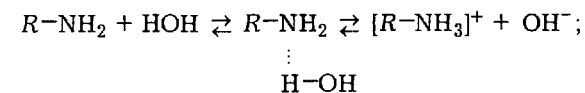


Подібно до аміаку органічні аміни мають тетраедричну будову з атомом азоту у вершині, що відповідає sp^3 -гібридизації валентних орбіталей атома азоту.

Одну з гібридизованих орбіталей займає неподілена пара електронів, тому вони також є активними донорами електронної пари і виявляють основні властивості. Аміни здатні приєднувати протон і утворювати іони заміщеного амонію, а їх водні розчини, подібно до розчинів аміаку, мають лужну реакцію:



Вуглеводневі радикали чинять позитивний індукційний вплив на аміногрупу, що призводить до зростання на ній електронної густини і, відповідно, збільшення основності порівняно з аміаком. Уявлення про вплив радикалів на основність амінів дають величини констант основності K , які визначають за наведеним нижче рівнянням:

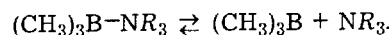


$$K = \frac{[\text{R}-\text{NH}_3][\text{OH}^-]}{[\text{R}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

Значення констант основності амінів подано нижче:

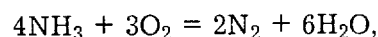
Основа	K	Основа	K
NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$34 \cdot 10^{-5}$
CH_3NH_2	$43,8 \cdot 10^{-5}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$96 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$52,0 \cdot 10^{-5}$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	$56,5 \cdot 10^{-5}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$		

З наведених даних видно, що серед аліфатичних амінів найбільш основними є вторинні аміни. Це підтверджується також порівнянням констант дисоціації продуктів приєднання триметилбору до амінів:

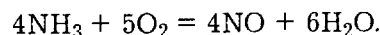


Збільшення основності вторинних амінів порівняно з первинними пояснюється зростанням числа електронодонорних алкільних груп у атома азоту. Зменшення ж основності третинних амінів порівняно із вторинними пояснюють тим, що в разі збільшення числа замісників біля атома азоту створюються перешкоди для підходу до нього молекул води, внаслідок чого зменшується енергія гідратації іона амонію.

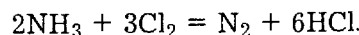
Ступінь окиснення атома азоту в молекулі аміаку та солях амонію становить -3 . Він є найнижчим із можливих для даного елемента, тому аміак належить до відновників. Проте його відновна здатність виражена досить слабо. Це зумовлено тим, що NH_3 та іон NH_4^+ відносно стійкі. Так, аміак не горить у повітрі, не окиснюється у розчинах багатьма окисниками, наприклад сполуками хрому(VI), але в середовищі чистого кисню горить жовтим полум'ям:



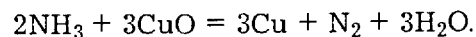
а за наявності каталізаторів процес відбувається за реакцією



Сильні окисники здатні окиснювати аміак у його розчинах. Наприклад, він швидко реагує з галогенами (Cl_2 , Br_2):

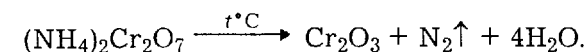
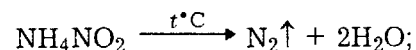
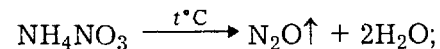


Аміак здатний відновлювати оксиди, наприклад:

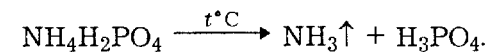


Солі амонію стійкі за звичайних умов, але під час нагрівання розкладаються. Характер продуктів, а також особливості самого процесу перебігу реакцій визначаються властивостями кислоти, яка утворює сіль.

Якщо аніон кислоти має сильну окиснювальну здатність, то відбувається окиснення амонійного азоту солі, наприклад:



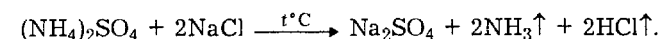
У разі термічного розкладу амонійних солей нелетких кислот, аніони яких не здатні до окиснення амонійного азоту, виділятиметься аміак, наприклад:



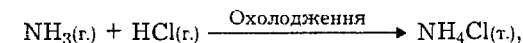
У разі термічного розкладу амонійних солей летких кислот продукти реакції разом переміщуються від зони нагрівання і на охолоджених поверхнях знову реагують між собою з утворенням вихідної солі. Так поведуться, зокрема, галогеніди амонію:



Реакції, в яких утворення кінцевих продуктів дещо віддалене від вихідних речовин, отримали назву *транспортних*. Найчастіше вони відбуваються з проміжним утворенням газової фази. Прикладом може бути реакція утворення NH_4Cl під час нагрівання суміші сульфату амонію та хлориду натрію:



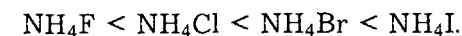
Аміак і хлороводень, які утворилися, синхронно переміщуються від зони нагрівання, а на охолоджених ділянках сполучаються у кінцевий продукт:



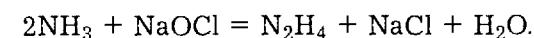
тобто процес розкладу солі фактично зводиться до її сублимації.

Транспортні реакції широко використовують для розділення речовин, їх очищення, вирощування кристалів тощо.

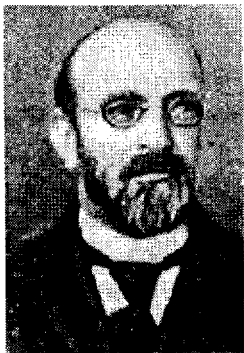
Термічна стійкість однотипних солей амонію зазвичай збільшується в міру зростання сили кислоти. Так, стійкість до нагрівання закономірно зростає в ряду солей:



Гідразин. Гідразин N_2H_4 добувають обережним окисненням аміаку у водному розчині гіпохлоритом натрію (*метод Рашига*):



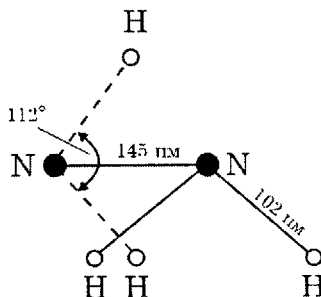
За звичайних умов гідразин — безбарвна токсична рідина, яка легко випаровується ($t_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$), за запахом нагадує аміак, має високу діелектричну проникність ($\epsilon = 52$ за температури 25°C), подібно до аміаку є ефективним іонізуючим розчинником.



Фрідріх Рашиг

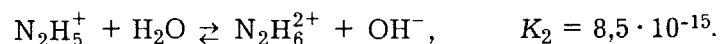
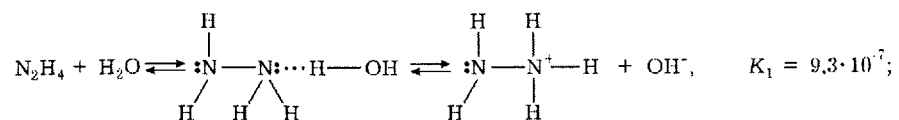
Фрідріх Рашиг (1863–1928) — німецький хімік-технолог. Основні наукові праці стосуються технічної хімії і технології. Запропонував (1900) спосіб фракційної дистиляції органічних речовин у колонах, заповнених керамічними кільцями (*кільця Рашига*). Відкрив (1907) реакцію одержання N-заміщених гідразинів взаємодією хлорамінів з первинними амінами (*реакція Рашига*). Розвинув уявлення про деформацію молекул реагента, адсорбованого на твердому каталізаторі. Здійснив (1920) перші спроби промислового одержання фенолу каталітичним хлоруванням бензолу з наступним гідролізом хлорбензолу водяною парою.

Молекула гідразину складається з двох сполучених між собою груп —NH_2 , орбіталі атомів азоту в яких перебувають у стані sp^3 -гібридації. Вони просторово повернуті одна відносно іншої, що зумовлює високу полярність молекули гідразину ($\mu = 0,62 \cdot 10^{-29}$ Кл·м):



За хімічними властивостями гідразин подібний до аміаку. Завдяки наявності у кожного з двох атомів азоту вільних пар електронів він здатний виступати донором цих пар, і для нього характерні реакції приєднання. Гідразин утворює водневі зв'язки, приєднує іони водню води та кислот.

У водних розчинах гідразину водневі зв'язки утворюються між його молекулами і молекулами води. При цьому встановлюється рівновага:

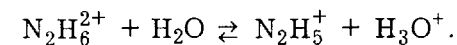


Внаслідок взаємодії гідразину з однією молекулою води утворюється катіон *гідразонію* N_2H_5^+ . Як і для аміаку, існування гідроксидів гідразонію не доведене. Порівняно з аміаком розчин гідразину у воді є слабкішою основою, що пояснюється впливом сусіднього сильно електронегативного атома азоту, який зменшує електронну густину. Природно, що такий вплив значно зростає, коли атом азоту, що приєднав катіон водню, набуває позитивного заряду. Він настільки сильно відтягує до себе електронну пару, що протонування другого атома азоту дуже незначне. Про це свідчить величина другої константи дисоціації, яка менша за першу майже на 8 порядків.

Однак завдяки наявності двох вільних пар електронів гідразин здатний виступати як двокислотна основа й утворювати два ряди солей гідразонію, наприклад:

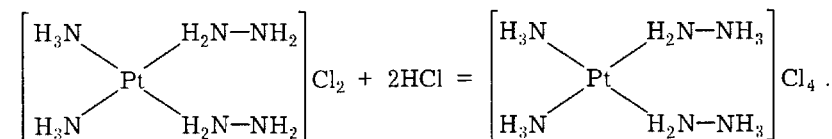


Катіон $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ стійкий лише за умови великого надлишку сильної кислоти, інакше він повністю гідролізує:



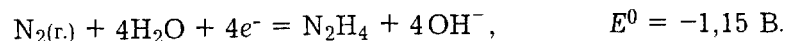
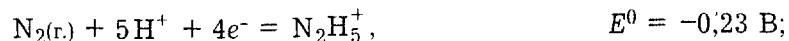
Найпоширеніший серед солей гідразину малорозчинний сульфат гідразонію $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$.

Відомі комплексні сполуки гідразину, в яких він, подібно до аміаку, виступає лігандом. Як правило, гідразин є монодентатним лігандом, тобто займає одне координаційне місце, що пояснюється нестійкістю тричленного циклу. Природно, що валентні електрони другої групи атомів NH_2 його молекули залишаються вільними, це може виявлятися, наприклад, під час взаємодії з кислотами. Так, комплексні сполуки платини(II) типу $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$, до складу яких входить гідразин, здатні приєднувати ще дві молекули HCl :



Гідразин має проміжний для атома азоту ступінь окиснення -2 , що зумовлює його здатність бути як відновником, так і окисником.

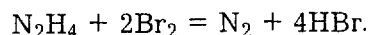
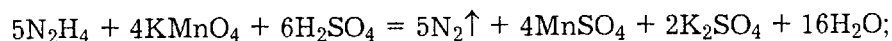
Гідразин — сильний відновник, особливо в лужному середовищі. Це найважливіша його функція в окисно-відновних реакціях. Стандартні електродні потенціали, які відповідають окисненню гідразину, мають низькі від'ємні значення:



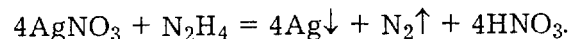
Основним продуктом його окиснення є вільний азот. Хоча азот у гідразині має ступінь окиснення -2 , він значно активніший відновник, ніж аміак. Це пояснюють меншою стійкістю молекули N_2H_4 порівняно з NH_3 . Гідразин окиснюється не лише чистим киснем, а й повітрям (на відміну від аміаку за відсутності каталізатора), а також йодом:



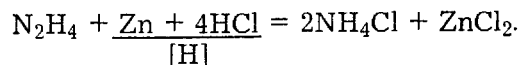
Сильні окисники реагують з гідрaziном миттєво, наприклад:



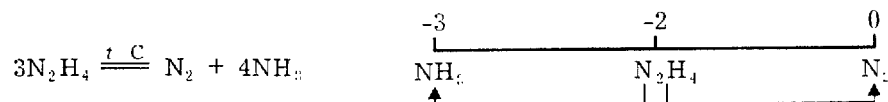
Гідразин та його похідні у водних розчинах легко відновлюють іони малоактивних металів з їхніх солей з утворенням металічних дзеркал, наприклад:



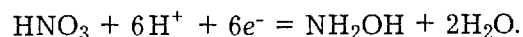
Окиснювальна здатність гідразину виявляється дуже слабо. Її можна спостерігати в разі відновлення його атомарним воднем, наприклад, у відновлювальній системі $\text{Zn} + \text{HCl}$:



Під час нагрівання гідразин диспропорціює:



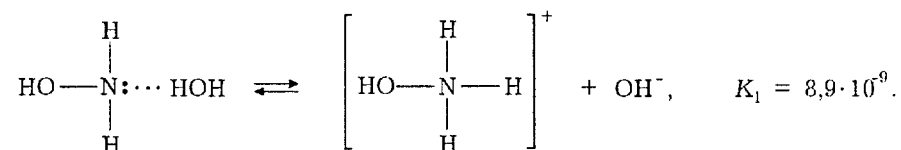
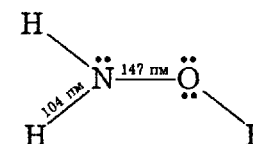
Гідроксиламін. Гідроксиламін NH_2OH утворюється внаслідок електрохімічного відновлення розчину HNO_3 на свинцевому катоді:



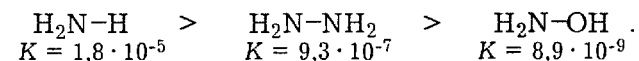
Це біла кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 33 \text{ }^\circ\text{C}$) з низькою термічною стійкістю (за температури понад $100 \text{ }^\circ\text{C}$ вибухає). Його водні розчини більш стійкі.

Молекула NH_2OH має вигляд піраміди з атомом азоту на вершині.

Як і в молекулі аміаку, орбіталі атома азоту в молекулі гідроксиламіну перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Одна з чотирьох гібридизованих орбіталей зайнята неподіленою парою електронів. Її наявність зумовлює електронодонорні властивості гідроксиламіну. Він здатний утворювати водневі зв'язки, з водою змішується у будь-яких співвідношеннях, реакція середовища лужна. Подібно до NH_3 , водний розчин NH_2OH — однокислотна слабка основа:

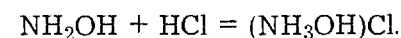


Основна функція гідроксиламіну порівняно з аміаком і гідрaziном виражена слабкіше:



Наведену послідовність можна пояснити, виходячи з будови молекул цих речовин. Гідразин і гідроксиламін є похідними NH_3 , в якому один атом водню замінений відповідно на групу атомів NH_2 та OH . Сильно електронегативні атоми азоту й особливо кисню у складі замісника здатні притягувати до себе електронну густину центрального атома азоту і тим самим послаблювати електронодонорну здатність основи порівняно з аміаком.

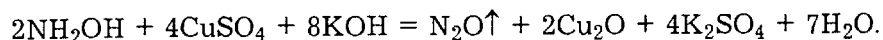
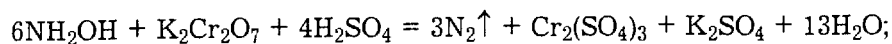
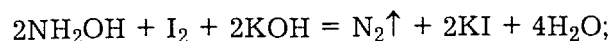
З кислотами гідроксиламін утворює солі *гідроксиламонію* $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$, найпоширенішою серед яких є хлорид гідроксиламонію, що утворюється за реакцією



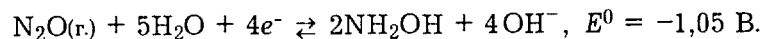
Солі гідроксиламонію — стійкі безбарвні кристалічні речовини, які переважно добре розчиняються у воді. Їх найчастіше використовують на практиці, оскільки сам NH_2OH набагато менш стабільний і здатний вибухати. У свою чергу розчини солей гідроксиламонію стійкіші за тверді речовини. Внаслідок гідролізу цих солей їхні розчини мають кислу реакцію.

Завдяки своїй електронодонорній функції гідроксиламін може бути лігандом у комплексних сполуках, наприклад $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_2$.

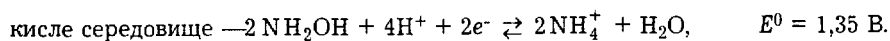
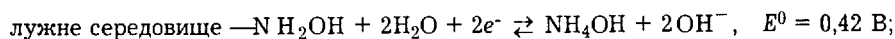
Ступінь окиснення атома азоту в молекулі гідроксиламіну дорівнює -1 , тому він може бути як відновником, так і окисником. Для гідроксиламіну характерні відновні властивості, причому продуктами окиснення найчастіше є N_2 або N_2O , наприклад:



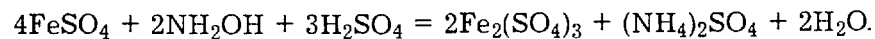
Про високу відновну здатність гідроксиламіну свідчить низьке від'ємне значення стандартного електродного потенціалу відповідної електродної рівноваги:



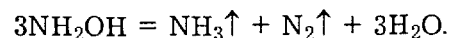
Гідроксиламін може також виявляти окиснювальні властивості, особливо у кислому середовищі:



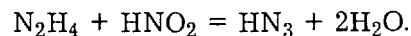
З наведених рівнянь електродних напівреакцій видно, що в разі підвищення кислотності середовища рівновага зміщується вправо, у бік утворення продуктів відновлення гідроксиламіну. Це спричинює зростання електродного потенціалу і, відповідно, посилення його окиснювальної здатності. Наприклад, у розчинах сірчаної кислоти гідроксиламін окиснює сульфат заліза(II):



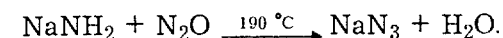
Як і гідразин, гідроксиламін легко диспропорціює (особливо в разі нагрівання) з утворенням азоту та аміаку:



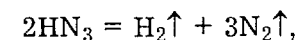
Азотистоводнева кислота. Азотистоводнева кислота HN_3 утворюється під час окиснення гідразину азотистою кислотою:



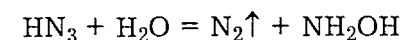
Азотистоводневу кислоту та її солі зручно також добувати дією сірчаної кислоти на азид натрію, який, у свою чергу, отримують за реакцією



За звичайних умов HN_3 — безбарвна летка рідина ($t_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 37^\circ\text{C}$) з різким запахом. У безводному стані вона дуже нестійка і легко вибухає з великою силою під час нагрівання або при ударі:

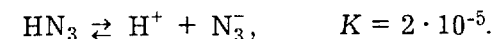


у розбавленому стані HN_3 — досить стійка сполука, оскільки реакція її розкладу



відбувається надзвичайно повільно.

У водному розчині HN_3 — слабка одноосновна кислота, яка за силою наближається до оцтової:



У молекулі азотистоводневої кислоти та в азид-іоні усі атоми азоту розміщені вздовж прямої лінії, що свідчить про sp -гібридизований стан орбіталей центрального атома азоту:



У цій молекулі відбувається делокалізація π -зв'язків уздовж прямої, яка сполучає атоми азоту. Правомірність такої схеми підтверджується відстанями між атомами азоту, які є проміжними між довжинами подвійного $-\text{N}=\text{N}-$ та потрійного $\text{N}\equiv\text{N}$ зв'язків (рис. 6.31).

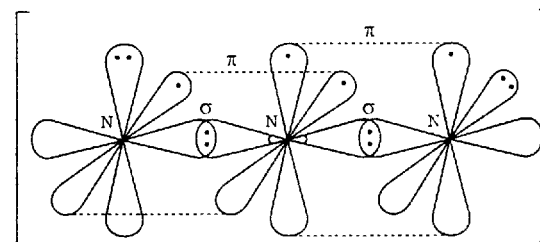
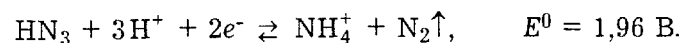


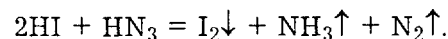
Рис. 6.31. Схема перекривання валентних орбіталей в азид-іоні

Простежується аналогія між електронною будовою азид-іона та молекули CO_2 . Згідно з методом валентних зв'язків припускають, що σ -зв'язки в азид-іоні утворюються за участю sp -гібридизованих орбіталей центрального атома азоту, а π -зв'язки — завдяки перекриванню відповідних негібридизованих орбіталей.

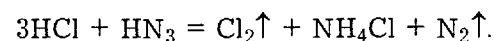
Азотистоводнева кислота — сильний окисник, що підтверджується високим додатним значенням стандартного електродного потенціалу:



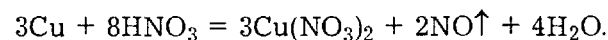
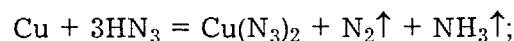
Її взаємодія з йодоводнем супроводжується виділенням вільного йоду:



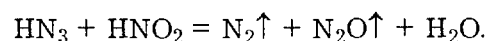
Суміш азотистоводневої і концентрованої соляної кислот під час нагрівання здатна розчиняти навіть золото і платину, тобто поводить себе аналогічно царській горілці. Надзвичайна окиснювальна активність цієї суміші зумовлена перебігом реакції окиснення соляної кислоти азотистоводневою та виділенням внаслідок цього атомарного хлору:



Внаслідок взаємодії HN_3 з металами утворюються відповідні азиди, причому вільний водень не виділяється. За своїми окиснювальними властивостями азотистоводнева кислота подібна до азотної внаслідок наявності в їхніх молекулах чотириковалентного азоту, наприклад:



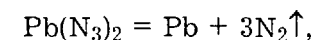
Відновні властивості для HN_3 не характерні, проте відома реакція



Солі азотистоводневої кислоти (азиди) — здебільшого безбарвні речовини, які за розчинністю у воді нагадують галогеніди. Так, азиди лужних металів добре розчиняються у воді, тоді як азиди важких металів, зокрема AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$, — погано.

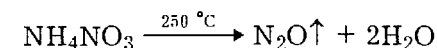
Азиди лужних і лужноземельних металів стійкі до нагрівання, розкладаються на метал та азот лише за високої температури, тому азид натрію NaN_3 використовують для добування дуже чистого азоту. Навпаки, азиди важких металів розклада-

ються з вибухом уже в разі помірного нагрівання (наприклад, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ — за температури 327°C) або при ударі:

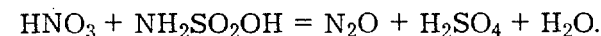


тому азид свинцю $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ використовують у детонаторах (речовинах, вибух яких спричинює миттєвий розклад інших вибухових речовин).

Оксид азоту(I). Оксид азоту(I) N_2O добувають термічним розкладом нітрату амонію:



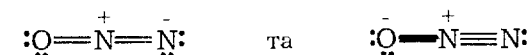
або слабким нагріванням сульфамінової кислоти $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ з азотною кислотою HNO_3 :



За нормальних умов оксид азоту(I) N_2O — це безбарвний газ ($t_{\text{пл}} = -91,0^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -88,5^\circ\text{C}$) зі слабким приємним запахом. Він має наркотичні властивості, здатний послаблювати больові відчуття. На цьому ґрунтувалось використання його сумішшю з повітрям для наркозу під час проведення хірургічних операцій. Часом його називають звеселяючим газом.

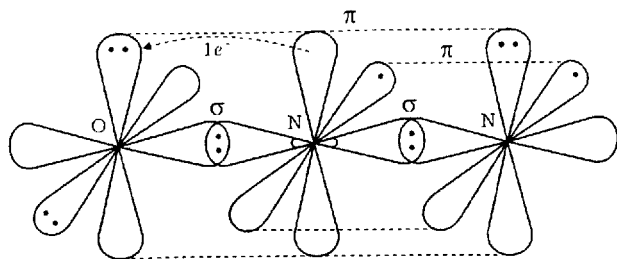
Оксид азоту(I) у дуже малих кількостях завжди міститься в повітрі ($5 \cdot 10^{-5} \%$ (об.)). Він незначною мірою розчиняється у воді (1,3 об'єму N_2O в 1 об'ємі H_2O за температури 0°C). Під час охолодження його насичених розчинів утворюється кристалогідрат $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який у разі нагрівання розкладається на вихідні речовини (метод добування чистого N_2O). Однак стійких сполук оксид азоту(I) N_2O з водою не утворює і тому належить до несполетворних оксидів.

Молекула N_2O лінійна, що вказує на *sp*-гібридизований стан орбіталей центрального атома азоту, слабкополярна ($\mu = 0,05 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). За довжинами зв'язків ($d_{\text{N-N}}$ 113 пм, $d_{\text{N-O}}$ 118 пм) молекулу N_2O можна розглядати як проміжний стан між крайніми структурами:



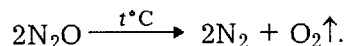
Припускають, що під час утворення зв'язків кожний атом оточує себе стійким октетним угрупованням валентних електронів. На основі цих міркувань молекулу N_2O слід зображати як результат накладання наведених вище двох структур:



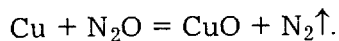
Рис. 6.32. Схема перекривання атомних орбіталей у молекулі N₂O

зв'язку у молекулі азоту N₂ ($d_{N=N} = 110$ пм) (рис. 6.32).

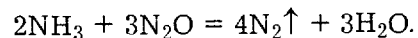
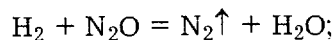
Оксид азоту(I) — ендотермічна сполука ($\Delta G_{298}^0 = 104,1$ кДж/моль). За кімнатної температури він малоактивний, в разі нагрівання його реакційна здатність дуже зростає. За температури понад 500 °C N₂O розкладається на прості речовини:



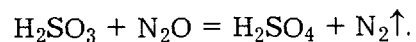
Саме тому оксид азоту(I) підтримує горіння вуглецевмісних матеріалів (тліюча скіпка спалахує в середовищі цього оксиду, який, розкладаючись, дає більше кисню, ніж його міститься у повітрі). Він окиснює метали, фосфор, вуглець, сірку, органічні сполуки та багато інших речовин і відновлюється до вільного азоту. Наприклад, реакція окиснення міді відбувається за схемою



Суміші N₂O з воднем або аміаком вибухають під час нагрівання:

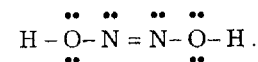


Оксид азоту(I) здатний окиснювати речовини також у водному розчині, наприклад:

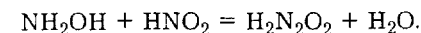


Оксид азоту(I) N₂O з водою не взаємодіє, хоча відома *азотувата* кислота H₂N₂O₂, в якій азот має ступінь окиснення +1. До складу її молекули входять два рівноцінні атоми азоту:

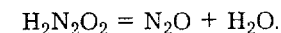
Довжина зв'язку d_{N-N} у молекулі оксиду азоту(I) дорівнює довжині аналогічного за кратністю зв'язку d_{N-N} у молекулі азотистоводневої кислоти HN₃, але більша за довжину потрійного



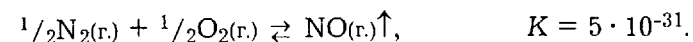
Вільну азотуватисту кислоту H₂N₂O₂ одержують за реакцією:



Вона добре розчиняється у воді, але є дуже слабкою ($K_1 = 10^{-8}$, $K_2 = 10^{-12}$). Азотуватиста кислота дуже нестійка, в разі незначного нагрівання вибухає:



Оксид азоту(II). На відміну від інших оксидів азоту оксид азоту(II) NO може утворюватись під час взаємодії простих речовин:



Ця реакція ендотермічна ($\Delta H_{298}^0 = 90,3$ кДж/моль), але супроводжується невеликим зростанням ентропії ($\Delta S_{298}^0 = 8,7$ Дж/К), тому лише за високої температури ентропійний фактор починає відчутно впливати на перебіг прямої реакції. Через це NO завжди утворюється в атмосфері під час грозових розрядів. Сполуки азоту, які в невеликих кількостях далі утворюються з оксиду азоту(II) (HNO₃, NH₄NO₃), містяться у дощовій воді і з нею потрапляють у ґрунт.

Графічну залежність впливу температури на стан рівноваги процесу утворення оксиду азоту(II) з простих речовин подано на рис. 6.33.

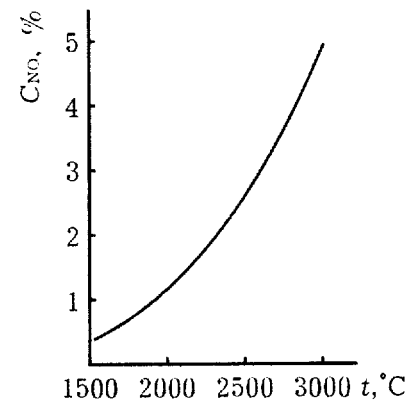
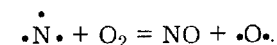
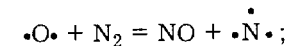
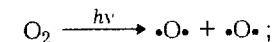


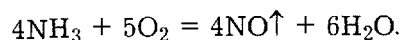
Рис. 6.33. Залежність стану рівноваги реакції утворення NO від температури

За температури 1500 °C рівновага реакції ще практично повністю зміщена в бік утворення вихідних речовин. Подальше нагрівання спричинює зростання швидкості реакції і виходу продукту реакції NO.

Взаємодія азоту з киснем відбувається у природі під час грозових розрядів за радикальним механізмом:

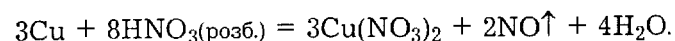


У промисловості великі кількості оксиду азоту(II) добувають каталітичним окисненням аміаку:

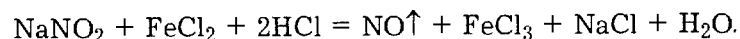


Далі з нього виробляють азотну кислоту.

У лабораторії NO найчастіше отримують за реакцією між розбавленим розчином азотної кислоти і мідними стружками:

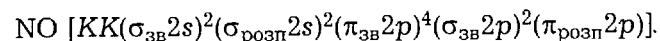


Для добування NO можна також використовувати реакцію



Оксид азоту(II) — безбарвний газ без запаху ($t_{\text{кип}} = -151,6^\circ\text{C}$). Його молекула малополярна ($\mu = 2 \cdot 10^{-31}$ Кл·м), він погано розчиняється у воді (7 об'ємів NO у 100 об'ємів води при 0°C), тому для очищення NO від домішок NO₂ його зазвичай пропускають крізь воду. З водою NO не реагує і належить до несолеутворних оксидів.

За методом молекулярних орбіталей електронна конфігурація NO відповідає формулі

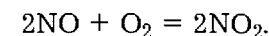


Кратність зв'язку в молекулі NO становить 2,5. Наявністю неспареного електрона на молекулярній $\pi_{\text{розп}}2p$ -орбіталі визначаються парамагнітні властивості NO. З цих причин його можна розглядати як радикал, але, незважаючи на наявність неспареного електрона, молекула NO має дуже низьку здатність до димеризації. Лише за низьких температур оксид азоту(II) частково утворює димер (NO)₂ синього кольору (навіть за температури -163°C на 95%), і тільки твердий NO димеризований на 100%. Таку низьку стійкість димеру пояснюють тим, що неспарений електрон у молекулі NO розміщений на розпушувальній орбіталі ($\pi_{\text{розп}}2p$), яка нездатна ефективно перекриватися, тому відстань N—N у димері під час утворення за низьких температур досить велика і становить 240 пм, що свідчить про незначне перекривання одноелектронних орбіталей.

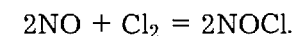
Незважаючи на ендотермічність реакції утворення NO з простих речовин та його термодинамічну нестійкість ($\Delta G_{298}^0 = 81$ кДж/моль), оксид азоту(II) не розкладається на елементи навіть під час нагрівання. Його розклад стає помітним тільки за

температури понад 500°C . Відносна стабільність молекули NO зумовлена високою кратністю зв'язку.

Оксид азоту(II) — ефективний відновник. На повітрі він швидко окиснюється киснем:

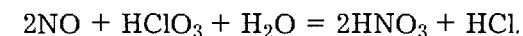
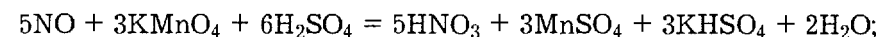


Він легко окиснюється також галогенами. Найпоширенішим є *хлористий нітрозил* NOCl — отруйний бурий газ ($t_{\text{пл}} = -60^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -6^\circ\text{C}$):

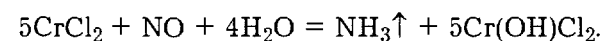
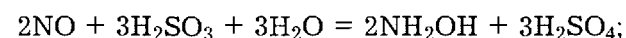
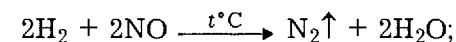


Аналогічно з NO реагує також бром з утворенням бромистого нітросилу NOBr. Стійкість галогенідів швидко зменшується в міру збільшення розміру атома галогену, тому йодид нітросилу не виділено.

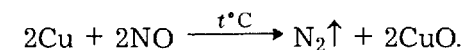
Сильними окисниками NO окиснюється до азотної кислоти:



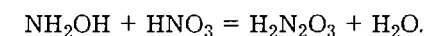
Оксид азоту(II) здатний також сам бути окисником:



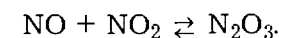
Він може окиснювати багато інших речовин (вуглець, фосфор, сірку тощо), а також метали, наприклад:



Оксид азоту(II) NO з водою не утворює жодних сполук, хоча відомі *азотнувата* кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ та її солі (*гіпонітрити*), в яких азот також має ступінь окиснення +2. Це слабка кислота ($K_1 = 9 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$), яку можна одержати за реакцією



Оксид азоту(III) та азотиста кислота. Оксид азоту(III) N_2O_3 утворюється в разі сумісної конденсації в умовах охолодження еквімолярних кількостей оксидів азоту(II) та азоту(IV):



Рівномірний струмінь суміші вихідних газів у молярному співвідношенні 1 : 1 зручно добувати поступовим додаванням 50 %-го розчину HNO_3 до As_2O_3 (або крохмалю) з наступним пропусканням цієї суміші крізь трубку, яка охолоджується:

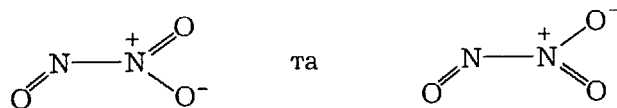


За звичайних умов N_2O_3 нестійкий і рівновага реакції його утворення сильно зміщена вліво. Рідкий N_2O_3 має інтенсивно синій колір, він твердне за температури -102°C з утворенням кристалів світло-синього забарвлення. Тільки у твердому стані він повністю складається з молекул N_2O_3 , у рідкому і газоподібному станах оксид азоту(III) сильно дисоціює на вихідні оксиди азоту. Так, за температури 25°C вміст N_2O_3 у рівноважній суміші становить лише 10 %, за 50°C — 5,8 %, а за 100°C — лише 1,2 %.

Оксид азоту(III) існує у вигляді двох форм: несиметричної стабільної ON-NO_2 та симетричної нестабільної ON-O-NO :

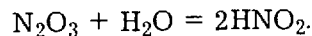


Метод валентних зв'язків розглядає будову стабільної форми молекули N_2O_3 як проміжний стан між двома крайніми структурами:

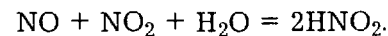
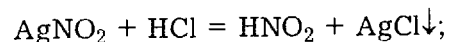


Цим можна пояснити ідентичність зв'язків атома азоту (за довжиною та енергією) з обома атомами кисню: вони сполучені між собою двома σ -зв'язками та трицентровим делокалізованим π -зв'язком (рис. 6.34). Орбіталі атома азоту перебувають у sp^2 -гібризованому стані.

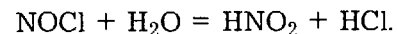
Оксид азоту(III) N_2O_3 — ангідрид нестійкої одноосновної азотистої кислоти ($K = 4 \cdot 10^{-4}$). Під час його розчинення у воді відбувається реакція



Азотисту кислоту добувають за реакціями обміну або розчиненням однакових об'ємів NO та NO_2 у воді. Наприклад:



Цій кислоті відповідають галогенангідриди — нітрозилгалогеніди $\text{NO}\Gamma$ (де $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Найпоширенішим є хлористий нітрозил, який легко гідролізує у воді з утворенням азотистої та соляної кислот:



Для азотистої кислоти відомі дві таутомерні структури, які здатні перетворюватись одна на одну:

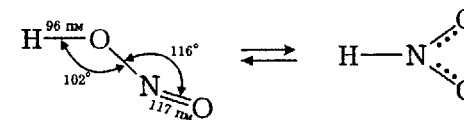
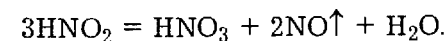
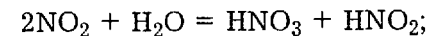
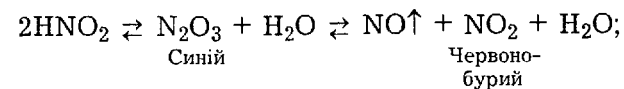
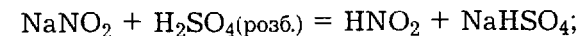
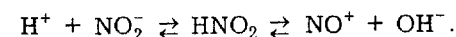


Рис. 6.34. Схема перекривання валентних орбіталей у молекулі N_2O_3

Азотиста кислота існує тільки у розбавлених розчинах. У разі спроби їх концентрування або під час нагрівання кислота послідовно розкладається з утворенням стійких продуктів — HNO_3 та NO :



Азотиста кислота виявляє амфотерні властивості з переважанням кислотних:



Її дисоціація за типом основи дуже мала і стає відчутною тільки у сильно кислих середовищах. Похідні азотистої кислоти, які відповідають основній її функції, містять групу NO^+ , наприклад гідросульфат нітрозилу, або *нітрозилсірчана кислота* NOHSO_4 .

Солі азотистої кислоти (*нітрити*) стійкіші, ніж сама кислота, зокрема нітрити лужних металів навіть сублимуються без розкладу.

Вважають, що нітрити активних металів (наприклад, NaNO_2) походять від першої з наведених таутомерних структур азотистої кислоти, а нітрити малоактивних важких металів (наприклад, AgNO_2) — від другої.

Нітрит-іон має площинну зігнуту форму внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атома азоту. За методом валентних зв'язків характер сполучення його атомів між собою зображено на рис. 6.35.

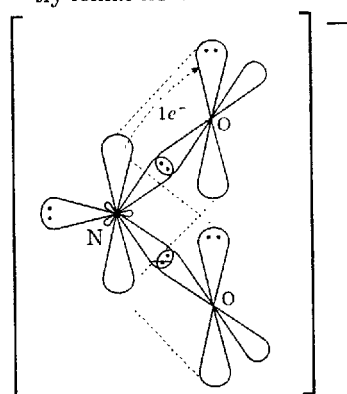
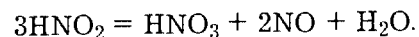


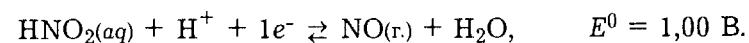
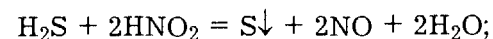
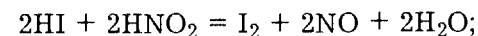
Рис. 6.35. Схема перекривання валентних орбіталей в нітрит-іоні NO_2^-

а сама вона може диспропорціювати:

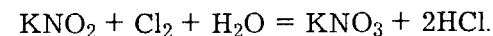
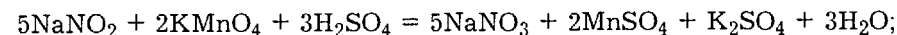


Азот в азотистій кислоті та нітратах має проміжний для нього ступінь окиснення +3, тому такі сполуки можуть бути як окисниками, так і відновниками. Більш характерні для них окиснювальні властивості. При цьому HNO_2 , незважаючи на нижчий ступінь окиснення азоту, є сильнішим окисником, ніж азотна кислота HNO_3 (ступінь окиснення азоту в якій вищий), якщо їх порівнювати за однакових умов. Це зумовлено термічною нестійкістю HNO_2 і менш щільним екрануванням атома азоту атомом кисню в іоні NO_2^- порівняно з іоном NO_3^- .

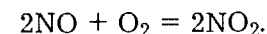
Атом азоту в іоні NO_2^- більш доступний для дії інших реагентів, ніж в іоні NO_3^- . Наприклад:



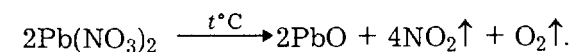
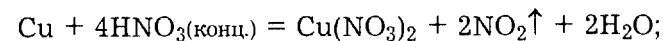
Сильні окисники окиснюють азотисту кислоту та її солі до відповідних сполук азотної кислоти:



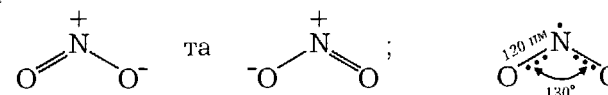
Оксид азоту(IV). Оксид азоту(IV) NO_2 у промисловості одержують окисненням NO киснем повітря:



Основними лабораторними методами його добування є окиснення малоактивних металів концентрованою HNO_3 або термічним розкладом їхніх нітратів, наприклад:



За температури понад 21°C NO_2 — це червоно-бурий отруйний газ ($t_{\text{пл}} = -11,2^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 21^\circ\text{C}$), молекула якого парамагнітна, має зігнуту форму. Довжина зв'язків $d_{\text{N-O}}$ становить 120 пм, що є проміжною величиною між довжинами одинарного (143 пм) і подвійного (118 пм) зв'язків. Це дає змогу розглядати молекулу NO_2 як проміжний стан між крайніми умовними структурами:



Враховуючи sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей атома азоту, утворення зв'язків у молекулі NO_2 можна подати схемою, яка відбиває наявність двох σ -зв'язків і нелокализованого трицентрового π -зв'язку (див. рис. 6.36).

На незв'язуючій sp^2 -гібридизованій орбіталі міститься один електрон, тому кратність зв'язку становить 1,5. Наявність цього неспареного електрона зумовлює червоно-бурий колір оксиду NO_2 , його парамагнетизм і здатність до димеризації. Молекули NO_2 навіть у парі частково димеризовані:



Визначенням молекулярної маси оксиду азоту(IV) за температури 150°C доведено, що за цих умов у газі є тільки молекули NO_2 . У разі зниження температури молекули починають димеризуватися з утворенням молекул N_2O_4 (рис. 6.37).

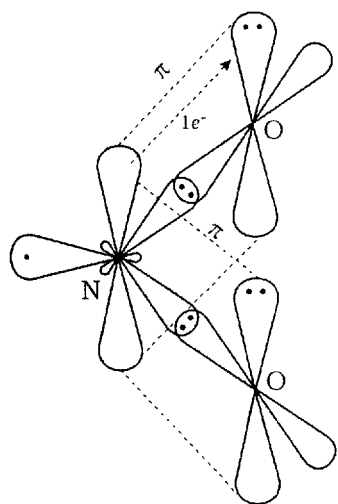
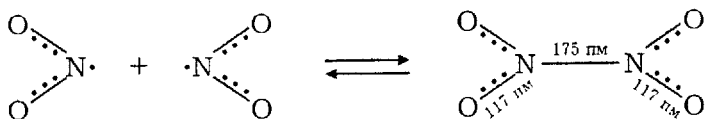
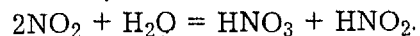


Рис. 6.36. Схема перекривання валентних орбіталей у молекулі NO_2

Утворення N_2O_4 відбувається внаслідок взаємного перекривання одноелектронних орбіталей двох молекул $\cdot\text{NO}_2$:



Ця реакція супроводжується знебарвленням червоно-бурого NO_2 . Під час взаємодії з водою оксид азоту(IV) диспропорціонує:



Згідно з принципом Ле Шательє в разі зниження температури рівновага зміщується у бік утворення димеру, тому рідкий оксид азоту(IV) складається переважно з N_2O_4 , а твердий є чистим димером N_2O_4 .

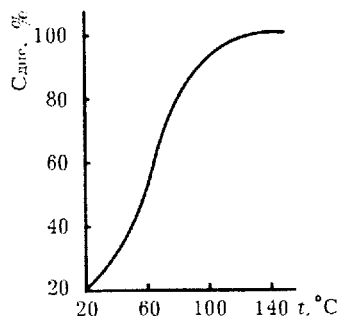
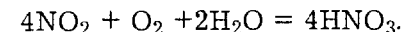


Рис. 6.37. Вплив температури на рівновагу реакції $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

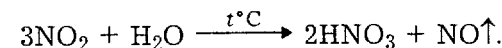
Аналогічно він взаємодіє з лугами:



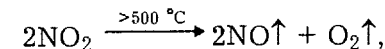
Якщо NO_2 розчиняється у воді за наявності кисню, то утворюється тільки азотна кислота:



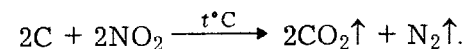
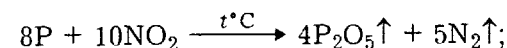
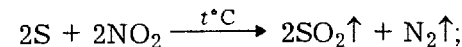
У разі розчинення NO_2 у гарячій воді також утворюється лише азотна кислота, оскільки азотиста кислота за цих умов розкладається:



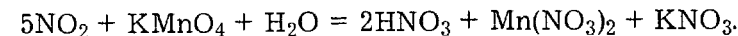
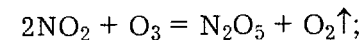
За підвищених температур NO_2 розкладається:



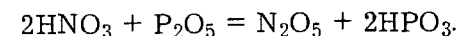
тому за таких умов NO_2 є дуже сильним окисником. У ньому горять сірка, фосфор, вуглець:



Оксид азоту(IV) NO_2 за певних умов може також бути відновником, наприклад:



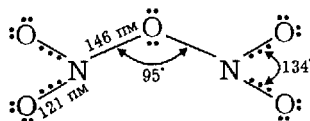
Оксид азоту(V). Оксид азоту(V) N_2O_5 утворюється в разі зневоднення азотної кислоти за допомогою фосфорного ангідриду:



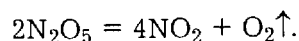
У твердому стані N_2O_5 є іонною сполукою (нітрат нітронію $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$) і має структуру, утворену іонами NO_2^+ і NO_3^- . Кристали N_2O_5 легко сублимуються ($t_{\text{субл}} = 32^\circ\text{C}$), причому випаро-

вуються молекули. Отже, під час сублимації N_2O_5 іони NO_2^+ і NO_3^- знову сполучаються в молекули N_2O_5 .

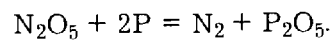
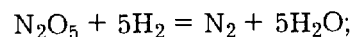
Оксид азоту(V) містить два делокалізовані трицентрові зв'язки:



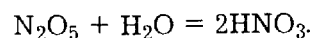
Молекула N_2O_5 дуже нестійка і вже за кімнатної температури починає розкладатися, а під час нагрівання — вибухає:



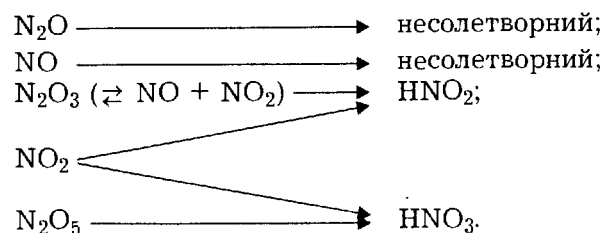
Тому N_2O_5 є енергійним окисником, причому більшість реакцій за його участю відбуваються дуже бурхливо, наприклад:



Під час розчинення у воді N_2O_5 утворює азотну кислоту, тобто є її ангідридом:



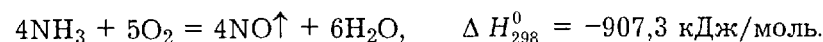
Основні оксиди азоту та відповідні їм кислоти подано наведеною нижче схемою:



Азотна кислота. Азотна кислота HNO_3 належить до найважливіших мінеральних кислот. Її щорічне світове виробництво досягає 50 млн тоґн.

Добування азотної кислоти. У промисловості азотну кислоту добувають, використовуючи як вихідну сировину аміак. В основі цього процесу лежать наведені нижче реакції.

1. Контактне окиснення аміаку до оксиду азоту(II):



Цей процес проводять за підвищеної температури (800 °C) та наявності каталізатора, який селективно прискорює реакції. Швидкість окиснення аміаку до оксиду азоту(II) підвищують платина та її сплави з металами-платиноїдами, оксиди заліза, мангану, кобальту тощо. Нині платина та її сплави є неперевершеними за своєю активністю каталізаторами цієї реакції, тому промислові підприємства використовують саме їх. При цьому ступінь окиснення аміаку до оксиду азоту(II) становить 97–98 %.

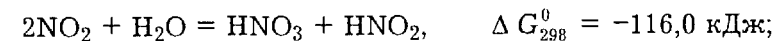
2. Окиснення оксиду азоту(II) до оксиду азоту(IV):



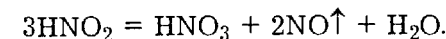
За температур нижчих від 150 °C рівновага цієї реакції практично повністю зміщена в бік утворення NO_2 . Вищі температури спричинюють зміщення рівноваги вліво, а за температури понад 800 °C окиснення NO до NO_2 практично не відбувається.

Перебіг реакції супроводжується зменшенням об'єму газів та виділенням значної кількості теплоти. Тому зниження температури і підвищення тиску в системі збільшує вихід продукту, який зазвичай досягає 92 %.

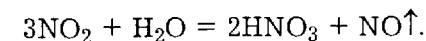
3. Абсорбція (вбирання) NO_2 водою. Цей процес є кінцевою стадією виробництва розбавленого розчину азотної кислоти. Оксид азоту(IV) та його димер реагують з водою:



Азотиста кислота, яка також утворюється, за умов процесу нестійка і розкладається:



Отже, сумарне рівняння абсорбції NO_2 водою відповідає рівнянню



Оксид азоту(II) NO повторно спрямовують на другу стадію процесу виробництва азотної кислоти.

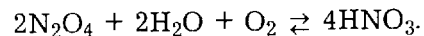
У промислових системах, які працюють за атмосферного тиску та звичайної температури, абсорбцією NO_2 можна отримати тільки розбавлений розчин азотної кислоти з концентрацією 47–50 %. За рахунок підвищення тиску до 1 МПа концентрацію азотної кислоти можна збільшити до 60–62 %.

Для окремих виробництв необхідна концентрована азотна кислота із вмістом HNO_3 понад 96 %. Таку кислоту добувають концентруванням розбавленого її розчину або прямим синтезом.

Азотна кислота утворює азеотроп з водою — суміш, яка має сталу температуру кипіння 121,9 °С, містить 68,4 % HNO_3 і 31,6 % води. Ця обставина виключає можливість отримання концентрованої HNO_3 шляхом звичайної перегонки її розбавлених розчинів, тому в промисловості застосовують перегонку розбавленого розчину азотної кислоти за наявності концентрованої сірчаної кислоти (92–94 % H_2SO_4) як водовідбирного засобу, оскільки концентрована H_2SO_4 зв'язує воду в стійкі гідрати.

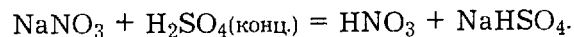
Азеотропи (нероздільнокиплячі суміші) характеризуються однорідністю складів рівноважних рідкої та парової фаз і киплять за сталої температури без зміни складу подібно до індивідуальних речовин. Якщо, наприклад, вихідна концентрація HNO_3 перевищуватиме 68,4 %, то під час її дистиляції спочатку випаровуватиметься зайва HNO_3 з невеликою кількістю води, а після цього рідина википатиме без зміни складу за сталої температури 121,9 °С. Навпаки, якщо вихідна концентрація HNO_3 менша за 68,4 %, то спочатку випаровується переважно вода, а коли концентрація HNO_3 у розчині зростає до 68,4 %, то дистилюватиметься суміш сталого складу.

Концентровану азотну кислоту отримують прямим синтезом за рівнянням



Цей процес здійснюють у спеціальних автоклавах за температури 75 °С і тиску 5 МПа. Для зміщення рівноваги в бік утворення азотної кислоти, а також для збільшення швидкості реакції використовують 25 %-й надлишок рідкого N_2O_4 порівняно із стехіометричною кількістю. Зайву кількість цієї вихідної речовини відокремлюють від утвореної 98–99 %-ї азотної кислоти і повертають у виробництво.

У лабораторії HNO_3 одержують нагріванням нітрату натрію з концентрованою сірчаною кислотою:



До розробки синтетичних методів азотну кислоту добували взаємодією природної натрієвої селітри NaNO_3 , великі поклади якої було

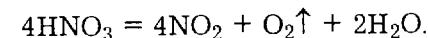
відкрито на початку XIX ст. у Чилі, з концентрованою сірчаною кислотою.

На початку XX ст. деяку кількість азотної кислоти почали виробляти дуговим методом. Його суть полягає в тому, що за дуже високої температури компоненти повітря (азот і кисень) реагують між собою за реакцією



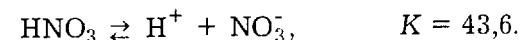
Утворений оксид азоту(II) далі окиснювали повітрям до NO_2 , який вбирали водою й отримували HNO_3 . Однак цей привабливий метод добування азотної кислоти безпосередньо з повітря не отримав поширення, оскільки давав малі виходи оксиду азоту(II) і потребував надзвичайно великих витрат електроенергії для підтримання електричної дуги.

Властивості азотної кислоти. За звичайних умов безводна азотна кислота — безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -41,6$ °С, $t_{\text{кип}} = 82,6$ °С, густина 1,5 г/см³), яка під час охолодження нижче температури плавлення перетворюється на прозору кристалічну масу. Концентрована HNO_3 зазвичай має буре забарвлення внаслідок поступового її розкладання з утворенням оксиду азоту(IV), який добре в ній розчиняється:



Цей процес прискорюється в разі опромінення сонячним світлом та під час нагрівання, тому азотну кислоту можна переганяти без розкладання тільки під зниженим тиском.

Азотна кислота необмежено розчиняється у воді. У водному розчині вона є сильною одноосновною кислотою:

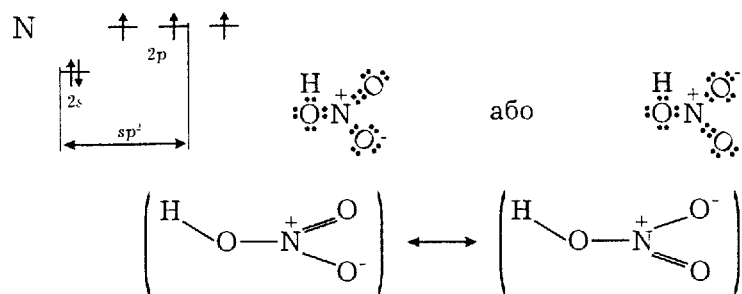


Її властиві риси, характерні для сильних кислот. Величина уявного ступеня дисоціації $\alpha_{\text{уявн}}$ 0,1 н розчину HNO_3 за температури 25 °С становить 0,93.

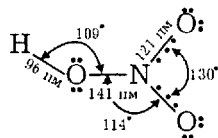
Молекула азотної кислоти має площинну будову з валентними кутами, які наближаються до 120°, що свідчить про sp^2 -гібридизований стан валентних орбіталей атома азоту.

Формування стійких октетних конфігурацій атомів азоту та кисню можна пояснити утворенням центральним атомом азоту трьох σ -зв'язків та одного π -зв'язку з атомами кисню. З огляду на наведену нижче електронну схему будови атома азоту слід припустити, що два σ -зв'язки утворюються за механізмом перекривання одноелектронних орбіталей, а третій — за донорно-акцепторним механізмом: атом азо-

ту (донор) віддає електронну пару, а один з кінцевих атомів кисню, який має шість валентних електронів, надає вивільнену за рахунок спарювання електронів p-орбіталь (акцептор):



Внаслідок цього кожний атом оточує себе стійкою електронною конфігурацією, але граничні структури не повністю відповідають будові реальної молекули. Остання має однакові за довжиною та за енергією зв'язки атомів азоту з атомами кисню, тобто будова молекули HNO_3 відповідає проміжному стану між умовними граничними її структурами. Це свідчить про наявність у ній трицентрового нелокалізованого π -зв'язку:



Аналогічні міркування можна навести також для пояснення характеру зв'язування атомів кисню та азоту в нітрат-іоні (рис. 6.38).

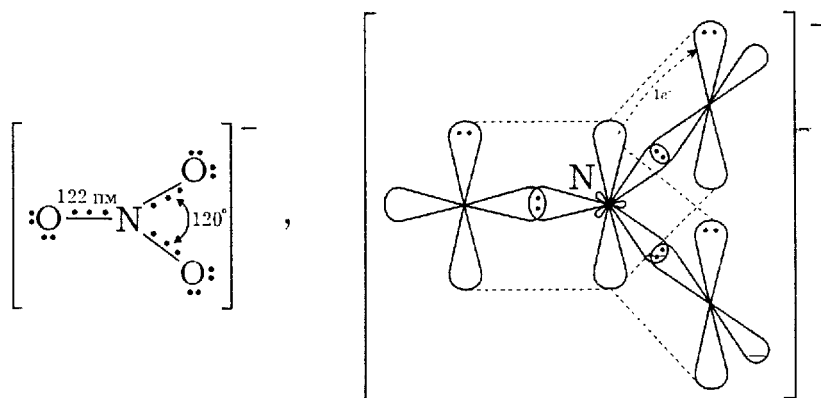
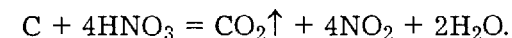
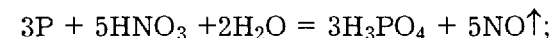
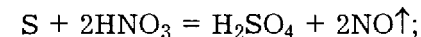


Рис. 6.38. Схема перекривання валентних орбіталей у нітрат-іоні NO_3^-

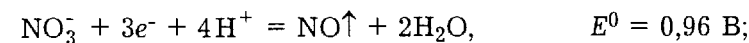
Отже, атом азоту в азотній кислоті є чотиріковалентним.

Азотна кислота — сильний окисник, вона здатна окиснювати більшість металів і неметалів. Останні, як правило, набувають у продуктах окиснення своїх вищих ступенів окиснення, наприклад:



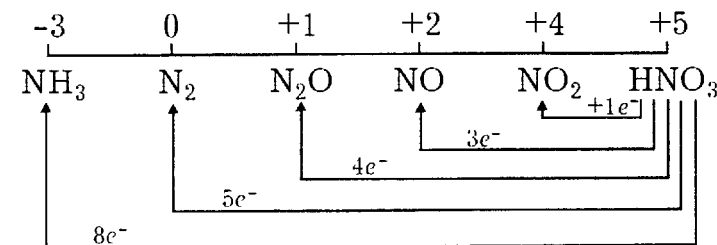
Стійкими в азотній кислоті є тільки золото, платина, осмій, іридій, ніобій, тантал, вольфрам. Концентрована HNO_3 на холоді пасивує деякі відносно активні метали, зокрема алюміній, залізо, кобальт, нікель, хром та їхні сплави внаслідок утворення на поверхні міцних оксидних плівок цих металів.

Окисно-відновні реакції за участю азотної кислоти відбуваються за досить складними механізмами і супроводжуються паралельними процесами. Водень при цьому не виділяється. Це пояснюється тим, що іон NO_3^- є сильнішим окисником порівняно з іоном H^+ , наприклад:



Водень не виділяється також у дуже розбавленому розчині азотної кислоти, оскільки та його кількість, що може утворитися, витрачається на відновлення надлишку HNO_3 до похідних з нижчими ступенями окиснення азоту.

Можливі шляхи відновлення азотної кислоти можна подати такою загальною схемою:



Природа продуктів відновлення азотної кислоти, їх відносний вихід (вміст у суміші) залежать від активності відновника, концентрації HNO_3 та температури (див. рис. 6.39). При цьому чим

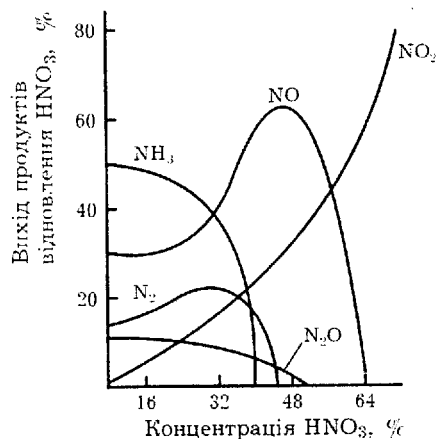


Рис. 6.39. Вплив концентрації азотної кислоти на природу і вихід продуктів її відновлення залізом

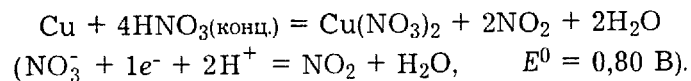
менша концентрація кислоти, тим вищий вміст у суміші продуктів більш глибокого відновлення. Причиною цього є те, що у розбавлених розчинах азотної кислоти концентрація іонів NO_3^- менша, і ко-

жен атом азоту (N) притягує більше електронів від відновника, а тому відновлюється глибше.

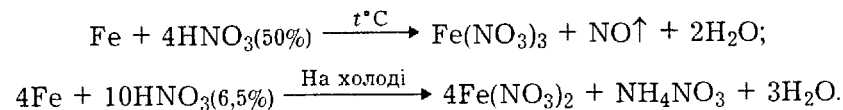
В концентрованих розчинах, навпаки, багато атомів азоту (N^{+5}), і тому кожна молекула HNO_3 може прийняти менше електронів від відновника.

Запис рівнянь окисно-відновних реакцій за участю азотної кислоти здебільшого умовний, оскільки вказують лише один продукт відновлення, вихід якого за даних умов є максимальним.

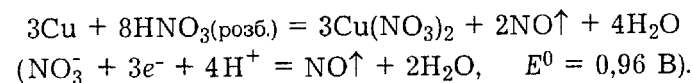
У концентрованих розчинах HNO_3 головним продуктом її відновлення є NO_2 , наприклад:



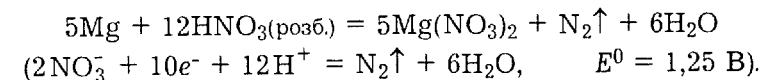
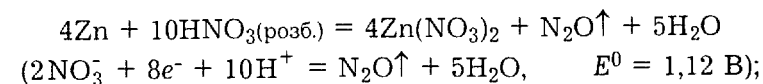
Чим більш розбавлена азотна кислота, тим глибше вона відновлюється:



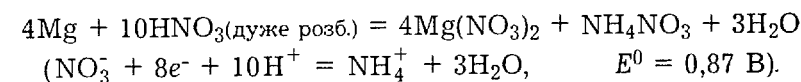
Глибина відновлення розбавленого розчину HNO_3 зростає в міру підвищення активності металу. Малоактивні метали (їм відповідають додатні стандартні електродні потенціали) найчастіше відновлюють розбавлену HNO_3 до NO , наприклад:



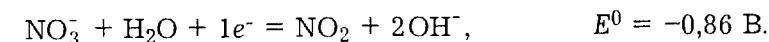
Активні метали (їм відповідають від'ємні стандартні електродні потенціали) відновлюють розбавлену HNO_3 переважно до N_2O та N_2 , наприклад:



Дуже розбавлена HNO_3 найчастіше відновлюється активними металами до найнижчого ступеня окиснення азоту:

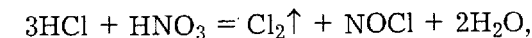


У нейтральному середовищі іон NO_3^- практично не виявляє окиснювальних властивостей:

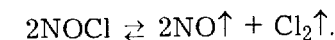


Такий вплив середовища характерний для кисневмісних окиснювальних аніонів.

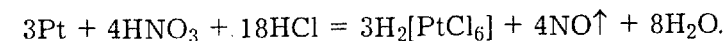
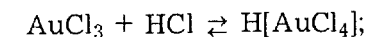
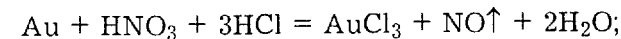
Надзвичайно високу окиснювальну здатність має суміш концентрованих азотної та соляної кислот (*царська горілка*), що пояснюють дією атомарного хлору, який утворюється як під час окиснення соляної кислоти азотною:



так і в разі розкладу продукту реакції — хлористого нітрозилу:



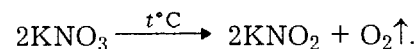
Завдяки цьому вона легко розчиняє платину, золото та інші неактивні метали, перетворюючи їх на комплексні хлориди, що у свою чергу також сприяє перебігу процесу окиснення металів:



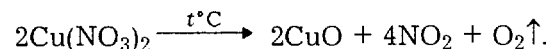
Зазначені метали розчиняються в концентрованій азотній кислоті також і за наявності інших комплексоутворювачів, але цей процес відбувається надзвичайно повільно.

Солі азотної кислоти. Нітрати зазвичай добувають взаємодією азотної кислоти з металами, оксидами, гідроксидами або карбонатами. Вони добре розчиняються у воді.

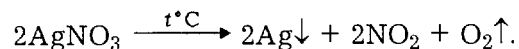
Під час нагрівання солі азотної кислоти розкладаються з виділенням кисню. Нітрати найактивніших металів, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені до магнію, під час термолізу утворюють нітрити та кисень, наприклад:



Нітрати більшості інших металів, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені між Mg і Cu, розкладаються на оксид металу, NO₂ та O₂, наприклад:

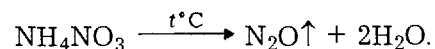


Солі неактивних металів, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені після Cu, розкладаються з утворенням вільного металу, NO₂ та O₂, наприклад:

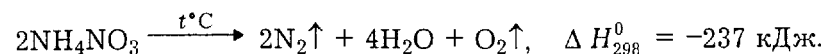


Перебіг процесів розкладу нітратів можна пояснити різною термічною стійкістю відповідних нітритів та оксидів за температур розкладу. Якщо за певних температурних умов нітрити найактивніших металів ще стійкі, то нітрити інших металів — нестійкі, але ще стійкі їхні оксиди, у ряду ж неактивних металів нестійкими є як їх нітрити, так і оксиди.

Особливість термолізу нітрату амонію за невисоких температур зумовлена відновною дією іона амонію, в якому атом азоту має ступінь окиснення -3:



За досить високої температури або в разі детонації нітрат амонію вибухає (за таких умов оксид N₂O нестійкий) з виділенням великої кількості теплоти:



У зв'язку з легкістю виділення кисню солі азотної кислоти за високих температур є дуже сильними окисниками. Наприклад, у

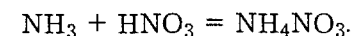
лужних розплавах вони легко окиснюють сполуки хрому(III) до хрому(VI), мангану(II) або мангану(IV) до мангану(VI) тощо.

Застосування

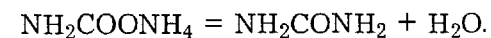
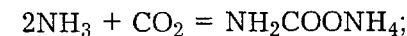
Вільний азот завдяки низькій хімічній активності застосовують для створення інертних середовищ у виробництві електроламп, у процесі зварювання металів, у металургії тощо. Скраплений азот використовують як холодоагент, але найбільш великотоннажним споживачем азоту є виробництво аміаку.

Аміак належить до найважливіших продуктів хімічної промисловості. Значну його кількість спрямовують на виробництво азотної кислоти. Аміачна вода, яка містить 18–20 % NH₃, — це ефективне рідке добриво. Аміак використовують для добування кальцинованої соди (спосіб *Сольве*), синильної кислоти та її солей, як холодоагент у холодильних агрегатах та важливий неводний розчинник. У лабораторній практиці використовують основні властивості водних розчинів аміаку. Їх широко застосовують також у медицині та побуті. В разі обробки нагрітої металеві поверхні аміаком на ній утворюються нітридні плівки, які підвищують твердість та корозійну стійкість поверхневого шару (*азотування поверхонь*).

Широко застосовують у промисловості солі амонію. Так, поширеним азотним добривом є нітрат амонію (*аміачна селітра*), який добувають за реакцією

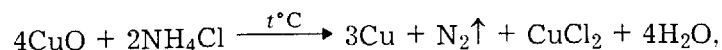


Ця сіль має найбільший вміст азоту порівняно з іншими нітратами і солями амонію. У великих кількостях як ефективне добриво застосовують сульфат амонію (NH₄)₂SO₄, солі азотної кислоти (KNO₃, NaNO₃, Ca(NO₃)₂), розчинні азотно-фосфорні добрива — *амофоси* (NH₄H₂PO₄ та (NH₄)₂HPO₄). Як цінне безблаготне азотне добриво використовують *карбамід* (сечовину), яка містить до 46 % азоту:

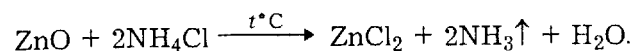


Багатоцільове застосування має хлорид амонію (*нашатир*) NH₄Cl. Його використовують під час фарбування, паяння, виготовлення сухих гальванічних елементів, разом з хлоратом амонію NH₄ClO₄ — для виготовлення твердого реактивного палива. Під час паяння металів хлорид амонію сприяє очищенню

їхньої поверхні від оксидних плівок внаслідок їх відновлення (для відносно малоактивних металів), наприклад:



або утворення летких хлоридів металів за рахунок перебігу реакцій обміну, наприклад:



Суміш, що складається з нітрату амонію NH_4NO_3 (72 %), порошку алюмінію (25 %) та вугілля (3 %) (амонал), вибухає в разі детонації, тому її широко використовують при виконанні вибухових робіт.

Гідрокарбонат амонію NH_4HCO_3 широко застосовують у виробництві барвників. Його також використовують у хлібо-пекарському виробництві, оскільки він легко піддається термічному розкладу за реакцією



Застосування гідразину ґрунтується на його високій відновній здатності. Гідразин та його похідні входять як горючі компоненти до складу реактивного палива, застосовуються для хімічного відновлення катіонів металів у процесах хімічної металізації та їх аналітичного визначення, виділення з води розчиненого кисню з метою зниження її корозійної активності стосовно металів (наприклад, з води парових котлів).

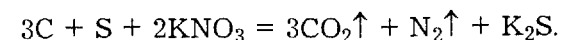
Поширення у практиці деяких азидів металів зумовлене їх здатністю сильно вибухати під час нагрівання або при ударі. На цьому ґрунтується використання азиду свинцю $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ як детонатора.

Оксид азоту(I) має наркотичні властивості, тому його застосовують у медицині як компонент анестезуючих засобів. Оксиди азоту(II) та азоту(IV) —важливі проміжні продукти при добуванні азотної кислоти з аміаку. Оксид азоту(IV) також застосовують як окисник у рідкому ракетному паливі.

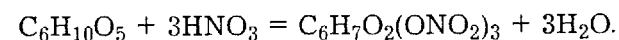
Однією з найважливіших сполук азоту є азотна кислота. У великих кількостях її використовують у виробництві азотних та комплексних добрив (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3 тощо), сірчаної та фосфорної кислот, барвників. Вона є компонентом «нітрувальної суміші» ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), її застосовують у процесі кислотного травлення і розчинення металів у металургії та машинобудуванні.

Азотна кислота та її солі —поширені реагенти у виробництві вибухових речовин. Так, *чорний (димний) порошок* є сумішшю

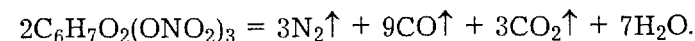
68 % KNO_3 , 15 % S і 17 % C. Реакцію його горіння можна записати рівнянням



Більшість вибухових речовин виготовляють нітруванням деяких органічних речовин азотною кислотою. Так, на основі целюлози добувають *піроксилін* за реакцією



Під час вибуху він миттєво розкладається за схемою



Внаслідок цього розкладу з незначної кількості твердого піроксиліну утворюється дуже великий об'єм газоподібних речовин і виділяється багато теплоти, що й зумовлює вибуховий ефект.

§ 11. Фосфор

Загальна характеристика

Фосфор є другим типовим р-елементом V групи і належить до неметалів. За числом валентних електронів на останньому енергетичному рівні ($3s^2 3p^3$) атом фосфору є аналогом азоту, але відрізняється від останнього наявністю вільного $3d$ -підрівня. За величиною електронегативності він поступається таким типовим неметалам, як фтор, кисень, азот, хлор і сірка. Збільшенням головного квантового числа та атомного радіуса в групі при переході від азоту до фосфору зумовлена низка особливостей хімії фосфору.

Сума перших п'яти потенціалів іонізації різко зменшується від азоту (266,8 еВ) до фосфору (176,7 еВ), що зумовлює стабілізацію позитивних ступенів окиснення, включаючи найвищий характеристичний ступінь окиснення +5. Саме тому всі похідні, що містять фосфор у ступені окиснення меншому, ніж +5, виявляють себе як відновники. Водночас сполуки фосфору (+5) у розчинах окисниками не виступають. Цим пояснюють більшу стійкість кисневих сполук фосфору порівняно зі сполуками азоту. Навпаки, водневі сполуки фосфору менш стійкі, ніж водневі сполуки азоту.

Валентні можливості фосфору значно більші, ніж азоту, завдяки наявності вакантних $3d$ -орбіталей. Під час збудження ато-

ма фосфору і переходу електрона на одну з вільних 3d-орбіталей в атома фосфору з'являються п'ять неспарених електронів, які тільки за обмінним механізмом забезпечують його ковалентність, що дорівнює п'яти. Крім того, вільні 3d-орбіталі можуть брати участь в утворенні ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом. У цьому разі фосфор акцептує на ці орбіталі електронні пари партнерів — донорів електронів. Відповідно до більших валентних можливостей в атома фосфору з'являються нові типи гібридизації, наприклад sp^3d^1 (координаційне число 5), sp^3d^2 (координаційне число 6), які не можуть реалізуватися в атома азоту в принципі.

У хімії фосфору яскраво виявляється здатність до утворення ним полімерних структур. На противагу простій молекулі N_2 в хімії гомоатомних сполук фосфору (різні модифікації простої речовини) помітна тенденція до утворення твердих полімерів. Це зумовлено тим, що атом фосфору зазвичай утворює одинарні σ -зв'язки, які значно міцніші, ніж одинарні σ -зв'язки атома азоту ($E_{N-N} = 160,5$ кДж/моль, $E_{P-P} = 215$ кДж/моль, $E_{As-As} = 134$ кДж/моль, $E_{Sb-Sb} = 126$ кДж/моль, $E_{Bi-Bi} = 105$ кДж/моль). Внаслідок цього фосфор використовує свої валентні можливості для утворення полімерів з одинарними зв'язками на відміну від азоту, який утворює мономери з кратними зв'язками.

Поширення в природі

Молярна частка фосфору у земній корі становить 0,05 %. За поширеністю у природі він випереджує такі важливі елементи як азот, сірка і хлор. На відміну від азоту фосфор трапляється у природі тільки у вигляді сполук (фосфатів). До найголовніших його мінералів належать *апатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (X — F, рідше OH або Cl) і *фосфорит* $Ca_3(PO_4)_2$.

Сполуки фосфору входять до складу білкових речовин рослинних і тваринних організмів. Так, мінеральною основою кісток людини є *гідроксилапатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, а зубів — твердіший *фторапатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$. Загальний вміст фосфору в організмі людини становить близько 1 % її маси, зокрема скелет містить до 2 кг $Ca_3(PO_4)_2$.

Історична довідка

Назва *фосфор* (від грец. φωσ — світло та φοωω — несу) була відома ще до відкриття елемента фосфору. Так називали речовини, які мали здатність світитися в темряві.

У 1669 р. гамбурзький алхімік Хенніг Бранд (близько 1630 — після 1710), професійний військовий, у пошуках «філософського каменя» випаровуванням і наступним прожарюванням сечі з

піском і вугіллям одержав білий порошок. Подальше нагрівання цього порошку без доступу повітря призводило до виділення білої речовини, яка світилася в темряві. Однак його спроби за допомогою нової речовини одержати золото були безуспішними, і він продав тасмницю виготовлення фосфору за порівняно невелику суму в 200 талерів лікарю Й. Д. Крафту (1624—1697). Й. Д. Крафт подався у мандри по Європі та Америці, де з великим успіхом демонстрував різні досліди з фосфором, не розкриваючи тасмниці його виготовлення.

Способом, який дещо відрізнявся від способу Х. Бранда, фосфор вдалося одержати відомому німецькому хіміку Й. Кункелю (1630 або 1638—1703). Він, на відміну від Х. Бранда, намагався широко рекламувати нову речовину, докладно описав її властивості, але тасмницю одержання не розкрив.

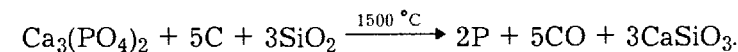
Втретє фосфор у 1680 р. одержав англієць Р. Бойль у розчині, а в 1682 р. — у твердому стані. Опис способу одержання фосфору був надрукований лише в 1694 р., вже після смерті Р. Бойля, він нарешті перестав бути тасмницею і набув значного поширення.

Слід також зазначити, що є вагомі докази того, що арабські алхіміки ще в XII ст. знали про фосфор і тримали спосіб його одержання із сечі у суворій тасмниці.

Як хімічний елемент фосфор схарактеризував великий французький хімік А. Лавуазьє, який у 1777 р. детально вивчив процес його горіння.

Проста речовина

Добування. Фосфор добувають високотемпературним відновленням коксом природного фосфату кальцію за наявності піску в електропечах без доступу повітря:



Ця реакція ендотермічна, супроводжується зростанням ентропії, тому для її здійснення потрібне нагрівання. Пара фосфору конденсується і збирається у приймачі під водою у вигляді білого фосфору.

Фізичні властивості. Фосфор утворює кілька алотропних модифікацій.

За відсутності повітря та температури, нижчої, ніж 1000 °С, стійкими є чотириатомні молекули P_4 , які мають форму правильних тетраедрів (рис. 6.40, а). За вищих температур молекули P_4 розщеплюються на молекули P_2 , і тільки за температур понад 2500 °С існують поодинокі атоми фосфору.

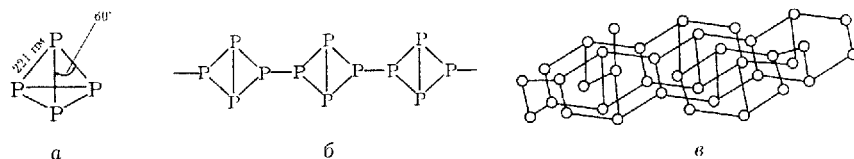


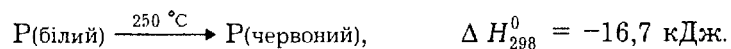
Рис. 6.40. Основні алотропні модифікації фосфору:
а — білий; б — червоний; в — чорний

У разі конденсації пари фосфору утворюється біла модифікація фосфору (*білий фосфор*), яка має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої розміщені молекули P_4 , що мають структуру правильного тетраедра (валентний кут 60°). Це прозора, м'яка (воскоподібна) речовина щільністю $1,83 \text{ г/см}^3$. Внаслідок слабкості сил міжмолекулярної взаємодії білий фосфор легкоплавкий ($t_{\text{пл}} = 44,1 \text{ }^\circ\text{C}$), леткий ($t_{\text{кип}} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$) і добре розчиняється у неполярних органічних розчинниках, наприклад у сірковуглеці CS_2 , бензолі, ефірі. У воді він практично не розчиняється, тому його зберігають під шаром води.

Оскільки валентний кут у молекулі P_4 малий, то вона перебуває в напруженому стані, дуже нестійка, і саме тому білий фосфор хімічно надзвичайно активний. Він енергійно взаємодіє з киснем, галогенами, сіркою та металами, надзвичайно легко займається (можливе самозаймання). Взагалі білий фосфор можна підпалити, доторкнувшись до нього пробіркою з гарячою водою. Окиснення фосфору на повітрі супроводжується його розігріванням та світінням, а горіння — розбризуванням. Бризки фосфору, що горить, спричиняють надзвичайно тяжкі опіки шкіри.

Білий фосфор дуже отруйний, смертельна доза становить 0,1 г. Отруїтися білим фосфором можна навіть у разі проникнення його крізь шкіру, оскільки він розчиняється в жирових тканинах. Внаслідок постійного впливу малих доз фосфору відбувається хронічне отруєння організму, яке супроводжується руйнуванням кісток.

У разі тривалого зберігання білий фосфор дуже повільно переходить у червону модифікацію (*червоний фосфор*). Цей екзотермічний процес прискорюється нагріванням:



Цей процес відбувається і без нагрівання, але дуже повільно, оскільки червоний фосфор є стійкішою модифікацією. За температури понад $250 \text{ }^\circ\text{C}$ йде зворотний процес.

Практично червоний фосфор добувають нагріванням білого фосфору за температури $280\text{--}340 \text{ }^\circ\text{C}$ у закритій посудині. Він має полімерну будову (див. рис. 6.40, б), порошкоподібний (щільність залежно від умов добування дорівнює $2,0\text{--}2,4 \text{ г/см}^3$) і на відміну від білого фосфору не розчиняється у сірковуглеці. Червоний фосфор окиснюється важче, ніж білий, не світиться у темряві і самозаймається лише за температури понад $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Розчинники для червоного фосфору не знайдено. Причиною нерозчинності, а також нездатності плавитися і кипіти (без зміни структури) є полімерна будова червоного фосфору, оскільки він складається з тетраєдрів, сполучених у нескінченні ланцюги (див. рис. 6.40, б).

У разі сильного нагрівання червоний фосфор без плавлення випаровується ($t_{\text{субл}} = 423 \text{ }^\circ\text{C}$), а під час конденсації його пари утворюється білий фосфор.

Червоний фосфор порівняно з білим менш токсичний.

Під час нагрівання білого фосфору за температури $200 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску $1,2 \cdot 10^4 \text{ МПа}$ (або за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску $3,5 \cdot 10^4 \text{ МПа}$) він перетворюється на *чорний фосфор* густиною $2,7 \text{ г/см}^3$:



Чорний фосфор є найстійкішою модифікацією фосфору. За зовнішнім виглядом і властивостями він нагадує графіт, жирний на дотик, легко поділяється на лусочки. Чорний фосфор має шарувату кристалічну структуру (див. рис. 6.40, в). Як і в червоному фосфорі, кожний атом у чорному фосфорі сполучений з трьома сусідніми атомами. Його кристалічна ґратка складається з «ребристих» шарів атомів. Відстань між атомами фосфору в межах шарів становить 218 пм, а між шарами — 387 пм, валентний кут дорівнює 99° .

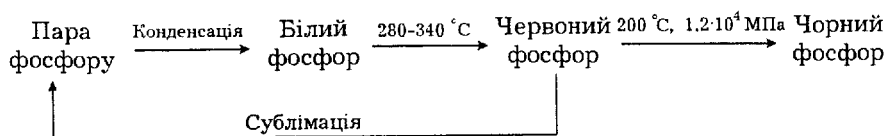
Температура самозаймання чорного фосфору становить $490 \text{ }^\circ\text{C}$.

Білий і червоний фосфор є діелектриками, а чорний — напівпровідником із шириною забороненої зони 0,33 еВ.

Відомі також інші алотропні модифікації фосфору — так звані *пурпурний*, *рубіновий*, *світло-червоний*. Вони утворюються з білого фосфору внаслідок його полімеризації в різних розчинниках або під дією високого тиску за наявності каталізаторів. Всі ці модифікації різняться за фізичними властивостями і мають різну стійкість проти дії окисників.

Поступове перетворення білого фосфору, який складається з молекул P_4 , дещо нагадує перетворення, які відбуваються із сіркою, коли внаслідок її нагрівання руйнуються молекули S_8 і утворюється полімерна маса пластичної сірки.

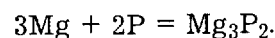
Загальну схему перетворень основних алотропних модифікацій фосфору подано нижче.



У природних сполуках фосфору трапляється тільки один його нуклід ^{31}P . Штучно одержано низку радіоактивних ізотопів фосфору.

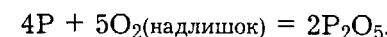
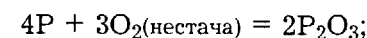
Хімічні властивості. Алотропні модифікації фосфору мають різну реакційну здатність. Найактивнішим серед них є білий фосфор. Це пояснюють тим, що він складається з окремих тетраедричних молекул P_4 з малим валентним кутом (60°), який значно відрізняється від кутів між валентними р-орбіталами атомів фосфору (90°). Це призводить до виникнення кутових напруг у молекулі P_4 та до сильного зменшення її стійкості (енергія зв'язків $E_{\text{P-P}} = 200$ кДж/моль), тому зв'язки між атомами фосфору в молекулі P_4 легко руйнуються, що зумовлює високу хімічну активність білого фосфору та його здатність переходити під час зберігання (швидше в разі нагрівання та під тиском) у стабільніші полімерні модифікації з виділенням теплоти. З цих самих причин білий фосфор є сильною отрутою. Закономірно, що на відміну від нього червоний фосфор майже неотруйний, а чорний фосфор — хімічно малоактивна неотруйна речовина.

Окиснювальні властивості фосфор виявляє під час взаємодії з більшістю металів, утворюючи подібні до нітридів фосфіди, в яких він набуває ступеня окиснення -3 , наприклад:

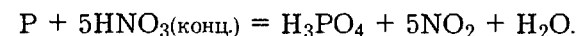


Порівняно з азотом фосфор — менш електронегативний елемент, тому для нього найхарактерніші відновні властивості, які він виявляє під час взаємодії з неметалами, набуваючи у сполуках позитивних ступенів окиснення. Так, білий фосфор швидко окиснюється на повітрі навіть за низьких температур, що зумовлює його світіння у темряві (*хемілюмінесценція*). Механізм цього процесу цілком ще не з'ясовано. Можливо, світіння пов'язане з повільним окисненням фосфору, внаслідок чого утворюються нижчі оксиди: PO , PO_2 , P_2O_3 . З нестійким станом атомів фосфору в них пов'язані електронні переходи, які сприймаються як світіння.

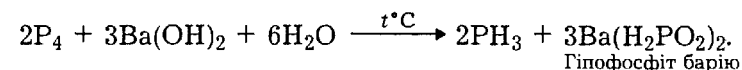
Під час горіння за умови нестачі кисню переважно утворюється оксид фосфору(III), а за умови його надлишку — оксид фосфору(V):



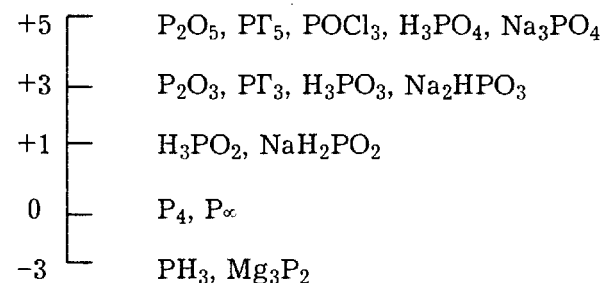
Як відновник фосфор енергійно реагує з активними неметалами (галогенами, сіркою), а також з багатьма іншими окисниками, наприклад:



У розчинах лугів під час нагрівання фосфор диспропорціює:

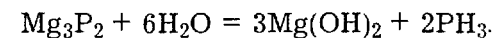


Класифікація основних типів неорганічних сполук фосфору за ступенями його окиснення подана наведеною нижче схемою:



Сполуки

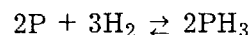
Фосфіди, фосфін. З активними металами фосфор, подібно до азоту, утворює стехіометричні солеподібні *фосфіди*. Вони легко розкладаються водою з утворенням фосфіну:



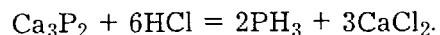
Фосфіди з переважно ковалентним зв'язком утворюють *d*-метали — Me_3P ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Cr}, \text{Mo}$), Me_2P ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Re}, \text{Cr}$,

W), MeP (Me — Mn, Re, Cr, Mo, W), MeP_2 (Me — Re, Cr, Mo, W), MeP_3 (Me — Mn, Re). Вони мають дуже складну будову. Ці фосфіди надзвичайно стійкі проти дії лугів і кислот. Вони хімічно малоактивні, мають металічний блиск, електронну провідність їх використовують як напівпровідники. Більшість із них тугоплавкі, наприклад фосфід AlP плавиться за температури 2197 °C, а GaP — за 1577 °C.

З воднем фосфор практично не реагує. Процес



відбувається надзвичайно повільно. За температури 350 °C та тиску 20,3 МПа вихід продукту становить 2 %, а стан рівноваги за таких умов встановлюється лише через 6 діб, тому водневі сполуки фосфору добувають непрямими способами. Так, фосфіди s-елементів взаємодіють з водою або розбавленими розчинами кислот з утворенням фосфіну:

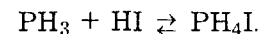


Фосфін утворюється також під час нагрівання білого фосфору з концентрованим розчином луку.

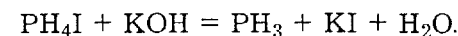
Фосфін PH_3 — безбарвний, надзвичайно отруйний газ із запахом гнилої риби ($t_{пл} = -133$ °C, $t_{кип} = -88$ °C). Зв'язки P—H малополярні, оскільки величини електронегативностей фосфору і водню близькі, тому електричний момент диполя PH_3 ($\mu = 0,18 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) майже втричі менший за момент диполя аміаку ($\mu = 0,49 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Молекулу фосфіну можна розглядати як аналог молекули аміаку. Вона також має форму тригональної піраміди з атомом фосфору у вершині. Водночас валентний кут H—P—H (93,3°) значно менший, ніж у молекули аміаку (107,3°), що свідчить про практичну відсутність гібридизації орбіталей атома фосфору. Неподілена пара електронів атома фосфору в молекулі фосфіну розміщена на сферичній s-орбіталі (у молекулі аміаку — на гібридизованій sp^3 -орбіталі). Така будова молекули PH_3 надзвичайно утруднює утворення донорно-акцепторних зв'язків, тому PH_3 є незрівнянно слабкішим донором електронної пари порівняно з NH_3 і, відповідно, фосфін має дуже слабкі основні властивості.

Фосфін PH_3 практично не утворює міжмолекулярних водневих зв'язків у рідкому й твердому станах, а також з молекулами води у розчинах, оскільки неподілена електронна пара перебуває на сферичній s-орбіталі. Іншою причиною неутворення фосфіном водневих зв'язків є малополярний характер зв'язків P—H.

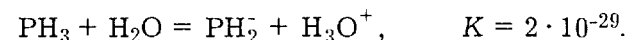
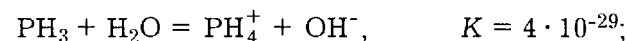
Оскільки PH_3 значно слабкіший донор електронної пари, ніж NH_3 , то реакції приєднання для PH_3 малохарактерні, а солі фосфонію (з тетраедричним іоном PH_4^+) утворюють лише деякі найсильніші кислоти ($HClO_4$, HI) за низьких температур:



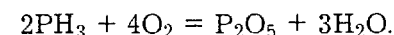
У разі підвищення температури під дією води або лужних розчинів солі фосфонію енергійно розкладаються:



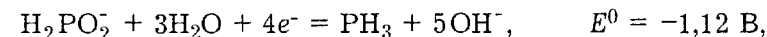
У воді фосфін розчиняється добре, хоча з нею практично не взаємодіє, ступінь дисоціації його надзвичайно низький:



Фосфін є сильним відновником. У повітрі він займається за температури 150 °C і згоряє з утворенням продуктів повного згоряння:



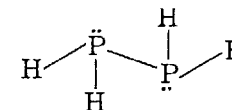
У лужних розчинах стандартний електродний потенціал реакції за участю фосфіну має від'ємну величину:



тому фосфін відновлює іони багатьох металів (золота, срібла, міді, свинцю тощо).

Під час розкладу фосфідів активних металів водою або кислотами одночасно з фосфіном утворюється деяка кількість *дифосфіну* P_2H_4 (так званого *рідкого гібриду фосфору*). Це безбарвна летка рідина ($t_{пл} = -99$ °C, $t_{кип} = 65,2$ °C), яка самозаймається на повітрі.

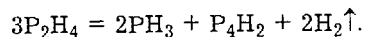
За структурою молекула P_2H_4 є аналогом гідразину:



Проте дифосфін не виявляє основних властивостей, не утворює стійких продуктів взаємодії з кислотами Льюїса, що зумовлено слабкістю

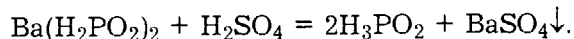
донорних властивостей фосфору (які хоча й у мізерній мірі, але все-таки виявляються в молекулі PH_3).

Дифосфін P_2H_4 є дуже сильним відновником, на повітрі самозаймається, у разі зберігання за умов освітлення чи нагрівання розкладається:



Твердий гідрид фосфору P_4H_2 (або P_{12}H_6) — аморфна тверда речовина жовтого кольору, яка самозаймається на повітрі за температури понад 160°C . Йому приписують наведену вище формулу, тоді як з іншого погляду — твердий гідрид фосфору є розчином фосфіну PH_3 у твердому фосфорі.

Фосфорнуватиста кислота. Під дією лугів на білий фосфор разом з фосфіном утворюються також солі *фосфорнуватистої кислоти (гіпофосфіти)*. Кислоту добувають витісненням із її солей:



Фосфорнуватиста кислота H_3PO_2 виділена у вільному стані. За звичайних умов вона є безбарвною кристалічною речовиною ($t_{\text{пл}} = 26,5^\circ\text{C}$), яка добре розчиняється у воді.

Ця кислота має тетраедричну будову (рис. 6.41).

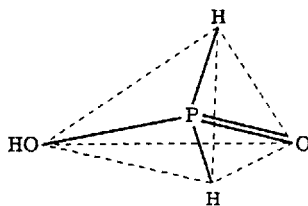


Рис. 6.41. Схема будови молекули H_3PO_2

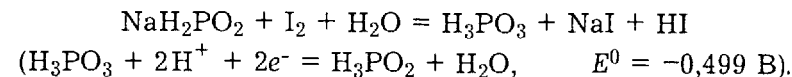
В ній реалізується sp^3 -гібридизований стан атома фосфору.

Як видно з будови її молекули, це одноосновна кислота, оскільки тільки один атом водню, який входить в OH -групу, заміщується на метал. Фосфорнуватиста кислота є досить сильною:

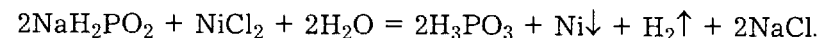


Ангідрид цієї кислоти невідомий.

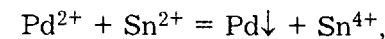
Фосфорнуватиста кислота та її солі — сильні відновники, наприклад:



Вони легко окиснюються у розчині катіонами малоактивних металів (Cu^{2+} , Au^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Ni^{2+} тощо), тому гіпофосфіт натрію NaH_2PO_2 використовують у техніці для хімічної металізації, причому металеві покриття можна наносити як на металеві, так і на неметалеві поверхні, наприклад:

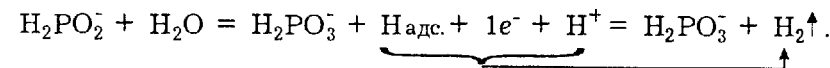


За такими реакціями можна одержувати міцні металеві покриття на неелектропровідних матеріалах (склі, кераміці, пластмасах тощо), для яких неможливо застосувати електрохімічні методи. Для цього поверхню, на яку необхідно нанести покриття, спочатку активують, обробляючи її розчинами хлоридів паладію та олова. Мікроскопічні часточки металічного паладію, що виділяються внаслідок перебігу реакції



є каталізатором у разі відновлення гіпофосфітом. Метал осаджується на активованій поверхні у вигляді щільного блискучого шару.

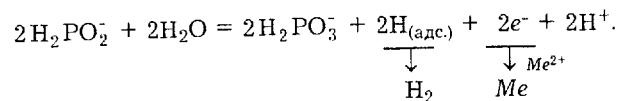
Згідно із сучасними уявленнями про механізм відновлення нікелю(II) гіпофосфітом, на першій стадії процесу відбувається гідроліз відновника на каталітично активній поверхні:



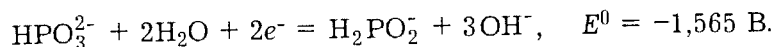
Водень при цьому виділяється за реакцією електрохімічної десорбції (зображено стрілкою).

Наявність у розчині іонів металу, які є сильнішими акцепторами електронів порівняно з протонами (у цьому середовищі їм відповідають більші значення стандартних електродних потенціалів, ніж атому водню, потенціал якого в нейтральних розчинах становить $E^0 = -0,41 \text{ В}$), зумовлює той факт, що з останньою стадією наведеної вище реакції конкурує інший процес — асиміляції електронів: $\text{Me}^{n+} + ne^- = \text{Me}$. За цих умов іони Me^{n+} приєднують електрони і відновлюються до металу, молекулярний водень H_2 стає продуктом ре-

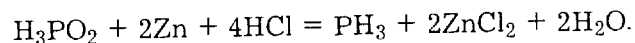
комбінації: $2\text{H}_{(\text{адс.})} = \text{H}_2$, а протон H^+ , залишаючись у розчині, підкислює його:



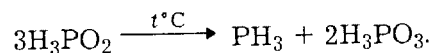
Відновна здатність гіпофосфітів зростає у лужному середовищі, що характерно для сполук, які переходять у кисневмісні продукти окиснення:



Фосфорнуватиста кислота та її солі здатні виявляти також слабкі окиснювальні властивості. Так, вони відновлюються атомарним воднем, що виділяється під час взаємодії цинку і соляної кислоти:



У разі нагрівання можливе диспропорціонування за схемою:



Оксид фосфору(III) та фосфориста кислота. Оксид фосфору(III) P_2O_3 утворюється внаслідок горіння фосфору за умови нестачі кисню. Реакція окиснення, яка відбувається за радикально-ланцюговим механізмом, призводить до утворення димеру або полімеру $(\text{P}_2\text{O}_3)_n$. Усі його модифікації складаються з пірамідальних структурних одиниць, у яких валентні орбіталі атомів фосфору перебувають у стані sp^3 -гібридизації і кожний із них сполучений з трьома атомами кисню (рис. 6.42).

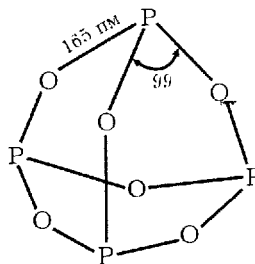
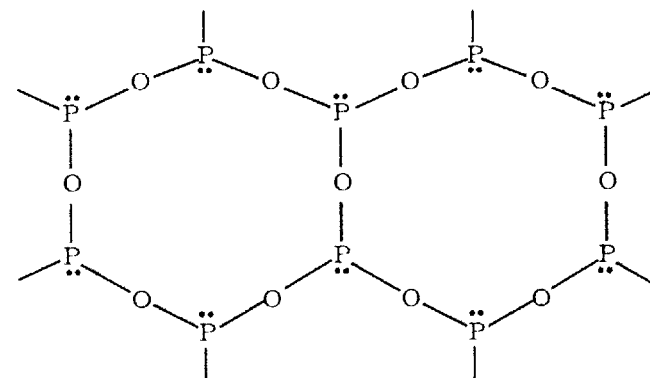


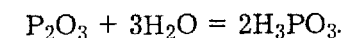
Рис. 6.42. Схема будови димеру P_4O_6

Визначенням молекулярної маси звичайної форми оксиду фосфору(III) у газоподібному стані та в розчинах встановлено його формулу P_4O_6 . Структура цієї сполуки містить чотири піраміди $[\text{PO}_3]$, сполучені через атоми кисню. Її кристали побудовані з молекул P_4O_6 , які розміщені у кутах ґратки. Ця форма легкоплавка ($t_{\text{пл}} = 23,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 175,4^\circ\text{C}$), дуже токсична, незначною мірою розчиняється у сірковуглеці.

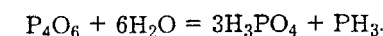
Полімерні модифікації також утворені пірамідальними угрупованнями $[\text{PO}_3]$, одна з вершин яких зайнята неподіленою парою електронів:



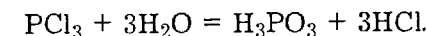
Оксид фосфору(III) є ангідридом *фосфористої кислоти* H_3PO_3 , яку він утворює під час розчинення у холодній воді:



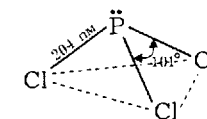
Взаємодія фосфористого ангідриду з гарячою водою відбувається переважно за рівнянням



Фосфористу кислоту зручно добувати гідролізом хлориду фосфору(III), який є *хлорангідридом* кислоти (його добувають хлоруванням фосфору за умови нестачі хлору):

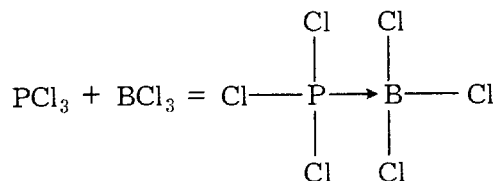


Галогеніди фосфору(III) PF_3 — стійкі екзотермічні сполуки, які мають структуру тригональної піраміди з атомом фосфору у вершині (sp^3 -гібридизація орбіталей атома фосфору):



У ряду PF_3 — PCl_3 — PBr_3 — PI_3 внаслідок зменшення електронегативності атома галогену та зростання розміру його атома закономірно зменшуються полярність молекул PF_3 та їхня стійкість.

Наявність активної неподіленої пари електронів на незв'язуючій просторово спрямованій гібридизованій орбіталі атома фосфору визначає електронодонорні властивості сполук. Вони здатні до взаємодії з речовинами — акцепторами електронних пар, наприклад:



З цих самих причин молекули PF_3 та PCl_3 можуть бути лігандами у комплексах d -металів, наприклад у нейтральних комплексах $[\text{W}(\text{PF}_3)_6]$, $[\text{Mn}(\text{PF}_3)_{10}]$.

Галогеніди фосфору(III) PF_3 є галогенангідритами фосфористої кислоти.

За звичайних умов чиста фосфориста кислота H_3PO_3 існує у вигляді безбарвних гігроскопічних, добре розчинних у воді кристалів ($t_{\text{пл}} = 74^\circ\text{C}$), які розпливаються на повітрі. Будова її молекули відповідає викривленому тетраедру з атомом фосфору в центрі. Валентні орбіталі атома кислотоутворювача перебувають у стані sp^3 -гібридизації (рис. 6.43).

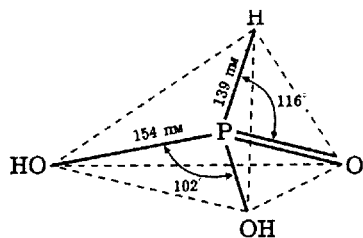
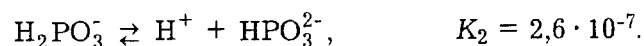
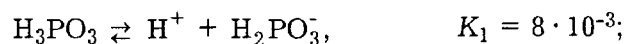
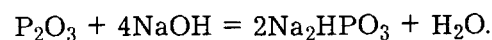


Рис. 6.43. Схема будови молекули H_3PO_3

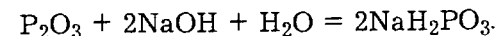
Атом водню, який безпосередньо сполучений з атомом фосфору, не здатний заміщуватися на метал, тому фосфориста кислота — двохосновна кислота середньої сили:



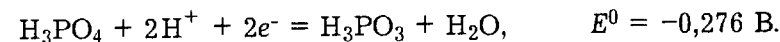
Солі фосфористої кислоти (*фосфіти*) утворюються внаслідок взаємодії самої кислоти або оксиду фосфору(III) з лугами:



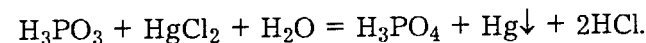
Більшість фосфітів погано розчиняється у воді, до розчинних належать тільки солі лужних металів та кальцію. Поряд із середніми відомі також і кислі солі — *гідрофосфіти*, наприклад:



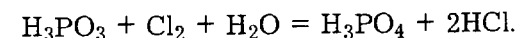
Фосфориста кислота та її солі — сильні відновники, хоча й поступаються відповідним сполукам фосфору(I). Про це свідчить, наприклад, більше значення стандартного електродного потенціалу, який відповідає фосфористій кислоті, порівняно з фосфорнуватистою за аналогічних умов:



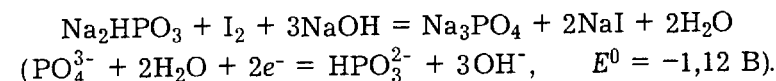
Сполуки фосфору(III) здатні відновлювати малоактивні метали з розчинів їхніх солей, наприклад:



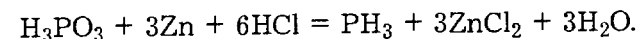
Вони легко окиснюються хлорною водою:



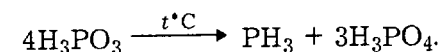
У лужному середовищі відновна активність фосфітів зростає:



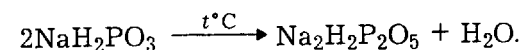
Слабкі окиснювальні властивості фосфористої кислоти виявляються в разі її відновлення атомарним воднем, що виділяється внаслідок перебігу реакції між цинком і соляною кислотою:



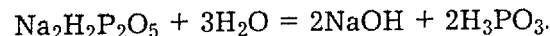
Під час нагрівання безводної кислоти або її концентрованих розчинів відбувається реакція диспропорціювання:



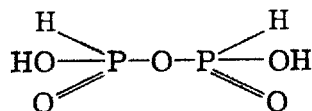
У разі нагрівання гідрофосфітів утворюються солі *дифосфористої (пірофосфористої) кислоти* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ — *пірофосфіти*:



Пірофосфіти внаслідок кип'ятіння з водою гідролізують:



Сама пірофосфориста кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ подібно до фосфористої є лише двохосновною. Це порівняно малостійка кислота, будову її молекули можна подати схемою



Відомі також солі полімерної *метафосфористої кислоти* $(\text{HPO}_2)_n$.

Оксид фосфору(V) та фосфорна кислота. Оксид фосфору(V) P_2O_5 є продуктом згоряння фосфору в повітрі за надлишку кисню.

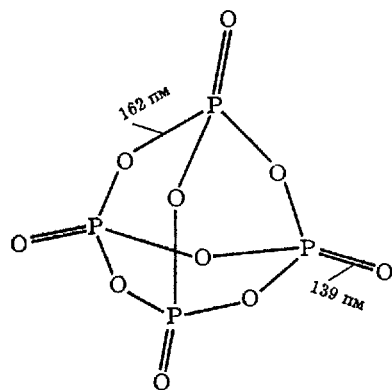


Рис. 6.44. Схема будови молекули пароподібного P_4O_{10}

У паровій фазі цей оксид має склад P_4O_{10} , його молекули утворені чотирима викривленими тетраедрами $[\text{PO}_4]$, кожний з яких сполучений з трьома сусідніми через атом кисню (рис. 6.44).

У твердому стані оксид фосфору(V) має декілька алотропних модифікацій, які відрізняються між собою за числом та характером взаємного розміщення тетраедрів $[\text{PO}_4]$. В разі окиснення білого фосфору переважно утворюється кристалічна α -модифікація, у вузлах ґратки якої розміщені молекули P_4O_{10} . Завдяки слабким силам міжмолекулярної взаємодії вона летка ($t_{\text{субл}} = 359^\circ\text{C}$) і має невелику густину ($2,3 \text{ г/см}^3$). Кристалічна α -модифікація оксиду фосфору(V) — це білий порошок, який енергійно реагує з водою.

Під час нагрівання легкої α -модифікації оксиду фосфору(V) до температури 400°C у запаяній ампулі утворюється полімерна β -модифікація оксиду фосфору(V), яка складається з нескінченних шарів тетраедрів $[\text{PO}_4]$ зі спільними трьома з чотирьох атомів кисню. Вона характеризується меншими леткістю та реакційною здатністю, але більшою густиною ($2,7 \text{ г/см}^3$) (рис. 6.45, а).

Тривале нагрівання β -модифікації оксиду фосфору(V) за температури 450°C призводить до утворення найстійкішої полімерної γ -модифікації оксиду фосфору(V) з густиною $2,9 \text{ г/см}^3$ (див. рис. 6.45, б). В разі утворення полімерних форм подвійні зв'язки в молекулі P_4O_{10} переходять в одинарні, а всі атоми кисню стають містковими, внаслідок чого виникають просторові каркаси.

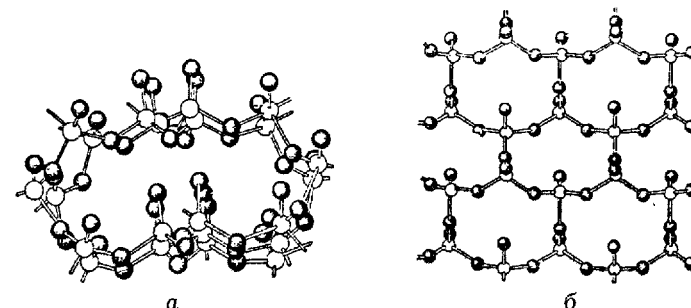


Рис. 6.45. Полімерні модифікації оксиду фосфору(V)

Оксид фосфору(V) — надзвичайно гігроскопічна речовина. Він енергійно реагує з водою з виділенням великої кількості теплоти, причому часто може відбирати в інших сполук хімічно зв'язану воду, тому його часто використовують для осушування газів і рідин. Наприклад, за його допомогою добувають нестійкі ангідриди азотної (N_2O_5), хлорної (Cl_2O_7), манганової (Mn_2O_7) кислот.

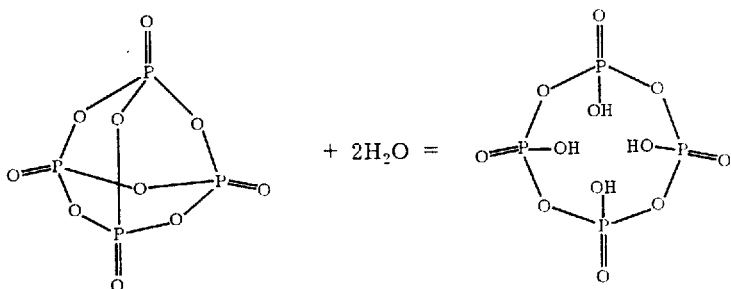
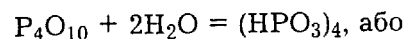
За ефективністю зневоднювальної дії P_2O_5 значно перевершує всі інші поширені речовини цього призначення. Про це свідчить найменша величина залишкового тиску водяної пари над ним (за температурі 20°C):

Речовина	CuSO_4	ZnCl_2	CaCl_2	NaOH	H_2SO_4	КОН	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	P_2O_5
Тиск								
Па	186,60	106,60	48,00	21,3	4,00	0,26	0,066	0,0026
мм рт.ст.	1,4	0,8	0,36	0,16	0,03	0,002	0,0005	0,00002

Під час взаємодії з водою оксид фосфору(V) послідовно утворює численні полімерні кислоти. Кінцевим продуктом його гідратації є ортофосфорна кислота H_3PO_4 .

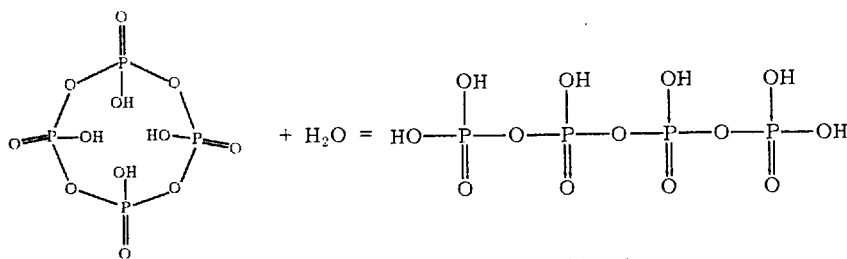
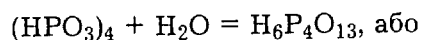
Процес гідратації легкої модифікації оксиду фосфору(V) P_4O_{10} відбувається за переліченими нижче стадіями. На першій стадії утворюються циклічні поліметафосфорні кислоти із загальною формулою $(\text{HPO}_3)_n$, де $n \geq 3$. Ці кислоти умовно об'єднують під загальною назвою «*метафосфорна кислота*» і

приписують їй формулу HPO_3 . Наприклад, *тетраметафосфорна кислота* утворюється за рівнянням



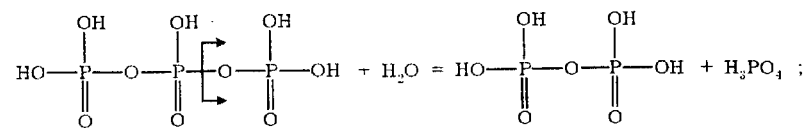
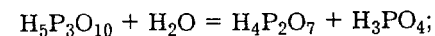
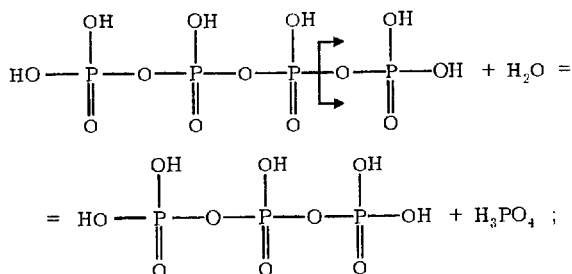
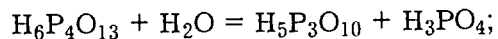
Тетраметафосфорна кислота

Внаслідок подальшої гідратації цикл розривається й утворюється *тетраполіфосфорна кислота*, що має ланцюгову структуру:

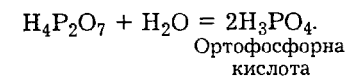


Тетраполіфосфорна кислота

Далі процес гідратації супроводжується поступовим відщепленням молекул H_3PO_4 й утворенням суміші поліфосфорних кислот:

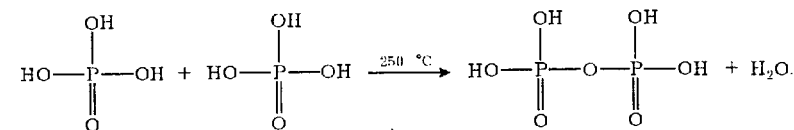
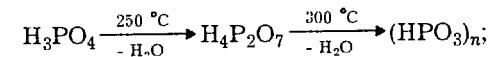


Дифосфорна
(пірофосфорна) кислота

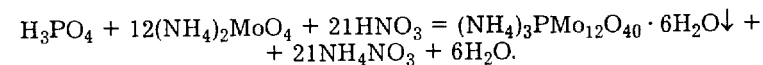


Отже, у розбавлених розчинах з усіх форм продуктів гідратації фосфорного ангідриду P_4O_{10} існує тільки ортофосфорна кислота.

У разі термічної дегідратації ортофосфорної кислоти в умовах нагрівання відбувається зворотний процес, який можна подати схемою



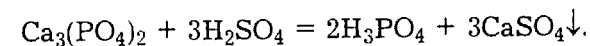
Кислоти фосфору можна розрізнити за реакціями їх взаємодії з нітратом срібла AgNO_3 , оскільки Ag_3PO_4 — осад жовтого кольору, а $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та AgPO_3 — білого. Характерним реагентом на ортофосфат-іон PO_4^{3-} є молібдат амонію, який утворює яскраво-жовтий осад *фосфомолібдату амонію* — олі гетерополікислоти фосфору:



Кількісно іон PO_4^{3-} можна визначити осадженням його у вигляді змішаної солі — фосфату магнію та амонію NH_4MgPO_4 за допомогою *магnezіальної суміші* — р озчину, який містить MgCl_2 , NH_3 та NH_4Cl .

Ортофосфорна кислота H_3PO_4 — одна з найважливіших сполук фосфору. У промисловості її добувають екстракційним і термічним способами.

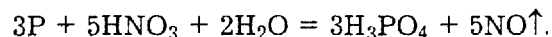
Зміст екстракційного способу полягає у взаємодії природних фосфатів із сірчаною кислотою за температури 60–80 °С:



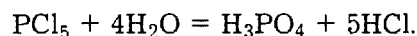
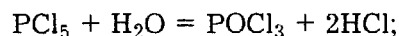
Фосфорну кислоту відокремлюють фільтруванням від твердого CaSO_4 і концентрують випарюванням води. За цим способом зазвичай одержують 80—85 %-й сироподібний розчин продукту.

За термічним методом природні фосфати відновлюють коксом в електричних печах за температури 1500–1600 °С та наявності піску до елементарного фосфору. Останній спалюють до фосфорного ангідриду P_2O_5 , який з водою утворює H_3PO_4 . За цим методом отримують чистішу фосфорну кислоту.

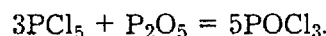
У лабораторних умовах фосфорну кислоту можна добувати окисненням фосфору 30%-м розчином HNO_3 :



Фосфорна кислота утворюється внаслідок гідролізу її галогенангідридів. Найбільше поширення має хлорид фосфору(V) PCl_5 , який добувають за реакцією між простими речовинами за надлишку хлору. В разі обробки PCl_5 невеликою кількістю води утворюється переважно оксохлорид фосфору(V) (рис. 6.46), а надлишком води — фосфорна кислота:



Отримати оксохлорид фосфору(V) можна також за реакцією



Фосфор енергійно взаємодіє з галогенами. В разі надлишку галогену утворюється сполука $\text{P}\Gamma_5$ (при взаємодії з йодом сполука PI_5 не утворюється, що пояснюють просторовими утрудненнями). Молекули $\text{P}\Gamma_5$ мають будову тригональної біпіраміди. Вважають, що кристалічна ґратка PCl_5 складається з тетраедричного іона $[\text{PCl}_4]^+$ та октаедричного іона $[\text{PCl}_6]^-$ (рис. 6.47).

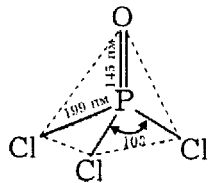


Рис. 6.46. Схема будови молекули POCl_3

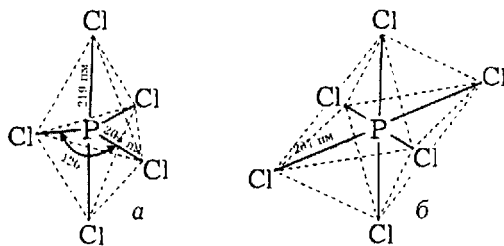
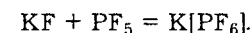
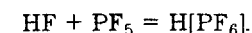


Рис. 6.47. Схема будови молекули PCl_5 (а) та іона $[\text{PCl}_6]^-$ (б)

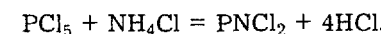
Галогеніди фосфору(V) за хімічною природою є кислотними сполуками. Так, у безводному середовищі PF_5 здатний реагувати з основними фторидами з утворенням аніонного комплексу, в якому фосфор має координаційне число 6:



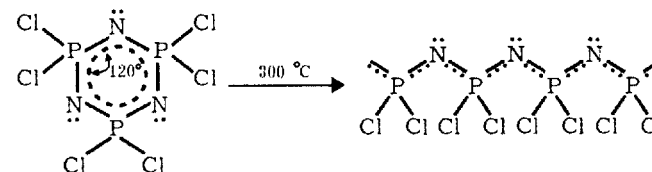
З розчином HF він утворює *гексафторфосфорну кислоту*, яка є дуже сильною (за силою наближається до хлорної HClO_4):



Під час взаємодії PCl_5 з хлоридом амонію під тиском утворюється *фосфонітрилхлорид*:



Ця сполука за температури 120—150 °С є циклічним тримером, а в разі підвищення температури до 300 °С цикл розривається і вона переходить в зигзагоподібний полімер:



У тримері і полімері фосфонітрилхлориду атоми фосфору перебувають у стані sp^3 -гібридизації, а атоми азоту — sp^2 -гібридизації. Решта неспарених електронів атомів фосфору та азоту (по одному від кожного атома) утворюють делокалізовані π -зв'язки.

Полімер фосфонітрилхлориду нелеткий і не розчинний у воді, за механічними властивостями подібний до каучуку, тому його називають *неорганічним каучуком*.

За звичайних умов індивідуальна H_3PO_4 — безбарвна кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 42,35$ °С), яка необмежено змішується з водою. У твердій кислоті та в її концентрованих розчинах утворюються міжмолекулярні водневі зв'язки, тому такі розчини H_3PO_4 мають велику в'язкість. У розбавлених розчинах H_3PO_4 концентрацією менш як 50 % водневі зв'язки виникають між молекулами фосфорної кислоти і молекулами води:



Будова молекули ортофосфорної кислоти відповідає неправильному тетраедру, в центрі якого розміщений атом кислото-

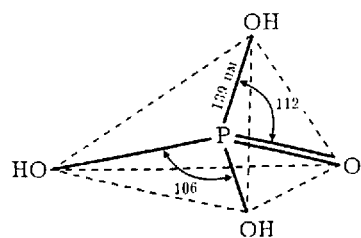
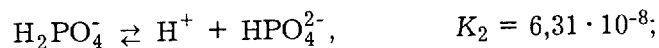
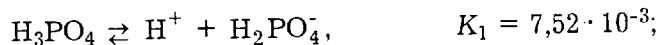


Рис. 6.48. Схема будови молекули H₃PO₄

утворювача, три вершини зайняті групами OH, а четверта — атомом кисню. Тетраедрична структура вказує на sp³-гібридизацію валентних орбіталей атома фосфору (рис. 6.48).

У водному розчині H₃PO₄ — триосновна кислота середньої сили. Вона утворює середні солі (*ортофосфати*, або просто *фосфати*), а також кислі солі (*гідро-* і *дигідрофосфати*):

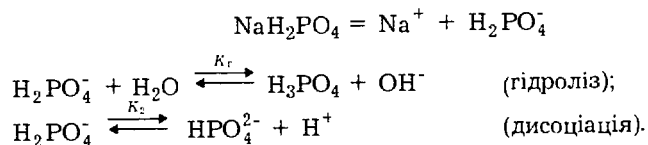


У воді добре розчиняються усі дигідрофосфати металів, серед гідрофосфатів і фосфатів розчинними є лише солі лужних металів та амонію.

Розчинні солі фосфорної кислоти у водному розчині піддаються гідролізу. Розчини фосфатів лужних металів внаслідок їх гідролізу за аніоном набувають лужної реакції. Наприклад, 1 %-й розчин Na₃PO₄ має рН = 12,1. Гідроліз гідро- і дигідрофосфатів супроводжується паралельною дисоціацією кислотного залишку, тому кислотність розчинів кислих солей визначається співвідношенням глибини перебігу цих процесів. Так, 1 %-й розчин Na₂HPO₄ (переважає процес гідролізу) має лужну реакцію (рН = 8,9), а 1 %-й розчин NaH₂PO₄ (переважає дисоціація кислотного залишку) характеризується кислою реакцією (рН = 4,6).

Орієнтовну оцінку глибини перебігу зазначених процесів, одночасний перебіг яких визначає реакцію розчинів кислих солей фосфору, можна отримати, якщо порівняти константу гідролізу солі з константою дисоціації кислого кислотного залишку.

Як приклад розглянемо ці процеси в розчині дигідрофосфату натрію:



Константу гідролізу кислотного залишку H₂PO₄⁻ можна записати так:

$$K_r = \frac{[H_3PO_4][OH^-]}{[H_2PO_4^-]}.$$

Оскільки

$$K_a = [H^+] + [OH^-],$$

то

$$K_r = \frac{[H_3PO_4]K_a}{[H_2PO_4^-][H^+]} = \frac{K_a}{K_1} = \frac{10^{-14}}{7,52 \cdot 10^{-3}} = 1,33 \cdot 10^{-12}.$$

Константа дисоціації фосфорної кислоти за другим ступенем K₂ = 6,31 · 10⁻⁸. Отже, процес дисоціації кислотного залишку відбувається значно більшою мірою, ніж процес гідролізу (K₂ >> K₁), тому реакція середовища кисла (рН < 7).

Поліфосфорні кислоти утворюються внаслідок збагачення ортофосфорної кислоти на оксид фосфору(V). Збільшення концентрації P₂O₅ зумовлює зростання вмісту в системі поліфосфорних кислот (рис. 6.49).

З низки поліфосфорних кислот в індивідуальному стані виділено найпростішу *дифосфорну* (пірофосфорну) кислоту H₄P₂O₇. Її безбарвні кристали добре розчиняються у воді і мають температуру плавлення 61 °С. Молекула дифосфорної кислоти складається з двох тетраедрів, сполучених містковим атомом кисню:

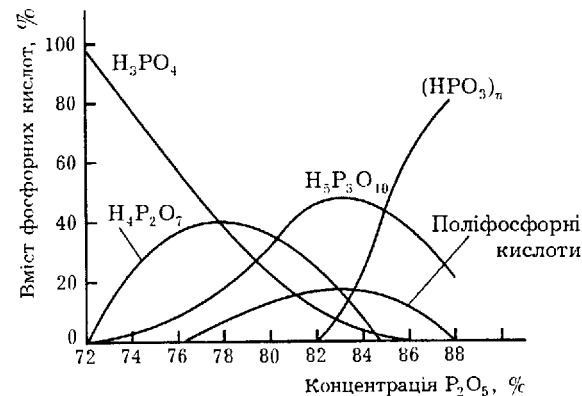
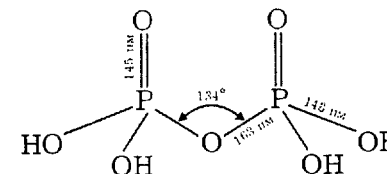


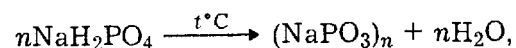
Рис. 6.49. Склад фосфорних кислот залежно від вмісту в розчині P₂O₅



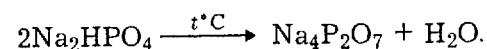
Це чотириосновна кислота, сильніша за ортофосфорну ($K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5 \cdot 10^{-10}$). Вона утворює лише дво- або чотиризаміщені солі. Їхні водні розчини різко різняться за величиною рН: $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ має рН = 4,2, а $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — 10,2.

Метафосфорна кислота $(\text{HPO}_3)_n$ у безводному стані — безбарвна склоподібна маса ($t_{\text{пл}} = 40^\circ\text{C}$), надзвичайно отруйна, є сильним електролітом. Наприклад, K_3 триметафосфорної кислоти $(\text{HPO}_3)_3$ становить $9 \cdot 10^{-3}$, а K_4 тетраметафосфорної кислоти $(\text{HPO}_3)_4$ — $2 \cdot 10^{-3}$.

Солі полімерних фосфорних кислот добувають нагріванням кислих солей ортофосфорної кислоти. При цьому дигідрофосфати з виділенням води переходять у метафосфати:

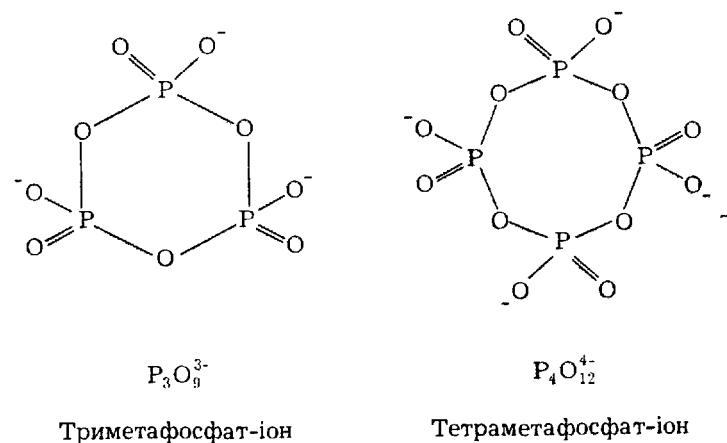


а гідрофосфати — у пірофосфати:



Середні солі ортофосфорної кислоти не розкладаються за винятком фосфату амонію, з якого поступово виділяється аміак.

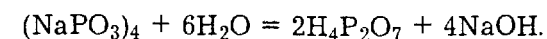
Молекули метафосфатів $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$ мають циклічну будову, наприклад:



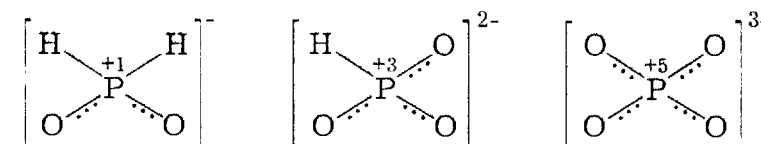
Молекули поліфосфатів складаються з незамкнених ланцюгів, що містять від 2 до 10 атомів фосфору, а їх структура походить від структури наведених вище поліфосфорних кислот.

Мета- та поліфосфати як солі більш сильних кислот гідролізують слабкіше і менше, ніж ортофосфати. Їх гідроліз супро-

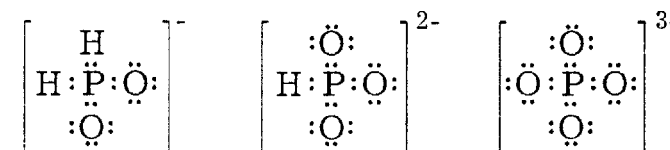
воджується розімкненням циклу або розриванням ланцюга, наприклад:



Загальна будова аніонів кисневмісних кислот фосфору. Всі іони кисневмісних кислот фосфору мають тетраедричну будову, що свідчить про sp^3 -гібридизований стан орбіталей атома кислотоутворювача:



Згідно з електронною будовою атома фосфору для пояснення утворення зв'язків у наведених іонах припускають, що три з них виникають внаслідок перекривання одноелектронних гібридизованих орбіталей атома фосфору з одноелектронними орбіталями атомів партнерів, а четвертий σ -зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом: атом фосфору надає неподілену електронну пару четвертій гібридизованій орбіталі (донор), а атом кисню, який має шість власних валентних електронів, надає вільну (внаслідок спарювання) орбіталь (акцептор):



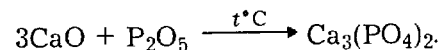
Додаткове π -зв'язування центрального атома фосфору з атомами кисню забезпечується взаємодією між його вільною $3d$ -орбітальною та неподіленими парами електронів атомів кисню з утворенням делокалізованого π -зв'язку. Таке донорно-акцепторне π -зв'язування зміцнює зв'язки P—O і зменшує їх довжину. Делокалізовані π -зв'язки зміцнюють угруповання атомів, зумовлюють інтенсивну взаємодію фосфору з киснем, стійкість та різноманітність його кисневмісних сполук.

Застосування

Фосфор застосовують для виробництва P_2O_5 та H_3PO_4 . Велика маса червоного фосфору йде на виготовлення сірників. Він входить до складу суміші, яку наносять на сірникову коробку. Крім сірникового виробництва червоний фосфор широко використовують у металургії. Він є компонентом та розкислювачем деяких металічних сплавів, наприклад входить до складу фосфорних чавунів, олов'яних бронз тощо.

Фосфор використовують для виробництва напівпровідникових матеріалів — фосфіду галію GaP та фосфіду індію InP. Під час горіння фосфор утворює густий білий дим, тому білий фосфор вводять до складу сумішей, призначених для створення димових завіс. Фосфор використовують у виробництві фосфор-органічних речовин, ефективних засобів боротьби з комахами, гризунами.

Водночас фосфор є шкідливою домішкою у чавунах і сталях. Його вилучення з металів ґрунтується на окисненні та наступному зв'язуванні P_2O_5 оксидом кальцію:



Фосфат кальцію, який утворюється внаслідок такої взаємодії, переходить у шлак.

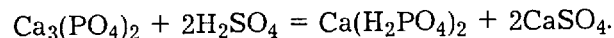
Оксид фосфору(V) використовують для добування фосфорних кислот, як високоефективний осушник газів і рідин.

Фосфорну кислоту та її солі застосовують для синтезу різних реактивів, у тім числі фосфорорганічних сполук, фармацевтичних препаратів, для створення захисних покриттів на поверхні металів, як компонент мийних засобів тощо.

Головним і найбільш великотоннажним напрямом використання фосфорної кислоти та її солей є виробництво фосфорних мінеральних добрив. Природні сполуки фосфору містять нерозчинний фосфат кальцію $Ca_3(PO_4)_2$, який погано засвоюється рослинами. Його використання доцільне лише на кислих ґрунтах, які сприяють утворенню доступних рослинам кислих солей фосфору, тому деяку кількість $Ca_3(PO_4)_2$ застосовують у вигляді так званого *фосфоритного борошна*.

Для отримання добрив, які легко засвоюються рослинами, природну фосфатну сировину піддають хімічній переробці з метою одержання кислих солей фосфорної кислоти.

Основою *простого суперфосфату* є розчинний дигідрофосфат кальцію, який добувають обробкою фосфату кальцію сірчаною кислотою:

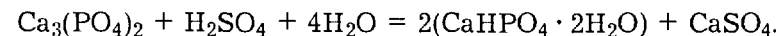
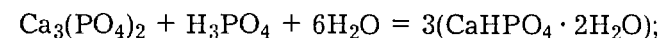
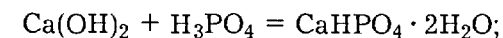


Він має порівняно невисокий вміст поживної речовини (містить 19 % засвоюваного P_2O_5), оскільки до його складу входить також $CaSO_4$.

Більший вміст оксиду фосфору(V) має *подвійний суперфосфат* (містить 40 % засвоюваного P_2O_5), який добувають за реакцією



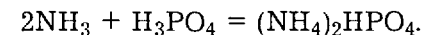
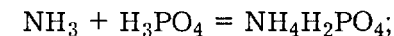
Виробляють також *преципітат* — фосфорне добриво на основі гідрофосфату кальцію. До його складу входить не розчинний у воді $CaHPO_4$, який розчиняється в разі внесення у кислі ґрунти з утворенням дигідрофосфату кальцію. Преципітат добувають за такими реакціями:



Він утворюється також під час взаємодії термічної H_3PO_4 з вапняком або крейдою.

Дуже цінними є змішані добрива, які містять у своєму складі декілька необхідних для рослин поживних речовин. До них належать *амофос*, *нітрофоска* тощо.

Амофос є сумішшю гідро- та дигідрофосфатів амонію, які одержують взаємодією аміаку з фосфорною кислотою:



Необхідний вміст азоту та фосфору у продукті регулюють співвідношенням вихідних речовин.

Нітрофоска — це потрійне добриво, яке містить азот, фосфор і калій. Його добувають сплавленням гідрофосфату амонію $(NH_4)_2HPO_4$, нітрату амонію NH_4NO_3 та хлориду або сульфату калію KCl (K_2SO_4).

Гіпофосфіти застосовують як відновники у процесах хімічної металізації, особливо хімічного нікелювання.

Поліфосфати використовують як домішки до пральних порошків, для зм'якшення води тощо.

§ 12. Арсен, стибій, бісмут

Загальна характеристика

Арсен As, стибій Sb і бісмут Bi належать до елементів підгрупи арсену.

На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщуються по 5 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані ns^2np^3 . Головна їх відмінність від типових елементів V групи — азоту та фосфору — полягає в наявності в їхніх атомах заповненого $(n-1)d^{10}$ -підрівня, а у бісмуту, якому в періодичній системі передують лантаноїди, — також і $(n-2)f^{14}$ -підрівня, що значно впливає на властивості елементів.

У сполуках атоми елементів підгрупи арсену здатні набувати ступенів окиснення від -3 до $+5$. Як було зазначено вище, найхарактернішими ступенями окиснення для арсену є $+3$, $+5$, для стибію $+3$ (хоча досить поширені також сполуки зі ступенем окиснення $+5$), для бісмуту $+3$.

Деякі характеристики елементів підгрупи арсену наведено в табл. 6.10.

Таблиця 6.10. Характеристики елементів підгрупи арсену

Показник	As	Sb	Bi
Порядковий номер	33	51	83
Відносна атомна маса	74,9216	121,76	208,98
Радіус атома, пм	148	161	182
Радіус іона Me^{5+} , пм	47	62	74
Вміст у земній корі, % (мол.)	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$

Поширення в природі

Арсен у природі трапляється переважно у вигляді сульфідів (аурипігмент As_2S_3 , реальгар As_4S_4) та сульфоарсенідів (арсенопірит $FeAsS$), значно рідше у вигляді арсенідів (лелінгіт $FeAs_2$) та арсенатів (скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$).

Всього відомо понад 120 мінералів, які вміщують сполуки арсену (у самородному стані елемент трапляється дуже рідко).

Найбільше промислове значення з природних мінералів має арсенопірит $FeAsS$, який трапляється у рудних жилах сумісно з сульфідами, а також вольфрамітом, каситеритом, самородним золотом та ін. У разі вивітрювання та окиснення на земній поверхні він переходить у скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. Другими після арсенопіриту за важливістю для технології є сульфід арсену та арсенистий колчедан.

Дуже важливими також є поліметалічні руди, з яких добувають основну кількість арсену.

Найпоширенішим мінералом стибію є антимоніт Sb_2S_3 , основна маса якого утворюється у гідротермальних покладах. Верхні шари цього мінералу зазнають окиснення й утворюють низку сполук: валентиніт Sb_2O_3 , сервантит Sb_2O_4 , стибіоканіт $Sb_2O_4 \cdot H_2O$ та кермезит $3Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$. Крім власних покладів, сполуки стибію також входять до складу поліметалічних руд, наприклад вони є супутниками дисказериту Ag_2Sb , бляклих руд $4CuS \cdot Sb_2S_3$, халькостибіту $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, буланжериту $5PbS \cdot 2Sb_2S_3$. У природі стибій іноді трапляється у самородному стані, зокрема, він міститься у деяких покладах кам'яного вугілля.

Бісмут у природі трапляється як у самородному стані (з домішками інших елементів), так і у вигляді мінералів, серед яких найважливішими є бісмутовий блиск (бісмутиніт) Bi_2S_3 , бісміт Bi_2O_3 та деякі інші.

Історична довідка

Арсен, стибій та бісмут були відомі задовго до відкриття фосфору, що зумовлено легкістю їх видобування з руд.

Сірковмісні сполуки арсену відомі з глибокої давнини. Золотисто-жовтий аурипігмент As_2S_3 та темно-червоний реальгар As_4S_4 використовували для виготовлення фарб і ліків. Латинська назва елемента Arsenicum та його хімічний символ As походять від грецької назви (αρσενιχου) мінералу реальгару As_4S_4 .

Повідомлення про випал аурипігменту As_2S_3 та продукт його окиснення — білий арсен (оксид арсену As_2O_3) належить до I ст. нашої ери. Одержання вільного арсену в Європі зазвичай приписують відомому алхіміку XIII ст. Альбрехту Больштедському, який увійшов в історію як Альберт Великий (1193—1280), але абсолютно незаперечним є той факт, що до нього грецькі та арабські алхіміки добували арсен нагріванням As_2O_3 з органічними речовинами. Про це згадується в енциклопедії грецького вченого, одного із засновників алхімії Зосіми Панополітанського (бл. 350 ? — бл. 400). У 1789 р. великий французький хімік А. Лавуазьє остаточно визнав арсен хімічним елементом.

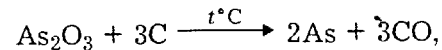
Стибій також відомий з давніх часів. У країнах Сходу його застосовували за 3000 років до н.е. для виготовлення посуду. Такий посуд було знайдено при розкопках стародавнього Вавилону. З цих самих часів антимоніт Sb_2S_3 почали використовувати для косметичних цілей (підведення брів), його постачали араби під назвою стибі. Це згодом визначило латинську назву цього елемента — stibium. У подальшому стибій та його сполуки

широко застосовували як медикаменти. Докладний опис властивостей та методів добування стибію та різних його сполук уперше наведено алхіміком XV–XVI ст. Василем Валентином у книзі «Тріумфальна колісниця антимонію», опублікованій у 1604 р. Відомий металург середньовіччя Г. Агрикола (1494–1555) визнав стибій за метал, відмінний від усіх інших металів.

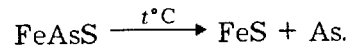
Бісмут був відомий ще у XVI ст., але спочатку вважався різновидом стибію, олова або свинцю. Він був описаний у 1530 р. Г. Агриколою (1494–1555) та Василем Валентином, а його властивості детально досліджені І. Г. Поттом (1692–1777) та іншими ученими. Отже, лише в середині XVIII ст. було доведено, що бісмут є самостійним елементом.

Прості речовини

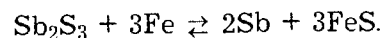
Добування. Вихідною сировиною для добування арсену та його сполук є оксид арсену(III) As_2O_3 , який утворюється під час окиснювального випалу руд арсену, а також поліметалічних сульфідних руд, що містять сполуки арсену як домішки. Оксид арсену(III) використовують переважно для одержання сполук арсену та частково для добування сірого арсену. Просту речовину добувають відновленням As_2O_3 деревним вугіллям або коксом:



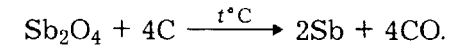
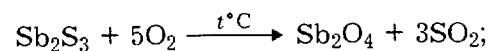
а також термічним розкладом арсенопіриту:



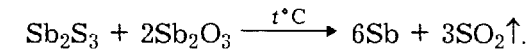
Стибій у промисловості добувають переважно пірометалургійними способами, до яких належать осаджувальне, відновлювальне та пряме виплавляння в шахтних печах. Сировиною для осаджувального виплавляння зазвичай слугує сульфідний концентрат, з якого стибій витискується залізом за температури 1300–1400 °С:



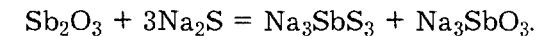
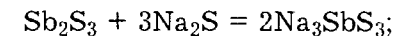
Відновлювальне виплавляння ґрунтується на відновленні оксидів стибію твердим вуглецем за температури 800–1000 °С. Шихта для виплавляння містить окиснену сульфідну руду — антимоніт (в разі окиснення Sb_2S_3 разом з оксидом Sb_2O_4 утворюється також оксид Sb_2O_3):



Застосування відновлювального виплавляння дає змогу одержувати чистіший стибій (понад 99 % Sb) порівняно з осаджувальним. Пряме виплавляння у шахтних печах застосовують для виплавляння стибію з бідної окисненої або сульфідної сировини за температури 1300–1500 °С (необхідної температури добиваються спалюванням коксу — складової частини шихти). Стибій утворюється як за рахунок відновлення коксом Sb_2O_3 , так і внаслідок взаємодії неокисненого антимоніту з оксидом стибію(III) Sb_2O_3 при постійному вилученні з розплаву SO_2 пічними газами:

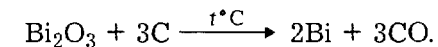
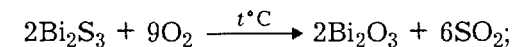


Гідрометалургійний спосіб добування стибію складається з двох стадій. Першою стадією є обробка збагаченої сировини розчинами Na_2S і $NaOH$ для переведення сульфідів та оксидів стибію в розчин у вигляді тіосолей та солей стибатних кислот:



Другою стадією є виділення простої речовини електролізом.

Процеси добування бісмуту з його природних сполук ґрунтуються на таких реакціях:



Практично у промисловості більшу частину бісмуту добувають із відходів мідноплавильних та свинецьрафінувальних заводів (з анодних шламів, які утворюються під час рафінування цих металів, і з пилу, який виділяється під час їх плавлення).

Фізичні властивості. Деякі характеристики арсену, стибію і бісмуту наведено в табл. 6.11.

Арсен має декілька алотропних модифікацій. Його пара безбарвна, до температури 800 °С містить молекули As_4 , в інтервалі 800–1700 °С — суміш молекул As_4 та As_2 , понад 1700 °С — тільки молекули As_2 . У разі швидкої конденсації пари арсену на поверхні, яка охолоджується скрапленням повітрям, утворюється його неметалічна модифікація — так званий *жовтий арсен* As_4 — прозорі м'які кристали щільністю 1,97 г/см³. Жовтий арсен ізоморфний білому фосфору і також розчиняється у сірко-

вуглеці CS_2 . Проте він значно менш стійкий, ніж білий фосфор, і під дією світла або в разі слабого нагрівання легко переходить у металічну модифікацію — *сірий арсен*. Останній на відміну від жовтого арсену характеризується металічною електропровідністю, яка становить близько 4 % електропровідності срібла.

Таблиця 6.11. Характеристики елементів підгрупи арсену

Показник	As	Sb	Bi
Густина, г/см ³	5,72 (сірий)	6,7	9,8
Температура плавлення, °C	817 (під тиском)	630,5	271,4
Температура кипіння, °C	615 (субл.)	1635	1552
Твердість (за шкалою Мооса)	3,5	3,0–3,3	2,1–2,5
Електропровідність (Hg = 1)	2,5	2,4	0,9
Ширина забороненої зони, eВ	1,2	0,12	Метал
E^0 , В ($E^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons E$)	0,30	0,24	0,21

Під час сублімації арсену в струмені водню утворюється чорний арсен щільністю 4,7 г/см³. Він стійкий, не окиснюється на повітрі, за температури понад 270 °C переходить у сірий арсен.

Стибій утворює одну кристалічну модифікацію сріблястого кольору, яка є стійкою за звичайних умов. Неметалічні аморфні модифікації стибію, наприклад *жовтий стибій*, який утворюється в разі пропускання кисню або повітря крізь скраплений за температури -90 °C стибін SbH_3 , вже за температури -50 °C переходить у стійку кристалічну форму. Отже, неметалічний жовтий стибій ще менш стійкий, ніж жовтий арсен.

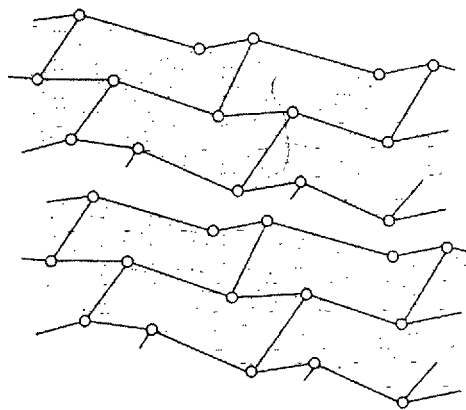


Рис. 6.50. Шарувата будова кристалічних модифікацій стибію та бісмуту

Бісмут — метал сріблясто-білого кольору з червоним відтінком. На відміну від арсену та стибію за звичайних умов для нього невідомі неметалічні модифікації.

Стійкі кристалічні модифікації арсену, стибію та бісмуту мають металічний вигляд та електропровідність, але є крихкими (їх можна досить легко подрібнити у ступці в порошок). Вони ізоморфні між собою, мають шарувату будову кристалів (рис. 6.50).

Між'ядерні відстані у межах одного шару становлять для чорного фосфору — 210 пм, арсену — 251 пм, стибію — 288 пм, бісмуту — 310 пм, тоді як ця відстань між найближчими атомами різних шарів становить відповідно 368, 314, 338 та 347 пм. Отже, в ряду P — As — Sb — Bi одночасно з посиленням металічних властивостей елементів закономірно зменшується різниця між між'ядерними відстанями всередині шарів та між шарами (відповідно 158, 63, 50, 37 пм), тобто відбувається поступове наближення до властивих для металічних структур однакових між'ядерних відстаней. В аналогічній послідовності зменшується ширина забороненої зони для кристалів простих речовин.

Незважаючи на посилення металічних властивостей елементів у ряду As — Sb — Bi, питомий електричний опір їх простих речовин дещо зростає. Це пояснюють зменшенням внеску додаткового π -зв'язування між атомами у шарах кристалів за рахунок перекривання їхніх р-орбіталей (подібно до графіту), що зумовлено збільшенням радіусів атомів у напрямку від As до Bi.

Бісмут є однією з небагатьох речовин, густина якої в рідкому стані більша, ніж у твердому.

Арсен, стибій і бісмут істотно відрізняються за структурою від типових металів і тому з металами твердих розчинів зазвичай не утворюють.

Арсен і бісмут є моноізотопними елементами, у природі вони трапляються лише у вигляді одного нукліда — відповідно ⁷⁵As, ²⁰⁹Bi, а стибій має два нукліди — ¹²¹Sb (57,3 %), ¹²³Sb (42,7 %).

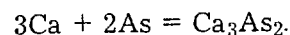
У великих дозах арсен та більшість його сполук токсичні. Смертельна доза арсену для дорослої людини становить близько 0,1–0,3 г. На відміну від фосфору, який є токсичним лише у тривалентному стані, арсен токсичний також і в п'ятивалентному стані, оскільки ці сполуки в організмі людини легко відновлюються до сполук тривалентного арсену. Деякі органічні похідні арсену, з яких найбільш відомим є *сальварсан* (П. Ерліх, 1854–1915), використовують як лікарські засоби.

Стибій не отруйний для людини, але його сполуки, передусім тривалентні, надзвичайно токсичні. Як протиотруту застосовують настоянки таніну або інших в'яжучих речовин (чай, дубова кора тощо). Багато органічних похідних стибію використовують для виробництва фармацевтичних препаратів.

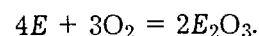
Сполуки бісмуту надзвичайно токсичні в разі внутрішнього введення в організм людини; якщо ж вони потрапляють у стравохід, то не є небезпечними, оскільки нерозчинні.

Хімічні властивості. Подібно до азоту та фосфору елементи підгрупи арсену під час взаємодії з металами здатні утворювати

арсеніди, стибіди та бісмутиди, в яких вони мають ступінь окиснення -3 , наприклад:



За звичайних умов металічні модифікації елементів підгрупи арсену мають порівняно невелику активність. Так, за кімнатної температури в сухій атмосфері стибій і бісмут практично не окиснюються за звичайних умов, тоді як арсен дуже швидко тьмяніє на повітрі з утворенням оксиду арсену(III) As_2O_3 . Цей оксид не пасивує поверхню арсену, тому дрібнозернистий арсен може окиснитися повністю. У разі нагрівання всі три елементи спалахують і згоряють у повітрі з утворенням оксидів елементів(III) E_2O_3 :

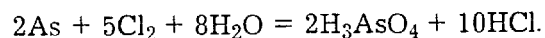


В атмосфері кисню під час нагрівання арсену, стибію і бісмуту утворюються відповідно оксиди As_2O_5 , Sb_2O_4 і Bi_2O_3 .

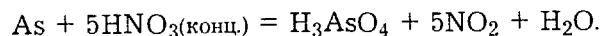
Окисниками відносно елементів підгрупи арсену можуть бути також інші p-елементи VI групи періодичної системи. Так, під час сплавлення простих речовин, взятих у стехіометричних співвідношеннях, утворюються халькогеніди (селеніди та телуриди) переважно типу E_2X_3 .

У воді та органічних розчинниках арсен, стибій і бісмут не розчиняються.

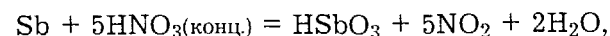
Оскільки елементи підгрупи арсену характеризуються позитивними значеннями стандартних електродних потенціалів (у ряду електрохімічних потенціалів вони розміщені між воднем та міддю), то вони не здатні окиснюватися іонами водню H^+ у розбавлених розчинах кислот. Проте їх можна перевести в розчин дією окисників:



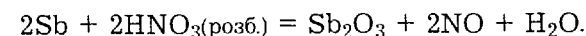
Внаслідок окиснення простих речовин підгрупи арсену азотною кислотою утворюються сполуки, склад яких узгоджується із зазначеною вище хімічною природою p-елементів V групи та їх характерними ступенями окиснення. Так, фосфор утворює ортофосфорну кислоту H_3PO_4 , аналогічно поводить ся арсен, який окиснюється концентрованою HNO_3 до ортоарсенової кислоти і набуває найстійкішого ступеня окиснення $+5$:



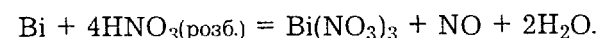
Стибій за цих самих умов утворює полімерну метастибатну, або β -стибатну кислоту HSbO_3 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в якій стибій також має ступінь окиснення $+5$:



а розбавлений розчин азотної кислоти окиснює стибій лише до сполук зі ступенем окиснення $+3$:

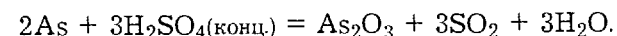


Бісмут у концентрованій азотній кислоті пасивується, а в розбавленому її розчині поводить ся як метал, утворюючи сіль, в якій має характерний для нього ступінь окиснення $+3$:

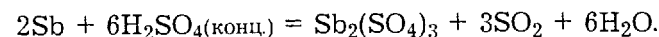


Для бісмуту солі такого типу є характерними сполуками, до найпоширеніших з яких належить саме нітрат бісмуту(III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Фактор послаблення неметалічних та посилення металічних властивостей елементів у ряду $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ виявляється і в продуктах їх окиснення концентрованою сірчаною кислотою. Так, арсен, який серед них є найбільш електронегативним, при цьому не утворює солей. Концентрована H_2SO_4 під час нагрівання окиснює його до оксиду арсену(III) As_2O_3 :



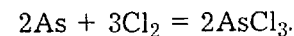
Стибій під час нагрівання розчиняється у концентрованій H_2SO_4 з утворенням солі – сульфату стибію(III):



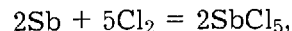
У разі розчинення бісмуту в концентрованій сірчаній кислоті утворюється сульфат бісмуту(III):



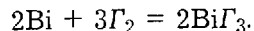
Елементи підгрупи арсену легко окиснюються галогенами. Галогеніди типу $\text{E}\Gamma_3$ відомі для всіх елементів підгрупи арсену та галогенів, а серед сполук типу $\text{E}\Gamma_5$ досить стійкими є переважно похідні фтору EF_5 , а також SbCl_5 . Так, порошок арсену спалахує в атмосфері хлору і згоряє з утворенням хлориду арсену(III):



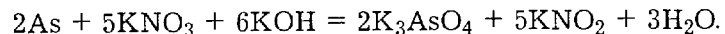
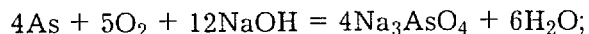
Інтенсивного окиснення в середовищі хлору зазнає також порошкоподібний стибій:



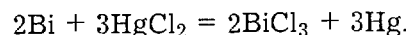
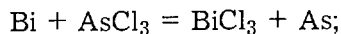
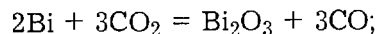
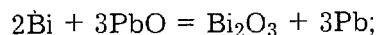
а бісмут реагує з галогенами лише під час нагрівання з утворенням сполук зі ступенем окиснення +3:



На відміну від фосфору арсен та його аналоги не реагують з розчинами лугів, що може свідчити про послаблення неметалічних властивостей елементів. Стибій і бісмут є стійкими також і в лужних розплавах, і тільки арсен у разі сплавлення з лугами за наявності окисників утворює арсенати, наприклад:



Металічний бісмут є відновником стосовно деяких оксидів та хлоридів, наприклад:

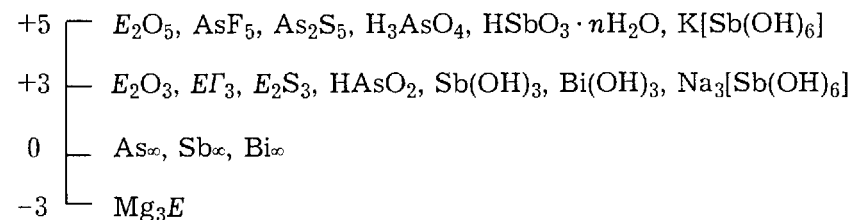


Хімічну поведінку стибію та бісмуту ілюструють наведені нижче таблиці:

Стибій	Кімнатна температура	з галогенами $\rightarrow \text{SbX}_5, \text{SbX}_3$ (X — F, Cl, Br)
		з йодом $\rightarrow \text{SbI}_3$
	Нагрівання	спалювання в повітрі $\rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$
		з киснем $\rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_4, \text{Sb}_2\text{O}_5$
		з водою або оксидом вуглецю(IV) $\rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$
		з озonom $\rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$
		з $\text{HgF}_2 \rightarrow \text{SbF}_3$
		з $\text{SbCl}_5 \rightarrow \text{SbCl}_3$
		з йодом $\rightarrow \text{SbI}_5$
		із сіркою або сірководнем $\rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$
		з розбавленим розчином $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3$
		з концентрованою $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
		з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$
		з $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{SbPO}_4$
з царською горілкою $\rightarrow \text{SbCl}_5$		

Бісмут	Кімнатна температура	з водою \rightarrow повільно утворюється Bi_2O_3
		з водою за наявності $\text{CO}_2 \rightarrow (\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
		з царською горілкою $\rightarrow \text{BiCl}_3$
	Нагрівання	спалювання в повітрі, з киснем, озonom $\rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$
		з водою $\rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$
		з галогенами $\rightarrow \text{BiX}_3$ (X — F, Cl, Br, I)
		з HCl за наявності кисню $\rightarrow \text{BiCl}_3$
		із сіркою, селеном, телуром $\rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{Bi}_2\text{Te}_3$
		з газоподібним сірководнем $\rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3$
		з газоподібним оксидом вуглецю(IV) $\rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$
з розбавленим розчином $\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{NO}_3)_3$		
з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$		

Класифікація основних типів неорганічних сполук елементів підгрупи арсену за ступенями їх окиснення подана наведеною нижче схемою:



Сполуки

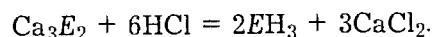
Арсеніди, стибіди (антимоніди), бісмутиди. Похідні арсену, стибію та бісмуту, утворені s-елементами I та II груп, є солеподібними сполуками, склад яких підлягає правилам формальної валентності, наприклад K_3As , Ca_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 . Вони подібні до відповідних фосфідів. Більшість арсенідів та стибідів s- і p-металів — напівпровідники, що свідчить про здатність елементів виявляти неметалічні властивості. Для бісмуту, завдяки значному металічному внеску у зв'язки, більш характерним є утворення металоподібних фаз. Природно, що в ряду N — P — As — Sb — Bi при посиленні металічних властивостей елементів у рядах однотипних нітридів, арсенідів, стибідів та бісмутидів ширина забороненої зони зменшується, наприклад:

Сполука	AIN	AlP	AlAs	AlSb
Ширина забороненої зони ΔE , eV	3,8	3,0	2,16	1,6

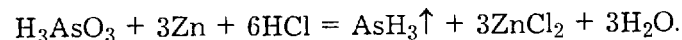
Сполуки елементів підгрупи арсену з перехідними металами мають здебільшого нестехіометричний склад (Pd_3Bi , PtBi_4 тощо),

хоча трапляються й такі, склад яких відповідає нормальним валентностям елементів (Cu_3As , Cu_5As_2 тощо). Більшість із них є металоподібними речовинами, тільки арсеніди та стибіди цинку і кадмію мають неметалічні та напівпровідникові властивості. Це підтверджує той факт, що цинк і кадмій не є типовими d-елементами, оскільки вони мають повністю заповнені $(n-1)d$ -підрівні.

Сполуки з воднем. Арсен, стибій та бісмут безпосередньо з воднем не реагують. Їхні водневі сполуки *арсин* AsH_3 , *стибін* SbH_3 та *бісмутин* BiH_3 добувають дією розбавлених розчинів кислот на арсеніди, стибіди і бісмутиди активних металів:



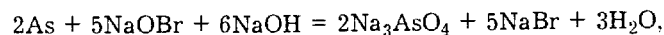
Арсин та стибін утворюються також внаслідок відновлення різноманітних сполук арсену і стибію сильними відновниками, наприклад воднем у момент виділення:



Здатність різних сполук арсену утворювати арсин під дією на них атомарного водню у системах типу $(\text{Zn} + \text{HCl})$ та легкість термічного розкладу AsH_3 на прості речовини покладено в основу чутливого методу визначення наявності похідних арсену під час судово-медичних та санітарних аналізів (реакція Марша).

Для виконання аналізу до проби додають розбавлений розчин кислоти і цинк. Газ, що утворюється після витіснення повітря, пропускають через нагріту полум'ям у певному місці скляну трубку. В холодній частині трубки (поза нагрітим місцем) внаслідок розкладу арсену утворюється «дзеркало» арсену. Цей метод дає змогу виявляти надзвичайно малі кількості арсену (0,001 мг).

Аналогічне «дзеркало» утворюється також і за наявності сполук стибію. Природу «дзеркала» визначають за його відношенням до розчинів NaOCl або NaOBr , у яких арсен розчиняється:



тоді як стибій не розчиняється і, відповідно, дзеркало не змивається.

За звичайних умов водневі сполуки елементів підгрупи арсену EH_3 — надзвичайно отруйні гази з неприємним запахом. Арсин має запах часнику і належить до найсильніших неорганічних отрут (це взагалі стосується всіх летких та розчинних сполук арсену). Сتيبін за запахом нагадує сірководень.

Деякі характеристики водневих сполук p-елементів V групи наведено в табл. 6.12.

Таблиця 6.12. Характеристики водневих сполук p-елементів V групи

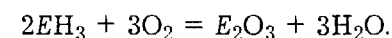
Показник	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
Довжина зв'язку $d_{\text{E—H}}$, пм	102	144	152	171	
Енергія зв'язку $E_{\text{E—H}}$, кДж/моль	380	323	281	256	
Валентний кут $\angle\text{H—E—H}$, град	107,3	93,3	92	91	
Температура плавлення, °С	-77,8	-133,8	-116	-88	
Температура кипіння, °С	-33,4	-87,7	-62	-18	
Теплота утворення ΔH_f^0 , кДж/моль	-46,19	5,4	66,4	145	~230
Дипольний момент $\mu \cdot 10^{29}$, Кл · м	0,49	0,19	0,07	0,04	

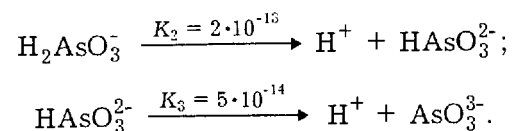
Водневі сполуки елементів підгрупи арсену сильно ендотермічні, тому досить нестійкі. Загалом у ряду AsH_3 — SbH_3 — BiH_3 стійкість сполук зменшується. BiH_3 розкладається в момент утворення, тому він практично не вивчений. Висновок про його утворення був зроблений на основі непрямих даних про підвищену легкість бісмуту в струмені водню.

Молекули EH_3 мають пірамідальну будову з атомом елемента у вершині та атомами водню в основі. В міру зростання розмірів атомів збільшуються довжини зв'язків, а валентний кут $\angle\text{H—E—H}$ наближається до 90° , що свідчить про відсутність (на відміну від NH_3) гібридизації орбіталей атомів елементів та участь в утворенні хімічних зв'язків з атомами водню тільки їхніх атомних p-орбіталей. У силу зазначених причин у разі переходу від аміаку до фосфіну і далі до водневих сполук p-елементів підгрупи арсену енергія зв'язків E—H і, відповідно, стійкість молекул зменшуються.

Незв'язуюча пара ns^2 -електронів центрального атома гідридів EH_3 ($\text{E} = \text{P} \dots \text{Bi}$) залишається на негібридизованій сферичній просторово неспрямованій орбіталі. Тому, на відміну від аміаку, донорні властивості для цих водневих сполук не характерні. Порівняно зі стійкими солями амонію солі фосфонію, наприклад PH_4I , дуже малостійкі, катіон *арсонію* AsH_4^+ був визначений тільки за допомогою спектрів у суміші AsH_3 та HI за низьких температур, а існування катіонів SbH_4^+ та BiH_4^+ взагалі не підтверджено. З цих причин гідриди EH_3 не взаємодіють з водою, хоча здатні у ній розчинятися.

Водневі сполуки арсену та його аналогів мають дуже високу відновлювальну здатність, яка зумовлена їх нестійкістю. Так, у разі підпалювання у повітрі вони горять:

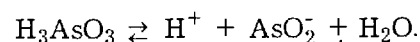




Перша константа процесу дисоціації $\text{As}(\text{OH})_3$ за типом основи становить $K_1 = 5 \cdot 10^{-15}$. Величини наведених констант свідчать, що кислотна та основна функції цієї сполуки виражені слабо, але кислотна функція виражена значно більшою мірою, ніж основна.

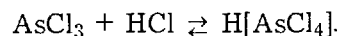
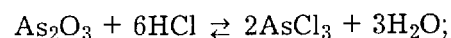
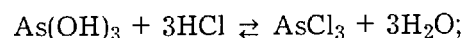
У разі додавання лугів за рахунок зв'язування іонів H^+ рівновага дисоціації H_3AsO_3 зміщується вправо — у бік утворення води та солей арсенистої кислоти.

Кислотна дисоціація ортоарсенистої кислоти може відбуватися також із відщепленням молекули води та утворенням солей метаарсенистої кислоти HAsO_2 :

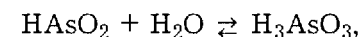
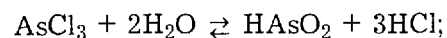


З водних розчинів найчастіше кристалізуються метаарсеніти, які містять аніон AsO_2^- (NaAsO_2 , KAsO_2 , NH_4AsO_2 , нерозчинний білий $\text{Pb}(\text{AsO}_2)_2$ тощо), також можуть утворюватися кислі або середні ортоарсеніти (NaH_2AsO_3 , Na_2HAsO_3 , нерозчинний жовтий CuHAsO_3 тощо). Наприклад, якісною реакцією на арсенисту кислоту та її солі є осадження жовтого Ag_3AsO_3 .

У разі додавання до розчину арсенистої кислоти сильних кислот за рахунок зв'язування іонів OH^- зазначена вище рівновага дисоціації $\text{As}(\text{OH})_3$ зміщується вліво. Так, за наявності концентрованої соляної кислоти арсениста кислота та її ангідрид утворюють у зворотній реакції хлорид арсену(III):

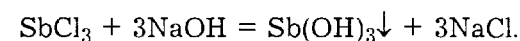


Якщо наведені вище реакції проводити за умов надлишку концентрованої соляної кислоти при кип'ятінні, то можна повністю видалити з розчину AsCl_3 , тобто цілком змістити рівновагу вправо. Аналогічно PCl_3 , який є хлорангідридом фосфористої кислоти, хлорид AsCl_3 є хлорангідридом арсенистої кислоти. У водному розчині він майже повністю гідролізує:



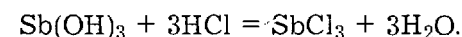
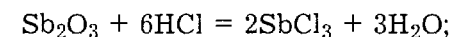
але, на відміну від PCl_3 , реакція гідролізу AsCl_3 помітно оборотна, хоча рівновага сильно зміщена у бік утворення продуктів гідролізу. Додаванням надлишку концентрованої HCl рівновагу цього процесу можна зміщувати вліво.

Оксид стибію(III) Sb_2O_3 є амфотерним оксидом з переважанням основних властивостей. Він практично не розчиняється у воді, тому відповідний гідроксид добувають дією розбавлених розчинів лугів на розчини солей, наприклад:

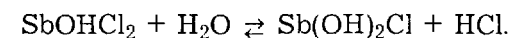
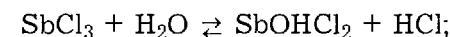


Осад гідроксиду стибію(III) містить нестійкі гідратні форми $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ зі змінним вмістом води (умовно його записують як $\text{Sb}(\text{OH})_3$). Подібно до оксиду Sb_2O_3 гідроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ — амфотерна сполука, при цьому її кислотна та основна іонізація у розчині виражені слабо. Кислотні властивості $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ($K_1 \approx 10^{-11}$) виражені слабкіше, ніж у H_3AsO_3 ($K_1 \approx 3 \cdot 10^{-10}$), а основні — сильніше.

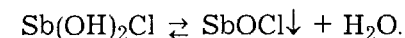
Функція кисневмісних сполук стибію(III) як основ виявляється під час взаємодії з концентрованими розчинами сильних кислот, в яких вони розчиняються з утворенням солей (SbCl_3 , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$), наприклад:



Оскільки $\text{Sb}(\text{OH})_3$ є слабкою основою, солі стибію(III) у водному розчині зазнають гідролізу за катіоном з утворенням гідроксолей:

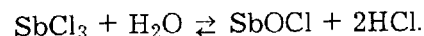


Для основних солей типу $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ характерний розклад з виділенням води та осадженням важкорозчинних оксолей:



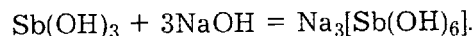
У таких оксолях угруповання SbO^+ відіграє роль одновалентного металу, його називають *антимонілом*. Наприклад, наведений вище оксохлорид стибію(III) SbOCl називають також хлоридом антимонілу.

Отже, гідроліз солей стибію можна подати такою загальною схемою:

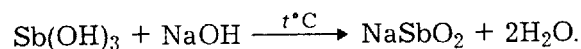


Внаслідок перебігу цього процесу у розчинах солей стибію(III) утворюється біла каламуть. Додаванням сильних кислот, які збільшують у розчині концентрацію іонів H^+ , зміщуючи рівновагу процесу вліво, можна значно послабити гідроліз.

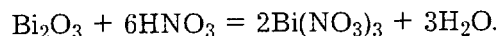
Кислотна функція оксиду та гідроксиду стибію(III) виявляється під час взаємодії їх з лугами, наприклад:



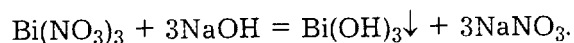
У разі сплавлення Sb_2O_3 та Sb(OH)_3 з твердими лугами утворюються *метаантимоніти* складу MeSbO_2 :



Оксид Bi_2O_3 має оснóвний характер. Він не розчиняється у воді (його розчинність становить $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л), але легко розчиняється у кислотах з утворенням солей бісмуту(III), наприклад:

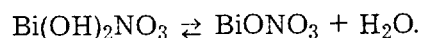
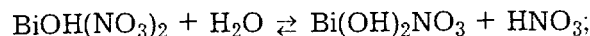
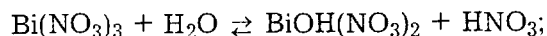


Відповідний гідроксид добувають у вигляді білих пластівців за реакціями обміну:



Цей осад не розчинний у надлишку лугу, але, як і оксид бісмуту(III), розчинний у кислотах з якими утворює відповідні солі. Отже, для оксиду та гідроксиду бісмуту(III) характерні оснóвні властивості, ці сполуки є практично неамфотерними. Тільки у дуже концентрованих лугах розчинність Bi(OH)_3 трішки зростає, що може свідчити про певну взаємодію.

Водночас оснóвні властивості Bi(OH)_3 виражені також дуже слабко, тому розчинні солі бісмуту(III) виявляють значну здатність до гідролізу й утворюють оснóвні солі та похідні катіона *бісмутилу* BiO^+ :

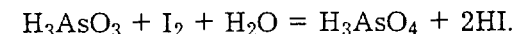


Гідроксид бісмуту(III) Bi(OH)_3 як основа сильніший за Sb(OH)_3 , тому гідроліз солей бісмуту(III) відбувається дещо меншою мірою порівняно із солями стибію(III).

Отже, хімічна природа оксидів E_2O_3 та гідроксидів p-елементів V групи піддається закономірній зміні. У разі збільшення атомних радіусів елементів послаблення їхніх неметалічних та посилення металічних властивостей послідовно послаблюються кислотні і посилюються оснóвні ознаки сполук:

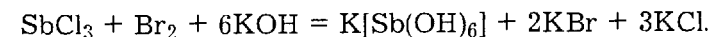
N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
HNO_2	$\text{H}_2(\text{HPO}_3)$	H_3AsO_3	Sb(OH)_3	Bi(OH)_3
Кислотні		Амфотерні		Практично оснóвні
		Переважно кислотні	Переважно оснóвні	

Відновна здатність сполук елементів підгрупи арсену зі ступенем окиснення +3 зазнає закономірної зміни відповідно до характерних для цих елементів найстійкіших ступенів окиснення. Оскільки в ряду $\text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ стабільність ступеня окиснення +3 зростає, то в цій самій послідовності зменшується відновна здатність сполук, тобто послаблюється їх здатність до переходу у відповідні сполуки зі ступенем окиснення +5. Так, H_3AsO_3 та її солі навіть у нейтральному середовищі окиснюються йодом, що підтверджується знебарвленням йодної води:

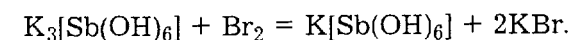
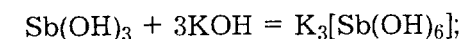
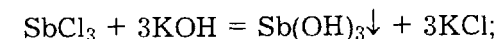


Відновна здатність сполук As(III) зростає у лужному середовищі.

Для окиснення сполук стибію(III) необхідні сильніші окисники, наприклад бром у лужному середовищі:

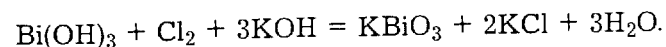


Ця реакція відбувається за стадіями, які зумовлені властивостями вихідних речовин, і супроводжується знебарвленням бромної води:

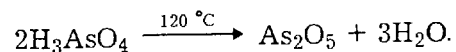


Для похідних Bi(III) відновні властивості нехарактерні взагалі, оскільки ступінь окиснення +3 для бісмуту є найстійкішим. Тому для перетворення їх на сполуки Bi(V) необхідно застосо-

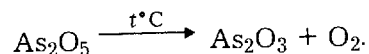
вувати найактивніші окисники у сильно лужному середовищі, наприклад:



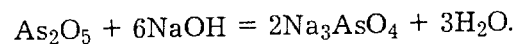
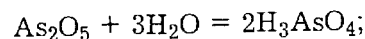
Сполуки арсену(V), стибію(V) та бісмуту(V) з киснем. Оксид арсену(V) As_2O_5 добувають обережним зневодненням арсенової кислоти:



У разі нагрівання до температури 500°C As_2O_5 розкладається:

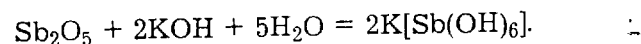


Оксид As_2O_5 є ангідридом арсенової кислоти, має склоподібний вигляд. Він сильно гігроскопічний, у разі розчинення у воді утворює кислоту, а в лугах — солі:

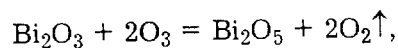


Подібно до P_2O_5 гідратація As_2O_5 відбувається через численні проміжні стадії утворення поліметаарсенових та поліарсенових кислот.

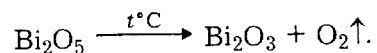
Стибівий ангідрид Sb_2O_5 можна добути дегідратацією його гідрату $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ за температури 275°C . Він не розчиняється у воді, але реагує з лугами:



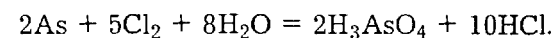
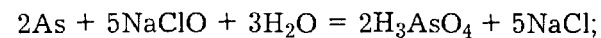
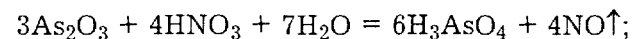
Оксид бісмуту(V) Bi_2O_5 — речовину червоно-коричневого кольору — можна одержати окисненням оксиду бісмуту(III) Bi_2O_3 озоном:



або електрохімічним окисненням суспензії Bi_2O_3 у концентрованому розчині лугу на платиновому аноді. Цей оксид є нестійкою сполукою, яка вже за помірного нагрівання інтенсивно розкладається:

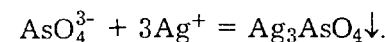


Арсенова кислота H_3AsO_4 утворюється під дією на арсен або оксид арсену(III) As_2O_3 різних окисників (HNO_3 , Cl_2 тощо), наприклад:



На відміну від арсенистої кислоти, цю кислоту виділено у вільному стані. З її розчинів кристалізується $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 35^\circ\text{C}$, $t_{\text{розкл}} = 160^\circ\text{C}$). За будовою молекули та властивостями вона подібна до фосфорної кислоти: має тетраедричне оточення кислотоутворювача, добре розчиняється у воді, є триосновною і за силою приблизно відповідає ортофосфорній ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$). Наявність додаткового дуже електронегативного атома кисню біля атома кислотоутворювача робить її набагато сильнішою порівняно з арсенистою кислотою.

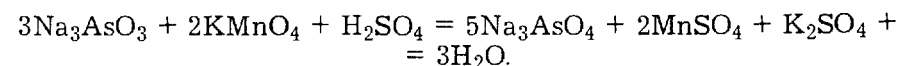
Солі арсенової кислоти (*арсенати*) подібні до фосфатів. Оскільки ця кислота є триосновною, то вона здатна утворювати середні (арсенати) та кислі (гідро- і дигідроарсенати) солі, наприклад Na_3AsO_4 , Na_2HASO_4 , NaH_2AsO_4 . Подібно до іона PO_4^{3-} іон AsO_4^{3-} має структуру тетраедра з атомом арсену в центрі ($d_{\text{As-O}} = 175$ пм). Солі арсенової кислоти можна добувати за реакціями обміну або доокисненням сполук арсену з меншими ступенями окиснення цього елемента. Так, якісною реакцією на іон AsO_4^{3-} є реакція утворення нерозчинного червоно-коричневого арсенату срібла:



Аналогічною іону PO_4^{3-} аналітичною реакцією на іони AsO_4^{3-} є реакція виділення білого малорозчинного осаду $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (реагент — магнезіальна суміш $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$):

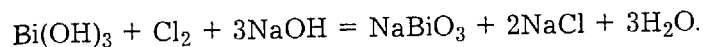


Арсеніти легко окиснюються до відповідних арсенатів, наприклад:

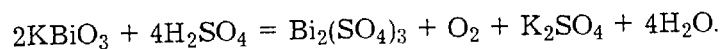


Для *стибієвої кислоти* наведені гідратні форми нехарактерні. У разі її одержання, наприклад окисненням стибію азотною кислотою або за реакціями обміну, утворюється практично нерозчинний білий осад $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ змінного складу, який має слабкі кислотні властивості ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$). Вони виявляються під час його нагрівання з розчинами лугів, при цьому утворюються гідросокомплекси типу $K[Sb(OH)_6]$, які можна розглядати як похідні *гексагідроксостибієвої кислоти* $H[Sb(OH)_6]$, яка відповідає гідратованій формі $HSbO_2 \cdot 3H_2O$.

Ступінь окиснення +5 для бісмуту нехарактерний. Похідні бісмуту(V) можна одержати лише за умови використання найсильніших окисників. Так, під дією хлору на суспензію гідроксиду $Bi(OH)_3$ або бісмуту в концентрованих розчинах лугів утворюються нерозчинні *бісмутати*, які відповідають загальній формулі $MeBiO_3$:

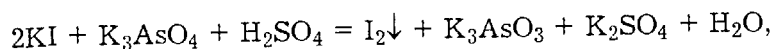


Бісмутати є солями *метабісмутової кислоти* $HBiO_3$, яка невідома у вільному стані. У разі спроб її добування із солей дією сильних кислот відбувається окисно-відновна реакція з утворенням сполук бісмуту(III):

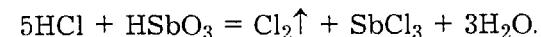


Порівнянням кислотно-основних властивостей оксидів та гідроксидів р-елементів V групи доведено, що кислотна функція подібних речовин посилюється зі збільшенням ступеня окиснення елементів від +3 до +5. Для вищих оксидів та гідроксидів в основному характерні кислотні властивості: вони легко реагують з лугами з утворенням солей. У цьому самому напрямку зростає сила відповідних кислот, що узгоджується із загальною закономірністю впливу ступеня окиснення елементів на кислотно-основні властивості їхніх похідних. Закономірним є також посилення кислотних властивостей кисневих сполук у напрямку від бісмуту(V) до азоту(V), що зумовлено зменшенням атомних радіусів елементів та посиленням неметалічності.

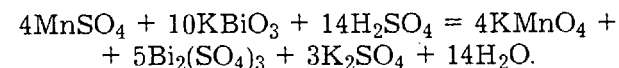
Оскільки в ряду $As(V) — Sb(V) — Bi(V)$ стабільність ступеня окиснення +5 та стійкість речовин сильно зменшуються, то в цьому самому напрямку різко зростає їхня окиснювальна активність. Так, якщо окиснювальні властивості похідних арсену(V) помітно виявляються лише у кислому середовищі, наприклад вони окиснюють іони I^- до вільного йоду:



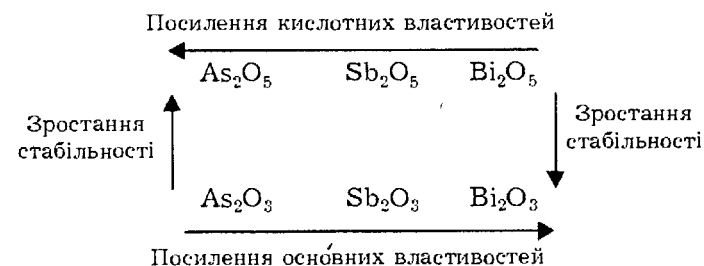
то сполуки стибію(V) за цих самих умов вже здатні окиснювати HCl до вільного хлору:



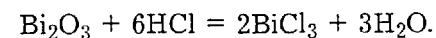
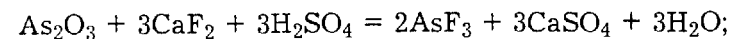
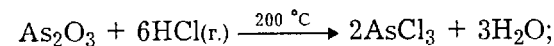
Похідні бісмуту(V) є дуже сильними окисниками, причому не тільки у кислому, а й у лужному середовищі. Так, бісмутат натрію у кислому середовищі здатний окиснювати навіть солі мангану(II) до перманганатів, хоча перманганат-іони самі є одними з найбільш енергійних окисників у кислих розчинах:



Отже, зміну кислотно-основних властивостей оксидів, їх стабільності для елементів підгрупи арсену можна подати такою загальною схемою:



Сполуки з галогенами. Відомі усі можливі сполуки елементів підгрупи арсену з галогенами типу EG_3 ($G — F, Cl, Br, I$). Зазвичай їх добувають реакціями між простими речовинами або обробкою оксидів E_2O_3 відповідним галогеноводнем, наприклад:



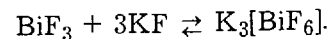
Подібно до PCl_3 , молекули EG_3 мають структуру трикутних пірамід з атомом елемента підгрупи арсену у вершині. Валентні кути близькі до 100° , тобто реалізується стан sp^3 -гібридації. Ці кути мають тенденцію до зменшення в міру зростання атомних радіусів елементів, що свідчить про характерне для р-елементів зменшення внеску s-орбіталей в утворення хімічних зв'язків. Закономірним є також зростання довжини зв'язків та

зменшення енергії утворення сполук у рядах елементів підгрупи арсену: $EF_3 - ECl_3 - EBr_3 - EI_3$.

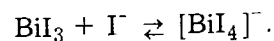
У галогенідах EF_3 зв'язки мають велику частку ковалентності, тому в твердому стані їхні кристалічні ґратки переважно молекулярного типу. Внаслідок слабкості сил молекулярної взаємодії вони за звичайних умов — гази, рідини або легкоплавкі тверді речовини. Для стибію та бісмуту іонний внесок, зумовлений великою різницею електронегативностей атомів, найбільш помітний у фторидах, тому вони мають підвищені температури плавлення. Наприклад, завдяки солеподібному характеру сполуки BiF_3 її температура плавлення становить $725^\circ C$. Іонний внесок характерний також для інших галогенідів бісмуту та дещо меншою мірою для галогенідів стибію.

Природа зв'язків впливає на перебіг процесу гідролізу галогенідів. Подібно до Pt_3 молекули похідних арсену(III) мають ковалентний зв'язок і гідролізують практично повністю (AsF_3 — галогенангідриди). Іонність зв'язків у молекулах сполук стибію та бісмуту дещо зростає, і, як зазначалося вище, глибина оборотного гідролізу зменшується, що призводить до утворення важкорозчинних оксогалогенідів типу EOG . Отже, з погляду електронної теорії кислот та основ, подібно до оксидів E_2O_3 галогеніди арсену(III) є кислотними сполуками, а галогеніди стибію(III) та бісмуту(III) здатні виявляти властивості солей.

Кислотна природа EF_3 виявляється також під час їх взаємодії з основними галогенідами. В таких реакціях утворюються характерні аніонні комплекси типу $Me[EF_4]$ та $Me_3[EF_6]$. Наприклад, не розчинний у воді BiF_3 переходить у розчин за наявності фториду калію:



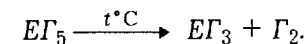
Аналогічно внаслідок комплексоутворення з йодид-іонами розчиняється не розчинний у воді BiI_3 :



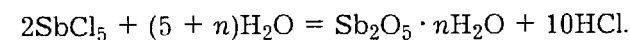
Комплексна сполука $K[BiI_4]$ має яскраво-жовте забарвлення, реакцію його утворення використовують в аналітичній хімії для виявлення іонів Bi^{3+} , оскільки колір цієї сполуки настільки інтенсивний, що дає змогу визначати концентрацію іонів Bi^{3+} близько 10^{-6} г/мл.

Відомі пентагалогеніди (AsF_5 , SbF_5 , BiF_5 , $SbCl_5$) найчастіше добувають взаємодією простих речовин. Вони мають ковалентні зв'язки та слабкі молекулярні кристалічні ґратки у твердому стані, тому за звичайних умов AsF_5 — газ ($t_{пл} = -80^\circ C$, $t_{кип} =$

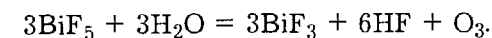
$= -53^\circ C$), SbF_5 ($t_{пл} = 8^\circ C$, $t_{кип} = 142^\circ C$) та $SbCl_5$ ($t_{пл} = 3^\circ C$, $t_{кип} = 140^\circ C$) — рідини, а BiF_5 — тверда речовина ($t_{пл} = 151^\circ C$, $t_{кип} = 230^\circ C$). Під час нагрівання ці сполуки здатні розкладатися:



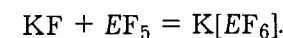
Як і в рядах оксидів, у разі збільшення ступеня окиснення елемента підгрупи арсену кислотна функція галогенідів закономірно зростає від EF_3 до EF_5 . За своєю хімічною природою пентагалогеніди цих елементів є типовими представниками кислот Льюїса. Вони легко піддаються гідролізу водою з утворенням суміші відповідних кисневмісних та галогеноводневих кислот, тобто є галогенангідридами, наприклад:



Винятком є пентафторид бісмуту BiF_5 , який під дією води розкладається:



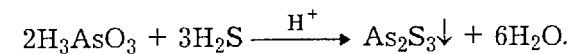
Кислотна природа EF_5 виявляється також під час їхньої взаємодії з основними галогенідами, з якими вони утворюють галогенідні комплексні сполуки:



Комплексоутворення здатне підвищувати стійкість вищого ступеня окиснення елементів. Наприклад, якщо $SbBr_5$ невідомий у вільному стані, то його аніонний комплекс $[SbBr_6]^-$ існує і є досить стійким.

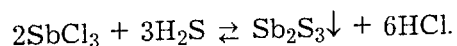
Сполуки із сіркою. Для елементів підгрупи арсену характерним є утворення сполук із сіркою типу E_2S_3 та E_2S_5 .

Сульфіди E_2S_3 можна добувати як безпосереднім сплавленням простих речовин, так і за реакціями обміну. Наприклад, As_2S_3 утворюється під час пропускання сірководню H_2S крізь кислі розчини сполук арсену(III):

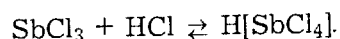
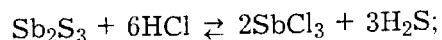


Сульфід As_2S_3 — тверда речовина жовтого кольору, яка не розчиняється у воді та кислотах.

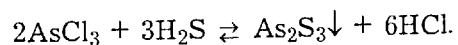
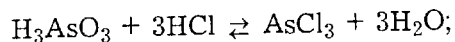
Аналогічно під час пропускання сірководню крізь підкислені розчини сполук стибію(III) виділяється оранжево-червоний осад Sb_2S_3 :



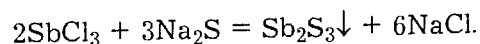
Ця реакція оборотна, тому висока концентрація іонів H^+ зумовлює неповне осадження Sb_2S_3 , а соляна кислота (1:1) легко розчиняє сульфід стибію (на відміну від As_2S_3):



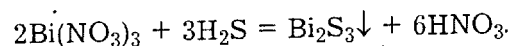
Необхідність використання кислого середовища для осадження сульфідів тривалентних арсену та стибію зумовлена тим, що основний характер гідроксидів $\text{As}(\text{OH})_3$ і $\text{Sb}(\text{OH})_3$ виражений слабо, тому підкислення розчину сприяє зміщенню рівноваги їх дисоціації в бік утворення іонів As^{3+} і Sb^{3+} , наприклад:



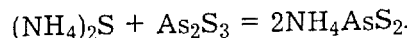
Кількісне осадження Sb_2S_3 забезпечується в разі перебігу реакції



Іони бісмуту(III) утворюють із сірководнем або розчинними сульфідами темно-коричневий осад Bi_2S_3 , який не розчиняється у воді та холодних розбавлених розчинах кислот:

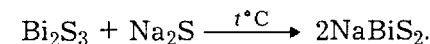


Сульфіди арсену(III), стибію(III) та бісмуту(III) виявляють аналогічні властивості з оксидами. Подібно до того, як оксиди As_2O_3 і Sb_2O_3 під час взаємодії з лугами утворюють солі кисневмісних кислот, сульфіди As_2S_3 і Sb_2S_3 під час взаємодії з розчинними сульфідами металів (Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, K_2S) утворюють солі відповідних тіокислот, в яких атоми кисню заміщені на атоми сірки. З погляду електронної теорії кислот та основ, сульфіди As_2S_3 і Sb_2S_3 є переважно кислотними сполуками. Вони легко розчиняються за наявності основних сульфідів з утворенням *тіоарсенітів* та *тіостибітів*:



Як і в ряду оксидів, в міру зростання металічних властивостей елементів основна природа сульфідів посилюється у послі-

довності As_2S_3 — Sb_2S_3 — Bi_2S_3 . На відміну від сульфідів арсену(III) та стибію(III) сульфід бісмуту Bi_2S_3 кислотних властивостей у розчинах не виявляє, він практично не реагує з основними сульфідами і не розчиняється у їхніх розчинах. Його дуже слабкі кислотні ознаки виявляються лише під час сплавлення з сульфідом натрію або калію, внаслідок чого утворюються метаформи тіосолей бісмуту:

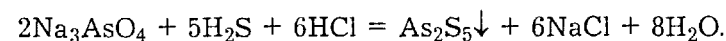


Сульфід бісмуту(III) тут веде себе аналогічно оксиду бісмуту(III), який також є практично основним та не розчиняється у лужних розчинах.

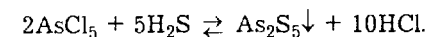
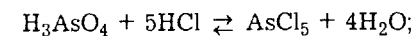
Солі тіоарсеністої та тіостибістої кислот у твердому стані стійкі, але відповідні тіокислоти в разі їх виділення розкладаються, тому внаслідок підкислення розчину тіосолей осаджується відповідний сульфід:



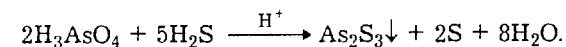
Сульфіди As_2S_5 та Sb_2S_5 добувають дією H_2S на підкислені розчини сполук арсену(V) та стибію(V). Так, не розчинний у воді та кислотах жовтий осад As_2S_5 практично кількісно осаджується сірководнем з розчинів арсенової кислоти та її солей у концентрованій HCl під час охолодження льодом:



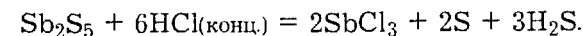
Підкислення середовища тут має таке саме значення, як і в процесах добування As_2S_3 :



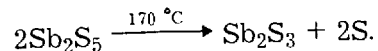
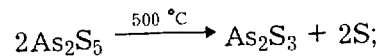
Основна реакція дещо ускладнюється перебігом побічної, яка полягає у відновленні сполук арсену(V) сірководнем, що супроводжується утворенням сульфідів арсену(III) As_2S_3 та вільної сірки:



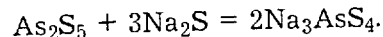
Із сполук стибію(V) у помірно підкисленому середовищі сірководень осаджує оранжево-червоний Sb_2S_5 . Він не розчиняється у воді, але розчиняється у концентрованій HCl за окисно-відновним механізмом:



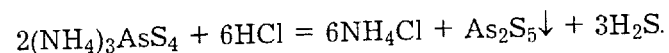
У разі прожарювання сульфідів арсену(V) та стибію(V) розкладаються, причому їх термічна стійкість зменшується від As_2S_5 до Sb_2S_5 , тобто згідно з послідовністю зниження стійкості ступеня окиснення +5 елементів:



За своєю хімічною природою сульфідів E_2S_5 — кислотні сполуки, що легко утворюють тіосоли (*тіоарсенати* та *тіостибати*) під час взаємодії з основними сульфідами, наприклад:



На відміну від своїх солей вільні тіокислоти нестійкі і розкладаються при спробі їх добування:



Застосування

Елементи підгрупи арсену використовують переважно як легувальні домішки до металів та сплавів для надання їм необхідних властивостей. Так, додавання 0,5—1,6 % арсену до свинцю підвищує поверхневий натяг рідкого металу, що сприяє одержанню дробу сферичної форми та збільшенню його твердості. Стийбій входить до складу *бабітів* — друкарських (свинець з домішками 15—20 % Sb та 5—15 % Sn) та підшипникових (свинець з домішками олова, міді та 4—15 % Sb) сплавів. Домішки стибію зумовлюють тут підвищення твердості свинцево-олов'яної основи. Сплав стибію зі свинцем (5—15 % Sb), так званий *твердий свинець*, використовують для виготовлення ґраток свинцевих акумуляторів, листів та труб для хімічної промисловості, оболонок телеграфних, телефонних та електричних кабелів. Чистий стибій використовують як донорну домішку під час виготовлення напівпровідників. Бісмут є основою низки сплавів, у тім числі легкоплавких, зокрема сплаву Вуда (50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn, 12,5 % Cd), температура плавлення якого становить 65—70 °C.

Такі сплави застосовують для виготовлення матриць, моделей та форм для виливання пластмас, для легкоплавких запобіжників у системах протипожежної сигналізації, для нагрівних металевих бань тощо.

Бісмут завдяки своїм фізичним властивостям (низька температура плавлення (271 °C) та висока температура кипіння (1427 °C), значна теплопровідність порівняно з неметалічними теплоносіями (водою, солями, органічними речовинами), хімічна стійкість та малий переріз захоплення повільних нейтронів) застосовують в енергетичних ядерних реакторах як теплоносії.

Багато сполук арсену та стибію використовують у напівпровідниковій техніці. Так, значно поширені кристали GaAs, InAs, InSb, AlSb та інших сполук типу $A^{III}B^V$ (індекси відповідають номерам груп елементів у періодичній системі). Антимонід індію InSb застосовують для перетворення неелектричних величин на електричні на основі AlSb і GaSb створено високочастотні діоди та тріоди. Завдяки значній ширині забороненої зони антимонід алюмінію AlSb використовують для виготовлення сонячних батарей.

Із сполук арсену(III) практично найважливіший оксид арсену(III) As_2O_3 , який є основною вихідною речовиною для добування інших похідних арсену. Безпосередньо його використовують для знебарвлення скла, як консервувальний засіб на хутряних виробництвах та в медицині. Оксид стибію(III) Sb_2O_3 застосовують переважно як пігмент фарб, у виробництві оптичного (проясного) скла, для отримання різних емалей та глазурей, а Bi_2O_3 — у виробництві емалей і керамічних фарб, а також кришталю.

Похідні арсену використовують у сільському господарстві як засоби боротьби зі шкідниками культурних рослин, зокрема, як інсектициди застосовують Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ та ін.

Усі сполуки арсену, які розчинні у воді або здатні переходити в розчин під дією шлункового соку, надзвичайно отруйні, але в малих кількостях вони можуть благотворно впливати на організм людини і тварин. У медицині застосовують ліки на основі As_2O_3 та KAsO_2 (при некрофії), а також стоматологічні препарати.

Сульфідів арсену впроваджені у піротехніці та виробництві мінеральних фарб. Склоподібний сплав арсену із сіркою, склад якого змінюється в межах $\text{AsS}_{1,17}$ — $\text{AsS}_{5,54}$, є сировиною для виготовлення інфрачервоної оптики. Сульфід стибію(III) Sb_2S_3 використовують у сірчяковому та скляному виробництвах, Sb_2S_5 — у гумовій промисловості для вулканізації каучуку. У напівпровідникових термоелементах використовують телуриди та селеніди бісмуту і стибію (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3). На основі сульфідів та селенітів арсену і стибію виготовляють склоподібні напівпровідники, так зване халькогенідне скло, вони слугують також приймачами оптичної інформації.

Деякі тіоарсеніти та тіоарсенати застосовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства.

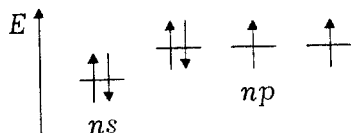
6.4. p-ЕЛЕМЕНТИ VI ГРУПИ

До p-елементів VI групи періодичної системи належать типові елементи — кисень O, сірка S та елементи підгрупи селену — селен Se, телуру Te і полоній Po.

Ці елементи називають халькогенами (від грец. χαλκοξ — мідь та γενεσιξ — народжений). Це зумовлено тим, що більшість мідних руд складається зі сполук, які вміщують кисень або сірку та невелику кількість селену і телуру, наприклад халькозин Cu_2S , халькопїрит CuFeS_2 .

§ 13. Загальна характеристика p-елементів VI групи

На валентних підрівнях атомів p-елементів VI групи розміщено 6 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані ns^2np^4 .



За рахунок використання неспарених електронів елементи у своїх сполуках виявляють характерну для них валентність 2. Вона може зростати в разі утворення донорно-акцепторних зв'язків, в яких беруть участь двоелектронні орбіталі. Наприклад, у кислих водних розчинах існують іони гідроксонію H_3O^+ , в яких атом кисню сполучений з атомами водню трьома ковалентними зв'язками. На відміну від кисню атоми решти p-елементів VI групи мають вільний *nd*-підрівень, орбіталі якого також здатні брати участь в утворенні хімічних зв'язків, внаслідок чого валентність сірки, селену, телуру та полонію може зростати до 6.

Для атомів p-елементів VI групи характерне приседнання електронів для завершення *np*-підрівня та утворення стійкої електронної конфігурації наступного благородного газу ns^2np^6 . Це визначає характерний для них ступінь окиснення -2 у сполуках з менш електронегативними елементами.

За величиною електронегативності (3,5) кисень поступається лише фтору (4,0), тому він найчастіше є окисником і набуває у своїх сполуках ступеня окиснення -2 . Між ступенями окиснення -2 та 0 відомі також менш стійкі проміжні стани окиснення елемента: -1 , $-1/2$, $-1/3$, які він формально має у сполуках, що утворюються з молекулярних іонів: пероксиди (O_2^{2-}), надперок-

сиди (O_2^-) та озоніди (O_3^-). Тільки у сполуках зі фтором кисень набуває позитивних ступенів окиснення. Відомі нечисленні нестійкі фториди кисню, в яких він має ступені окиснення $+2$ та $+1$ (OF_2 , O_2F_2).

Електронегативності сірки, селену, телуру та полонію нижчі, тому вони здатні виявляти позитивні ступені окиснення. Це відповідає стану, за якого ці елементи утворюють відповідну кількість ковалентних зв'язків із більш електронегативними елементами.

З переходом до полонію спостерігається характерне для груп p-елементів зменшення стійкості вищого ступеня окиснення. Для полонію сполуки зі ступенем окиснення $+6$ дуже нестійкі. Це зумовлено сильним зростанням енергетичної різниці між *ns*- та *np*-підрівнями, що утруднює участь *ns*-електронів в утворенні хімічних зв'язків:

p-Елемент	O	S	Se	Te	Po
Енергетична різниця між <i>ns</i> - та <i>np</i> -підрівнями, eВ	14,9	9,8	10,4	8,8	12

Крім кисню, для якого невідомі сполуки зі ступенем окиснення $+6$, ця різниця також велика у полонію, що зумовлює нестійкість його сполук зі ступенем окиснення $+6$.

У ряду O—S—Se—Te—Po зростають радіуси атомів, що характерно для груп p-елементів, зменшення енергії їх іонізації та електронегативності. Послаблення неметалічних властивостей елементів виявляється також у зменшенні стійкості неметалічних форм простих речовин та у зростанні стійкості металічних. Це призводить до того, що на відміну від попередніх елементів підгрупи полоній вже має металічну кристалічну ґратку і належить до металів.

Деякі характеристики p-елементів VI групи наведено у табл. 6.13.

Таблиця 6.13. Характеристики елементів підгрупи кисню

Показник	O	S	Se	Te	Po
Атомний радіус (ковалентний), пм	66	104	114	132	—
Енергія іонізації					
eВ	13,62	10,36	9,75	9,0	8,43
кДж/моль	1314	1000	941	869	813
Енергія спорідненості до електрона					
eВ	1,47	2,08	2,02	2	1,35
кДж/моль	142	200	195	193	130,4
Електронегативність	3,5	2,5	2,4	2,1	—
Вміст у земній корі, % (мол.)	58	0,03	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$

§ 14. Сірка

Загальна характеристика

Серед р-елементів VI групи після кисню найбільше значення має сірка. Самородна сірка трапляється у природі великими покладами, тому вона відома з найдавніших часів і згадується ще в творах Гомера. В уявленнях алхіміків сірка відігравала велику роль, оскільки вважалася втіленням одного з «основних начал» природи — горючості.

Поширення в природі

Сірка — відносно поширений елемент на Землі, її вміст становить $3 \cdot 10^{-2} \%$ (мол.) або $5 \cdot 10^{-2} \%$ (мас.).

Форми природних сполук сірки дуже різноманітні. Вона трапляється у вільному стані (самородна сірка), але основна її маса зосереджена у вигляді мінералів, які належать до двох основних груп — сульфідних та сульфатних. У першу з них входять залізний колчедан (пірит) FeS_2 , свинцевий блиск (галеніт) PbS , цинкова обманка (сфалерит) ZnS , кіновар HgS та багато інших. У другу — гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангідрит CaSO_4 , глауберова сіль (мірабіліт) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, барит BaSO_4 , гірська сіль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ тощо. Сполуки сірки містяться також у горючих копалинах, зокрема у нафті, домішки сірководню — у природному газі, сульфати — у морській воді.

Сірка входить до складу біологічних тканин усіх рослин і тварин. У рослинах сірка нагромаджується переважно в насінні та листках. Наприклад, капуста містить близько 0,8 % сірки (у перерахунку на суху речовину). У тварин особливо великий вміст сірки у шерсті (до 4 %), кігтях, рогах і ратицях (копитах). Сірка входить до складу білків у формі амінокислот — цистеїну ($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), цистину ($\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), та метіоніну ($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$). Специфічні запахи часнику, гірчиці, цибулі та капусти зумовлені наявністю органічних сполук сірки.

Історична довідка

Найповніший виклад відомостей про видобуток та застосування сірки міститься в енциклопедії античного знання — «Природознавчій історії» Плінія Старшого (23–79). Пліній повідомляє, що сірку видобували на островах вулканічного походження, розташованих між Сицилією та Італією, й застосовували у медицині, для вибілювання полотна (обкуренням його паром підпаленої сірки), під час відправлення релігійних обрядів.

Відомості про добування та очищення сірки від домішок наведено також у книзі «Про царство мінералів» німецького хіміка та металурга середньовіччя Г. Агриколи. Зокрема, він наводить дані про досить досконалий спосіб очищення сірки, а також додає до переліку відомих на той час галузей її застосування використання сірки у виробництві пороху.

Проте наскільки давно сірка як начало горючості увійшла (разом зі ртуттю — началом металічності та сіллю — началом сталості) до списку алхімічних елементів, настільки пізно вона була визнана хімічним елементом у сучасному розумінні. Сірку не визнавали за хімічний елемент аж до занепаду кисневої теорії кислот з тієї самої причини, з якої тривалий час не визнавали за хімічний елемент хлор: їхні сполуки з воднем є кислотами. Лише після визнання елементарної природи хлору остаточно було визнано й елементарну природу сірки.

Проста речовина

Добування. У промисловості сірку добувають, переважно з родовищ самородної сірки за **методом Фраша** (рис. 6.51). Процес ґрунтується на легкоплавкості сірки та її відносно невеликій питомій густині.

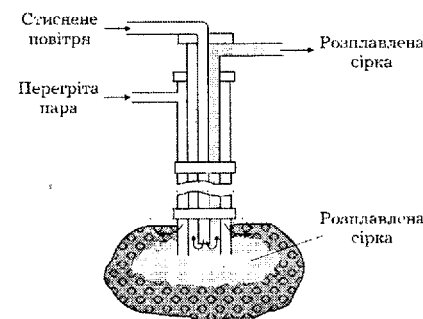


Рис. 6.51. Добування сірки за методом Фраша

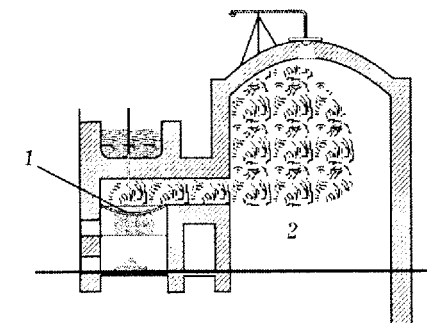
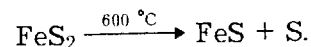


Рис. 6.52. Піч для дистилювання сірки

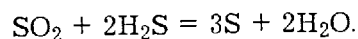
Зміст методу полягає в тому, що під землю по трубах нагнітають перегріту водяну пару (170°C) та стиснене повітря. Розплавлена сірка збирається у заглибленні під трубами, а гаряче повітря, яке нагнітається у свердловину, спінює її і виносить на поверхню. Сучасні технології добування дають змогу одержувати сірку зі ступенем чистоти до 99,5 %, вона придатна для подальшого безпосереднього використання.

Добута з природних родовищ сірка зазвичай містить невеликі кількості домішок. Для очищення її дистилюють (переганяють) у спеціальних рафінувальних печах (рис. 6.52). Вихідну технічну сірку підігрівають у чаші 1 до кипіння. Її пара надходить до камери 2, де швидко охолоджується й осідає на стінках у вигляді дрібного пилу («сірчаний цвіт»). Якщо камера 2 нагріта до температури понад 120 °С, то утворюється рідка сірка, яка згодом твердне. Така переплавлена сірка надходить у продаж під назвою «черешкова сірка».

Джерелом сірки є також пірит. Під час його нагрівання без доступу повітря реакція розкладу відбувається за схемою:



Сірку добувають також із промислових та природного газів, які містять H_2S і SO_2 (метод Клауса):



Ця реакція відбувається із задовільною швидкістю за наявності слідів води.

Фізичні властивості. Для сірки, на відміну від кисню, характерне утворення гомоланцюгів типу $\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—}$. Два σ -зв'язки, які утворює кожний атом сірки у цьому ланцюгу, міцніші та енергетично вигідніші (загальна енергія двох σ -зв'язків дорівнює $2 \cdot 260$ кДж/моль), ніж подвійний зв'язок у молекулі S_2 (420 кДж/моль). Для кисню, навпаки, подвійний зв'язок у молекулі O_2 міцніший (енергія зв'язку становить 494 кДж/моль), ніж два окремих σ -зв'язки у гомоланцюгу O—O—O ($2 \cdot 210$ кДж/моль). Це можна пояснити тим, що радіус атома сірки більший за радіус атома кисню, і атом сірки має вільну d -орбіталь, тому фактор електростатичного взаємного відштовхування неподілених (незв'язуючих) електронних пар виявляється тут значно слабкішим, що в свою чергу збільшує ефективність перекривання орбіталей атома сірки в разі утворення одинарних σ -зв'язків.

Найбільш стійкою та поширеною формою простої речовини сірки є молекула S_8 , будова якої подана на рис. 6.53. Валентний кут становить 108° , що вказує на sp^3 -гібридизацію валентних орбіталей атомів сірки.

Сірка утворює декілька алотропних кристалічних модифікацій. Фазову діаграму стану сірки наведено на рис. 6.54.

За звичайних умов молекули S_8 утворюють ромбічну, або так звану α -сірку. Це тверда речовина жовтого кольору ($t_{\text{пл}} = 112,8$ °С в разі швидкого нагрівання) щільністю $2,07$ г/см³, не розчинна у воді, але добре розчиняється у сірковуглеці CS_2 . За

температури 95,4 °С α -сірка переходить у моноклінну структуру (β -сірка), яка має блідо-жовтий колір ($t_{\text{пл}} = 119,3$ °С) і щільність $1,96$ г/см³. Обидві модифікації складаються з циклічних молекул S_8 у вузлах кристалічних ґраток, вони відрізняються лише взаємним розміщенням S_8 у кристалі. Взаємний перехід цих модифікацій відбувається не миттєво, а поступово, залежно від температури.

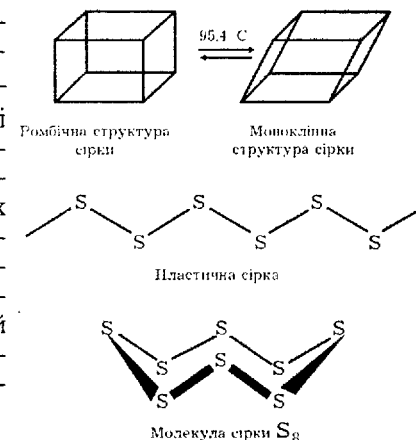
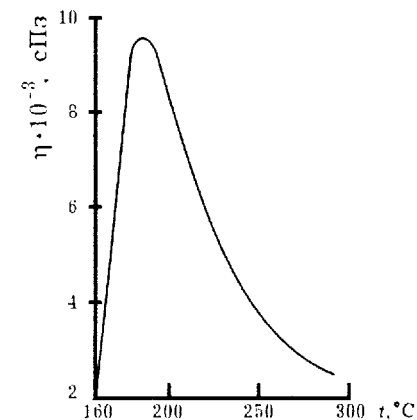
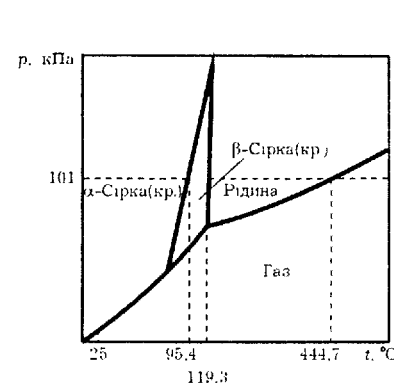


Рис. 6.53. Кристалічна та молекулярна структури сірки

За температури 119,3 °С сірка плавиться з утворенням легко рухливої рідини солом'яного кольору. Рухливість рідкої сірки зумовлена тим, що між її неполярними молекулами S_8 діють тільки слабкі сили дисперсійної взаємодії, які мало перешкоджають взаємному переміщенню молекул одна відносно одної.

При подальшому нагріванні (до температури близько 160 °С) рідина темніє і поступово перетворюється на темно-коричневу смолисту масу. Її в'язкість істотно зростає, наприклад за температури 190 °С в'язкість рідкої сірки приблизно у 9000 разів більша, ніж за температури 160 °С. З рис. 6.55 можна бачити, що максимальна в'язкість сірки досягається за температури 187 °С.



Ці аномальні зміни зумовлені тим, що за температур понад 160 °С циклічні молекули сірки S_8 починають розмикатися й утворювати довгі ланцюги. Такі довжелазні молекули переплітаються між собою і рідина стає дуже в'язкою.

Схему руйнування молекул S_8 за підвищених температур подано на рис. 6.56:

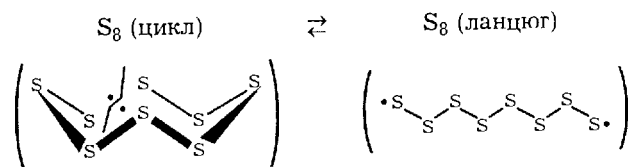


Рис. 6.56. Схема руйнування циклічних молекул сірки S_8

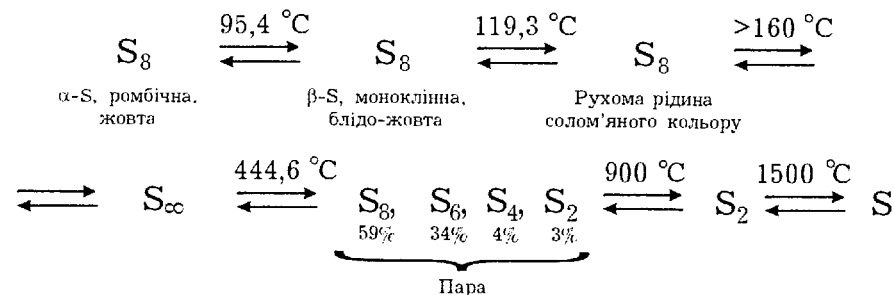
Цикли S_8 вміщують атоми сірки, які не мають неспарених електронів, тобто вони повністю спін-спарені. У разі розмикання кілець S_8 на кожному кінці ланцюга виникає один неспарений електрон (утворюється бірадикал). Існування таких радикалів було доведено методом електронно-парамагнітного резонансу. Вони взаємодіють між собою з утворенням великих макромолекул (S_{∞}). Наприклад, за температури 171 °С середня довжина ланцюга молекули рідкої сірки дорівнює довжині $1,5 \cdot 10^6$ зв'язків. Такий процес супроводжується сильним зростанням в'язкості рідини.

У разі подальшого зростання температури (понад 200 °С) в'язкість розплаву сірки зменшується і за температури понад 300 °С сірка, залишаючись темно-коричневою рідиною, знову стає легкокорухливою (див. рис. 6.55). Це зумовлено швидким термічним руйнуванням великих ланцюгових макромолекул з поступовим утворенням коротших.

Сірка починає кипіти за температури 444,6 °С. У паровій фазі встановлюється рівновага між молекулами S_8 , S_6 , S_4 та S_2 , причому перехід від S_8 до S_2 — процес ендотермічний, тому в міру підвищення температури нагрівання рівновага, згідно з принципом Ле Шательє, все більше зміщується вправо, що спричинює зміну забарвлення пари сірки від оранжево-жовтого до солом'яно-жовтого кольору. Пара киплячої сірки вміщує (за об'ємом) близько 59 % S_8 , 34 % S_6 , 4 % S_4 і 3 % S_2 . За температури ~900 °С сірка повністю складається практично з молекул S_2 . За електронною будовою молекула S_2 подібна до молекули O_2 . Два неспарених електрони на розпушувальних $\pi_{\text{розп}} 3p$ -молекулярних орбіталях (у кисню на $\pi_{\text{розп}} 2p$ -орбіталях) визначають

парамагнетизм молекули S_2 (всі інші форми існування елементарної сірки діаманітні). Довжина зв'язку у молекулі S_2 дорівнює 189 пм, а енергія цього зв'язку — 420 кДж/моль. За температури понад 1500 °С починається дисоціація молекул S_2 на атоми.

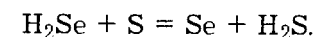
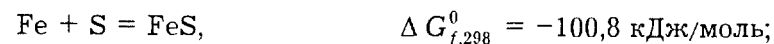
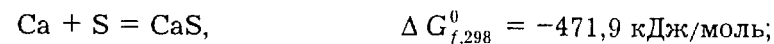
Загальну схему фазових та молекулярних перетворень сірки від температури наведено нижче:



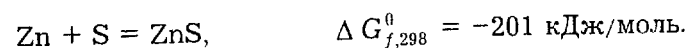
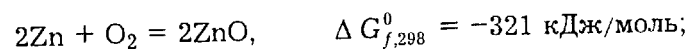
Існує ще одна алотропна модифікація сірки, яка має назву *пластичної сірки*. Її молекули є макромолекулами S_n , які містять багато тисяч атомів. Одержати її можна, якщо вилити розплавлену сірку у холодну воду. Це речовина коричневого кольору, дуже еластична. Вона здатна розтягуватися в десять разів відносно початкової довжини, а після зняття прикладеної сили розтягування повертається майже до початкового розміру.

У природних сполуках сірка існує у вигляді чотирьох нуклідів: $^{32}_{16}\text{S}$ (95,084 %), $^{33}_{16}\text{S}$ (0,74 %), $^{34}_{16}\text{S}$ (4,16 %), $^{36}_{16}\text{S}$ (0,016 %).

Хімічні властивості. Сірка досить активний неметал. Вже за кімнатної температури вона здатна окиснювати більшість активних металів і ртуть, під час нагрівання — інші прості та складні сполуки. У цих реакціях утворюються *сульфіди* — бінарні сполуки сірки, в яких вона має ступінь окиснення -2:

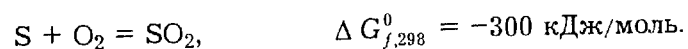


Порівняно з киснем сірка — слабкіший окисник. Про це свідчать менші від'ємні значення стандартних енергій Гіббса утворення сульфідів порівняно з відповідними оксидами, наприклад:

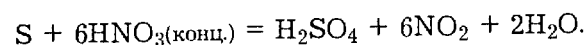
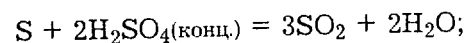


Для сірки характерне утворення сполук, подібних до пероксидів, в яких вона має ступінь окиснення -1.

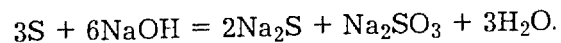
На відміну від кисню сірка здатна легко окиснюватися різними окисниками та набувати характерних для неї позитивних ступенів окиснення. Так, вона горить у повітрі:



Її можна окиснити під час нагрівання концентрованими сірчаною або азотною кислотами:



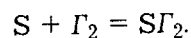
У гарячих розчинах лугів подібно до хлору сірка диспропорціює:



Сірка безпосередньо окиснюється всіма галогенами за винятком йоду. Під час фторування вона утворює гексафторид, в якому має вищий ступінь окиснення +6:

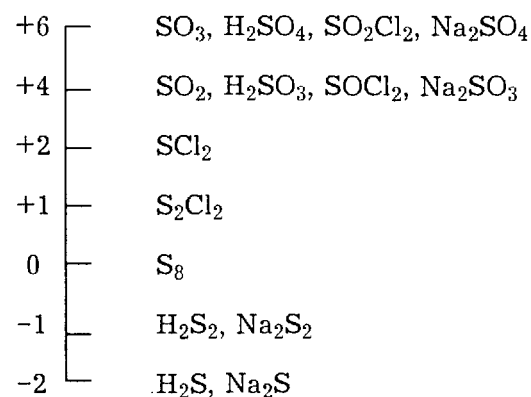


З хлором та бромом вона утворює сполуки, в яких має ступінь окиснення +2:



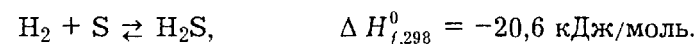
Ступінь окиснення +2 для сірки не характерний. Такі сполуки (наприклад, S_2Cl_2) дуже нестійкі і легко розкладаються.

Класифікація основних типів неорганічних сполук сірки за ступенями її окиснення подана наведеною нижче схемою:



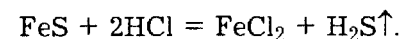
Сполуки

Сірководень, сульфід. За звичайних умов сірка з воднем не реагує, під час нагрівання відбувається оборотна реакція утворення сірководню:

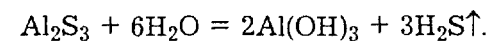


Оскільки ця реакція екзотермічна, то рівновага за температури 350 °С зміщена вправо, а з підвищенням температури — вліво.

У лабораторних умовах сірководень добувають дією розбавлених розчинів кислот на сульфід заліза(II):



У разі використання технічного FeS сірководень зазвичай містить незначні домішки водневих сполук інших елементів — арсену AsH₃, силіцію SiH₄ тощо. Тому малі кількості H₂S зручно добувати із сульфиду алюмінію, який виготовляють із чистих алюмінію та сірки. У разі додавання води до Al₂S₃ утворюється чистий продукт:



У промисловості сірководень добувають як побічний продукт під час очищення нафти, природного та коксового газів.

Сірководень є ковалентною сполукою. Його молекула має згнуту будову з довжиною σ -зв'язків 133 пм та валентним кутом 92° , полярна ($\mu = 0,34 \cdot 10^{-29}$ Кл·м):



Порівняно з водою, будову молекули якої можна пояснити sp^3 -гібридизацією валентних орбіталей атома кисню ($\angle \text{НОН} = 104,5^\circ$), розміщення зв'язків у молекулі сірководню зумовлене відсутністю гібридизації.

За звичайних умов сірководень H_2S — безбарвний газ ($t_{\text{пл}} = -85,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -60,75^\circ\text{C}$) з характерним неприємним запахом тухлих яєць (людина відчуває запах сірководню навіть тоді, коли 1 частина H_2S міститься у 100 000 частинах повітря).

Сірководень — сильна отрута. У разі вдихання великих його кількостей він реагує з гемоглобіном крові і паралізує дихальний нервовий центр, що призводить до смерті. В малих концентраціях він менш небезпечний, оскільки організм людини спроможний розкласти і знешкоджувати невеликі його кількості, які були увібрані за одиницю часу. Оскільки людина відчуває сірководень за запахом, коли його концентрація, а отже і токсичність, незначна, саме сильний запах може служити сигналом небезпеки.

Газоподібний (за звичайних умов) стан сірководню H_2S зумовлений тим, що на відміну від води його молекули практично не утворюють між собою водневих зв'язків. Останнім пояснюється також

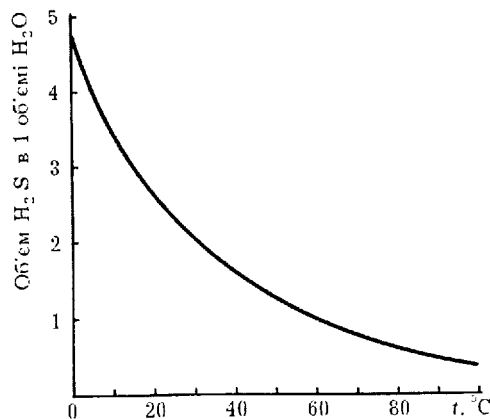


Рис. 6.57. Залежність розчинності сірководню у воді від температури

порівняно низька розчинність сірководню у воді: 3 об'єми H_2S розчиняються за звичайних умов в 1 об'ємі води. Утворюється розчин з концентрацією близько 0,1 моль/л ($\sim 0,45\%$ (мас.)), який називають *сірководневою водою*. Під час нагрівання розчинність сірководню $R_{\text{H}_2\text{S}}$ закономірно зменшується (рис. 6.57).

Водний розчин сірководню H_2S є слабкою двоосновною кислотою:



Середні (нормальні) солі сірководневої кислоти називають *сульфідами*, наприклад Na_2S — сульфід натрію, CuS — сульфід міді(II); кислі солі — *гідросульфідами*, наприклад NaHS — гідросульфід натрію.

Переважає більшість сульфідів практично не розчинна у воді. Розчинними є тільки сульфіди лужних металів та амонію, а також гідросульфіди, які відомі лише у розчинах.

Сульфіди можна одержати різними способами. Основні з них ґрунтуються на взаємодії простих речовин та реакціях обміну.

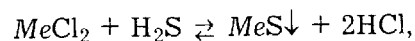
Як зазначалося вище, сірка під час нагрівання енергійно реагує з багатьма металами з утворенням сульфідів. Реакції часто супроводжуються виділенням великої кількості теплоти (наприклад, для LaS $\Delta H_{f,298}^0 = -753,1$ кДж/моль, для Ce_2S_3 $\Delta H_{f,298}^0 = -1257,2$ кДж/моль).

У сульфідів різниця електронегативностей атомів металу і сірки менша порівняно з аналогічними оксидами, тому зв'язок між цими атомами більш ковалентний, ніж у молекулах оксидів. Внаслідок цього сульфіди металів здебільшого є напівпровідниками, оксиди — діелектриками. Оксиди зазвичай безбарвні або слабо забарвлені, сульфіди частіше мають інтенсивний колір (наприклад, HgS — яскраво-червоний, MnS — кремовий, PbS — чорний, CdS — оранжево-жовтий). Це пояснюють тим, що від кисню до сірки зростають ємність електронної системи атомів та її здатність до деформації. Іншими словами, атоми сірки в сульфідах легше поляризуються, ніж атоми кисню в оксидах. При цьому з ростом поляризаційного впливу катіона інтенсивність забарвлення зростає. Наприклад, у послідовності ZnS (білий) — CdS (оранжево-жовтий) — HgS (червоний, а в разі одержання з розчинів — чорний) довжина хвилі світлопоглинання λ закономірно змінюється у бік більших значень.

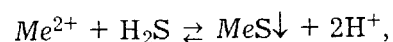
Серед сульфідів багато сполук змінного складу. Так, сульфід заліза(II) — фаза з надлишком сірки порівняно зі стехіометричним вмістом, він має склад від $\text{FeS}_{1,01}$ до $\text{FeS}_{1,14}$. Навпаки, сульфід CdS характеризується нестачею сірки.

Численні не розчинні у воді сульфіди металів можна добувати дією сірководню на розчинні солі цих металів. Проте такий шлях виявляється не завжди придатним. Причина цього полягає у дуже великих розбіжностях у розчинності різних сульфідів, наприклад $DP_{\text{HgS}} = 4 \cdot 10^{-53}$, $DP_{\text{FeS}} = 3,7 \cdot 10^{-19}$. Такі реакції вза-

галі є оборотними, оскільки одна з вихідних речовин (H_2S) — це слабка кислота, а один із продуктів реакції (сульфід MeS) — це важкорозчинна сіль. Рівновага реакції

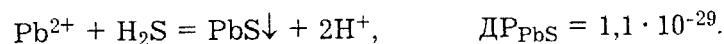
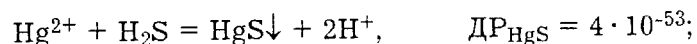
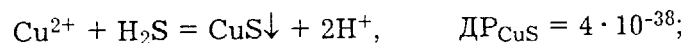


або в іонно-молекулярному вигляді:



зміщується у той чи інший бік залежно від того, в якій із двох сполук міцніше зв'язані сульфід-іони: слабкому електроліті H_2S ($K_{\text{H}_2\text{S}} = K_1 \cdot K_2 = 8,7 \cdot 10^{-22}$) чи у важкорозчинному сульфіді MeS .

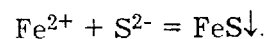
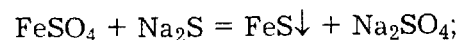
Зрозуміло, що в разі сульфідів з дуже малою розчинністю, коли $\text{DP}_{\text{MeS}} \ll K_{\text{H}_2\text{S}}$, реакції відбуватимуться у бік їх утворення, наприклад:



Такі сульфідні не розчиняються ні у воді, ні у кислотах, їх можна добувати дією сірководню на розчинні солі відповідних металів.

У протилежному разі ($\text{DP}_{\text{MeS}} \gg K_{\text{H}_2\text{S}}$) сульфідні у реакціях за участю H_2S практично не утворюються (рівновага реакції зміщена вліво). Такі сульфідні (FeS , MnS , BaS тощо) легко розчиняються у сильних кислотах, їх застосовують для лабораторного добування сірководню, наприклад FeS .

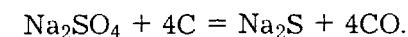
Не розчинні у воді сульфідні обох типів можна отримувати, застосовуючи замість слабого електроліту H_2S розчинні сульфідні, наприклад:



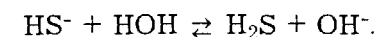
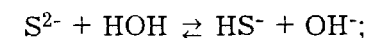
У цьому разі створюється можливість для глибокого перебігу прямої реакції — до досягнення концентрації іонів у розчині, яка визначається розчинністю добутого сульфідні, тобто величиною його добутку розчинності DP_{MeS} .

На різній розчинності сульфідні металів у воді та розчинах кислот ґрунтується хід систематичного якісного аналізу катіонів. Частина катіонів (Na^+ , K^+ , NH_4^+ тощо) утворює розчинні у воді сульфідні, друга частина катіонів (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} тощо) — не розчинні у воді, але добре розчинні у кислотах, третя частина (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} тощо) — не розчинні ні у воді, ні в розбавлених розчинах кислот. Тому в разі виконання аналізу розчину суміші катіонів діють сірководнем спочатку в кислому середовищі, потім — у нейтральному або слабколужному. Внаслідок цього різні групи катіонів відділяються один від одного і створюються умови для подальшого визначення катіонів у межах кожної групи.

Сульфідні активних металів добувають відновленням вуглицем їхніх сульфатів під час нагрівання:

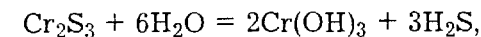
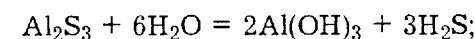


У розчинах сульфідні як солі слабкаї кислоти H_2S зазнають сильного гідролізу за аніоном. Розчинні сульфідні гідролізують ступінчасто й оборотно:

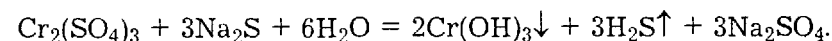
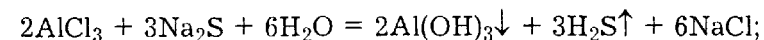


Оскільки внаслідок гідролізу виникає надлишок іонів OH^- , то розчини сульфідні мають лужну реакцію ($\text{pH} > 7$).

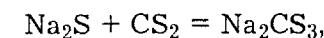
Гідроліз сульфідні багатозарядних іонів, які є солями дуже слабких основ, відбувається практично до кінця:



тому такі сульфідні неможливо одержати за реакціями обміну у водних розчинах, оскільки при цьому утворюються продукти їхнього гідролізу, наприклад:

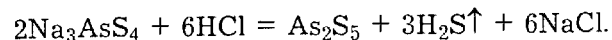


Сульфідні (як і оксиди) можуть мати основний, амфотерний або кислотний характер. Вони взаємодіють між собою з утворенням солей тіокислот, тому сульфідні неметалів називають *тіоангідрідами* відповідних кислот, наприклад:

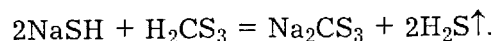


де Na_2S — основний сульфід; CS_2 — кислотний, який є тиоангідридом тиовугільної кислоти H_2CS_3 ; Na_2CS_3 — *тіокарбонат* натрію.

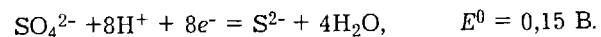
Кислоти, що відповідають тіосолям, найчастіше є нестійкими і розкладаються на відповідний сульфід та сірководень під дією на тіосолі кислот, наприклад:



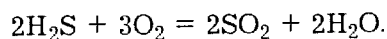
Тіоснові може відповідати сполука NaSH (подібно до NaOH), тоді реакцію нейтралізації з кислотою H_2CS_3 можна записати рівнянням



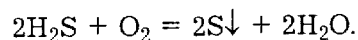
Сірка у сірководні та сульфідах має найнижчий ступінь окиснення (-2), тому виявляє лише відновні властивості (ці сполуки є сильними відновниками). У водних розчинах переходить $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$ та $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ характеризуються такими значеннями стандартних електродних потенціалів:



Сірководень горить у повітрі:



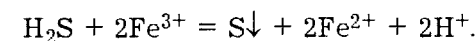
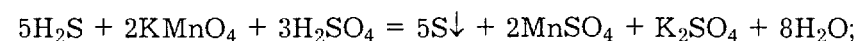
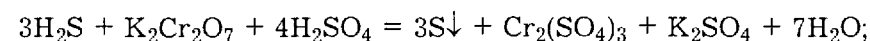
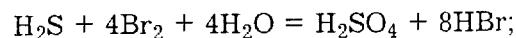
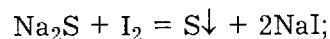
У розчині він повільно окиснюється киснем повітря до елементарної сірки:



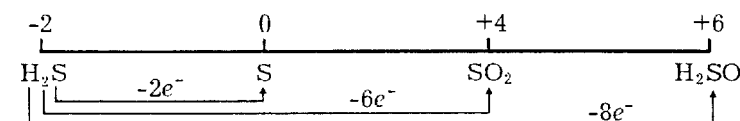
Ця реакція може відбуватися також у газовій фазі за умови нестачі кисню.

Наведену реакцію іноді використовують для добування сірки з різних газів.

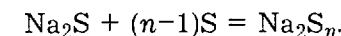
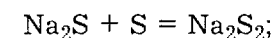
У водних розчинах сірководень та сульфідів легко окиснюються галогенами, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 та іншими окисниками, наприклад:



Залежно від умов та природи окисників головними продуктами окиснення сульфідних сполук є вільна сірка SO_2 або H_2SO_4 :

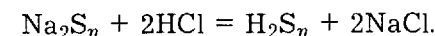


Полісульфіди. Здатність сірки до утворення ланцюгів простежується у численних полісульфідах. Їх добувають взаємодією сульфідів лужних металів або амонію із сіркою у концентрованих розчинах (водні розчини сульфідів розчиняють сірку):

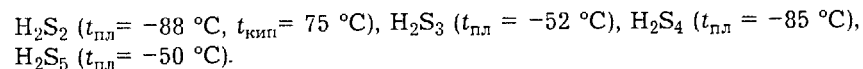


Ці реакції можна розглядати як процеси окиснення сульфідів сіркою. Зазвичай утворюються суміші полісульфідів з різним вмістом сірки. У молекулах полісульфідів число атомів сірки n становить 2 — 8 ($n = 9$ тільки у полісульфіді амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$), частіше $n = 2$. У міру зростання n колір сполук змінюється від жовтого через оранжевий до червоного. Інтенсивно червоне забарвлення має найбагатший на сірку полісульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$. Полісульфіди з $n = 2$ формально можна вважати аналогами відповідних пероксидів, наприклад Na_2S_2 чи Na_2O_2 .

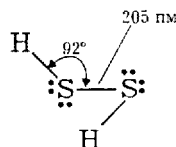
Під дією сильних кислот на полісульфіди металів утворюється багатосірчистоводні — **сульфани** загальної формули H_2S_n :



Вони відносно стійкі лише у сильнокислому середовищі, а за інших умов розкладаються з виділенням сірки. Тому під час добування сульфанив міцний розчин полісульфіду невеликими порціями вливають в охолоджений надлишок розчину кислоти. При цьому виділяється важка жовта оліїста рідина — суміш сульфанив H_2S_n . В індивідуальному стані виділено сульфани до H_2S_8 включно, наприклад



Молекули полісульфідів та сульфанів утворені зигзаго-подібними ланцюгами з атомів сірки, валентні орбіталі яких перебувають у стані sp^3 -гібридації. Ланцюги замикаються атомами водню (у сульфанах) або лужних металів (у полісульфідах). Енергія зв'язків S—S становить 226 кДж/моль і є досить сталою для всіх сульфанів. За хімічною будовою відрізняється тільки дисульфан:



У водному розчині сульфани — слабкі кислоти. Проте вони значно сильніші за сірководень, причому їхня сила зростає в міру збільшення числа атомів сірки у молекулі, наприклад:

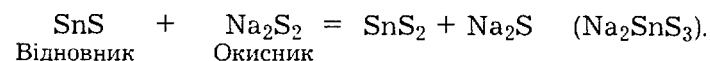
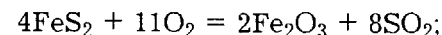
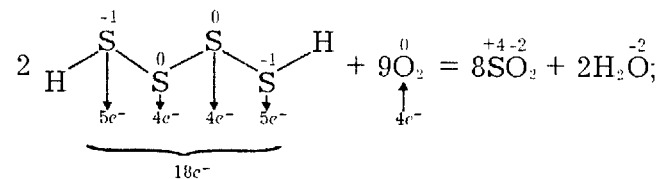
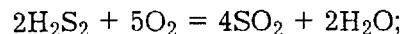
Сполука	H_2S	H_2S_4	H_2S_5
K_1	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
K_2	$1 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Це зумовлено зростанням поляризованості зв'язку H—S зі збільшенням числа атомів сірки у молекулі полісульфіду, внаслідок чого полегшується його дисоціація під дією полярних молекул води. Відповідно до збільшення сили кислот закономірно послаблюється гідроліз їхніх солей. Так, у міру зростання у сульфанах числа атомів сірки n ступінь гідролізу їхніх солей у 0,1 моль · екв/л розчинах змінюється у такій послідовності:

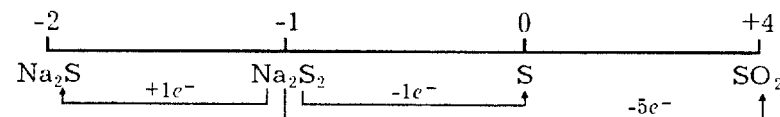
Сполука	H_2S_2	H_2S_3	H_2S_4	H_2S_5
Ступінь гідролізу, %	64,6	37,6	11,8	5,7

Полісульфіди трапляються у природі, наприклад досить поширеним є мінерал *пірит* — дисульфід (персульфід) заліза FeS_2 .

Полісульфіди, подібно до пероксидів, мають відновні властивості. Водночас за певних умов вони можуть бути окисниками, а також диспропорціювати під час нагрівання, наприклад:



Напрямки перетворень полісульфідів у окисно-відновних реакціях та форми продуктів можна подати такою схемою:



Оксид сірки(IV), сірчиста кислота, сульфіти. У промисловості *сірчистий газ* SO_2 добувають окиснювальним випалюванням сульфідів металів, піриту, спалюванням елементарної сірки:

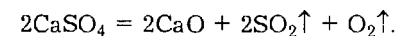


Більшу частину SO_2 використовують для виробництва сірчаної кислоти.

Сірчистий газ добувають у техніці різними способами. Найпоширенішим з них є випалювання залізного колчедану (піриту) киснем повітря. У великій кількості використовують так званий флотаційний колчедан FeS_2 , який залишається після флотаційного збагачення руд таких кольорових металів, як Cu, Pb, Zn та інші (так звані *флотаційні «хвости»*).

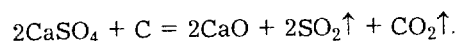
У разі використання елементарної сірки добувають вільний від домішок SO_2 , який не потребує спеціального очищення.

Сировиною для виробництва SO_2 є також мінерал *gips* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та *ангідрит* CaSO_4 , які за температури 1350–1400 °C розкладаються за схемою



Під час прожарювання гіпсу, змішаного в необхідній пропорції з Fe_2O_3 , Al_2O_3 та кремнеземом SiO_2 , одночасно із SO_2 одержують цемент.

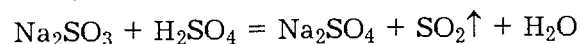
Сірчистий газ отримують також за реакцією



Цей процес реалізують у циліндричних печах, які обертаються, за температури 1500 °С, чого досягають спалюванням вугільного пилу. Утворена газова суміш містить до 8 % SO₂. У разі додавання до вихідної шихти глини та піску одночасно можна виробляти цемент.

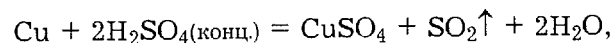
Велику кількість SO₂ виділяють електростанції, які працюють на кам'яному вугіллі. Викиди сірчистого газу забруднюють атмосферу. Оксид сірки(IV) значною мірою впливає на утворення так званих кислотних дощів. В атмосфері він окиснюється до SO₃, який з вологою повітря утворює сірчану кислоту. З цієї причини розробка ефективних методів утилізації викидів SO₂ є важливою технологічною проблемою промисловості.

У лабораторних умовах SO₂ зручно добувати із сульфідів за реакцією

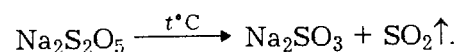


або спалюванням сірки.

Сірчистий газ утворюється також у багатьох інших реакціях, зокрема, під час відновлення концентрованої сірчаної кислоти малоактивними металами, наприклад міддю:



внаслідок термічного розкладу дисульфідів (піросульфідів):



Молекула SO₂ має зігнуту будову з валентним кутом 119,5°, що свідчить про sp²-гібридизацію валентних орбіталей атома сірки. Зв'язки центрального атома сірки з кожним атомом кисню рівноцінні як за енергією (497,5 кДж/моль), так і за довжиною (143 пм). Згідно з методом валентних зв'язків у молекулі SO₂ атом сірки сполучений з двома атомами кисню двома σ-зв'язками та нелокалізованим трицентровим π-зв'язком подібно до атомів кисню в молекулі озону:

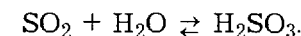


Висока енергія зв'язків атома сірки з атомами кисню додатково зумовлена помітним внеском іонної його частки, оскільки

різниця між електронегативностями кисню та сірки досить значна (~ 1,0).

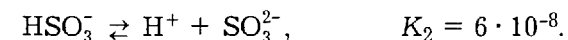
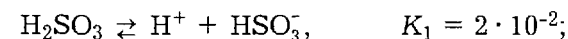
За звичайних умов SO₂ — безбарвний отруйний газ, який у разі охолодження легко скраплюється ($t_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -75^\circ\text{C}$).

Оксид сірки(IV) — це кислотний оксид, його молекула полярна ($\mu = 0,53 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). Він добре розчиняється у воді (36 об'ємів SO₂ в 1 об'ємі води за температури 20 °С) з утворенням гідратів змінного складу SO₂·nH₂O. Частина розчинених молекул реагує з водою з утворенням сірчистої кислоти:



Рівновага цього процесу зміщена вліво. Внаслідок оборотності цієї реакції H₂SO₃ існує тільки у розбавлених розчинах. Під час нагрівання розчинність SO₂ зменшується, рівновага зміщується у бік утворення вихідних речовин і оксид сірки(IV) виділяється з розчину. Завдяки нестійкості H₂SO₃ в разі додавання кислот до сульфідів також утворюється SO₂, тому сірчисту кислоту не виділено у вільному стані.

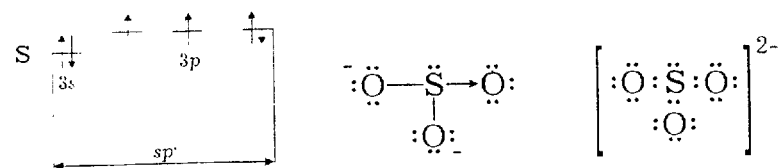
Сірчиста кислота — двохосновна кислота середньої сили:



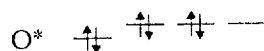
Вона утворює два ряди солей — *сульфіти* (Na₂SO₃, CaSO₃ тощо) та *гідросульфїти* (NaHSO₃, Ca(HSO₃)₂ тощо). Наприклад, під час пропускання газоподібного SO₂ крізь розчин гідроксиду натрію утворюється сульфїт натрію Na₂SO₃. Останній, реагуючи з надлишком SO₂, перетворюється на гідросульфїт натрію NaHSO₃. У воді добре розчинні лише сульфїти лужних металів та гідросульфїти. У твердому стані отримано тільки нормальні сульфїти; тверді гідросульфїти відомі лише для лужних металів.

Солі сірчистої кислоти у водному розчині зазнають часткового та оборотного гідролізу за аніоном, тому їхні розчини мають лужну реакцію.

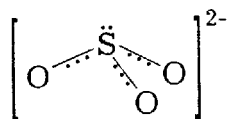
Сульфїт-іон SO₃²⁻ має пірамідальну структуру з атомом сірки у вершині. Величина валентних кутів (< 105°) свідчить про sp³-гібридизований стан орбіталей атома сірки. Усі зв'язки рівноцінні, а їх довжини (151 пм) дещо більші, ніж у SO₂ (143 пм). Утворення хімічних зв'язків у іоні SO₃²⁻ можна пояснити, виходячи з електронної будови атома сірки та sp³-гібридизованого стану валентних орбіталей її атома:



Дві одноелектронні орбіталі атома сірки перекриваються з одноелектронними орбіталями двох атомів кисню, в яких стійка октетна будова в іоні SO_3^{2-} досягається приєднанням по одному зайвому електрону на другу одноелектронну $2p$ -орбіталь. Можна вважати, що третій атом кисню перебуває в збудженому стані:



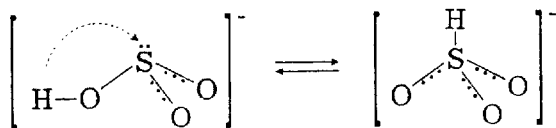
і сполучається з атомом сірки за донорно-акцепторним механізмом. Отже, під час утворення зв'язків кожний атом оточує себе октетом електронів, що забезпечує стійкість іона SO_3^{2-} . Рівноцінність зв'язків S-O свідчить про рівномірний розподіл двох негативних зарядів між трьома атомами кисню. Вважають, що додаткове зміцнення зв'язків зумовлене взаємодією неподілених пар електронів атомів кисню з вільними $3d$ -орбіталями атома сірки з утворенням чотирицентрового нелокалізованого π -зв'язку (додаткове π -зв'язування):



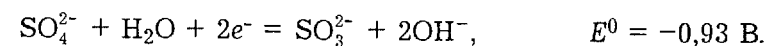
Валентний кут в іоні SO_3^{2-} становить 105° , його зменшення порівняно з тетраедричним ($109^\circ 28'$) зумовлене ефектом електростатичного відштовхування між неподіленою парою електронів та електронами зв'язків, що характерно для подібних структур.

Оскільки неподілена пара електронів атома сірки розміщена на просторово напрямленій гібридизованій орбіталі, то іон SO_3^{2-} є активним донором електронної пари і легко переходить у тетраедричні іони HSO_3^- та SO_4^{2-} .

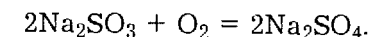
Гідросульфит-іон HSO_3^- існує у двох таутомерних формах:



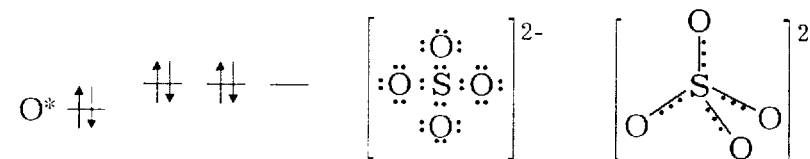
Легкість переходу іона SO_3^{2-} в іон SO_4^{2-} зумовлює його значну відновну здатність. Про це свідчить велике від'ємне значення стандартного електродного потенціалу процесу:



З цієї причини сірчиста кислота та її солі у розчинах поступово окиснюються навіть киснем повітря:

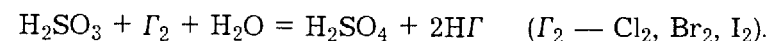
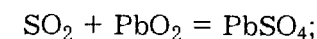
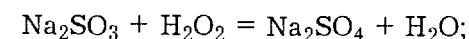
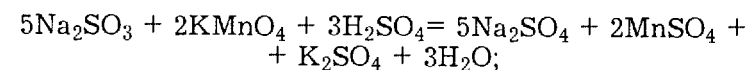


Перетворення іона SO_3^{2-} на іон SO_4^{2-} відбувається зі збереженням тетраедричної конфігурації, тобто атом сірки залишається у sp^3 -гібридизованому стані. Приєднання атома кисню до іона SO_3^{2-} можна пояснити як результат утворення атомом сірки ще одного ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом: двоелектронна гібридизована орбіталь атома сірки перекривається з $2p$ -орбітальною атома кисню, яка звільняється за рахунок спарювання p -електронів у разі збудження його атома:



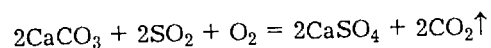
При цьому нелокалізований чотирицентровий π -зв'язок іона SO_3^{2-} за участю вільних d -орбіталей атома сірки переходить у нелокалізований п'ятицентровий зв'язок іона SO_4^{2-} .

Сірчиста кислота та її солі є сильними відновниками. Вони практично миттєво окиснюються перманганатом калію, дихроматом калію, пероксидом водню, галогенами та іншими сильними окисниками, наприклад:

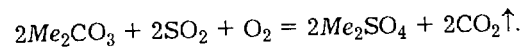


На здатності SO_2 до окиснення та його кислотній природі ґрунтується більшість методів утилізації відходів SO_2 .

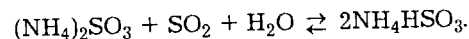
Гарячі гази, які містять SO_2 , можна очистити від нього за реакцією



або використати суміш розплавлених карбонатів лужних металів:

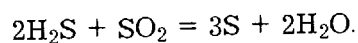


Сірчистий газ можна вилучати з димових та інших газів за допомогою процесів, які ґрунтуються на реакції

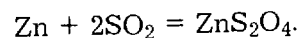


Рівновага цього процесу в разі охолодження зміщується вправо, а в разі нагрівання у вакуумі — вліво.

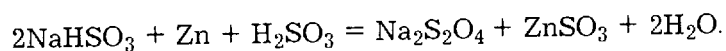
Під час взаємодії із сильними відновниками сполуки сірки(IV) можуть бути окисниками, наприклад:



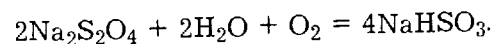
У разі відновлення SO_2 цинковим пилом у воді утворюється *дитіоніт* цинку:



Такого типу сполуки можна отримати також за реакцією

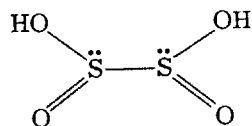


Дитіоніт натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ може зберігатися лише в ретельно висушеному стані. За наявності води він дуже активно реагує з киснем повітря:

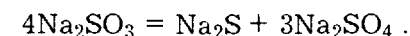


Це один із найсильніших відновників (у лужному середовищі). Його використовують у газовому аналізі для вбирання кисню та під час фарбування тканин для відновлення деяких барвників.

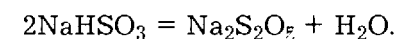
Дитіоніти — солі двохосновної нестійкої *дитіонистої* кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$). Її молекула має симетричну будову:



Сильне нагрівання сульфідів найактивніших металів призводить до їх диспропорціювання:



У разі слабкого нагрівання, наприклад під час кристалізації розчинів, гідросульфіді втрачають воду і перетворюються на *дисульфідити* (*піросульфідити*), які часто неправильно називають *метабісульфідитами*, — солі невідомої у вільному стані *дисірчистої* (*піросірчистої*) кислоти:



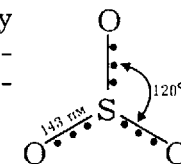
Розчинення дисульфідитів у воді зумовлює перебіг зворотної реакції.

Оксид сірки(VI), сірчана кислота, сульфати. У промисловості оксид сірки(VI) добувають каталітичним окисненням оксиду сірки(IV) киснем повітря за температури 440°C та наявності каталізатора V_2O_5 :



Молекула SO_3 неполярна, має площинну будову з валентними кутами 120° , що вказує на sp^2 -гібридизацію валентних орбіталей атома сірки, та рівноцінні зв'язки.

Енергія зв'язку S—O становить $435,14 \text{ кДж/моль}$.

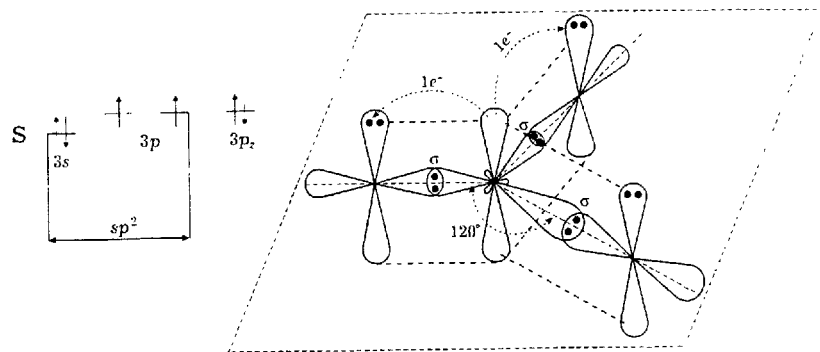


Утворення зв'язків у молекулі SO_3 можна пояснити, якщо припустити, що дві одноелектронні гібридизовані орбіталі атома сірки перекриваються з одноелектронними орбіталями двох атомів кисню, а третій атом кисню у збудженому стані приєднується до атома сірки за донорно-акцепторним механізмом. Негібридизована $3p_z$ -орбіталь атома сірки та аналогічні орбіталі трьох атомів кисню перекриваються з утворенням нелокалізованого чотирицентрового π -зв'язку (рис. 6.58).

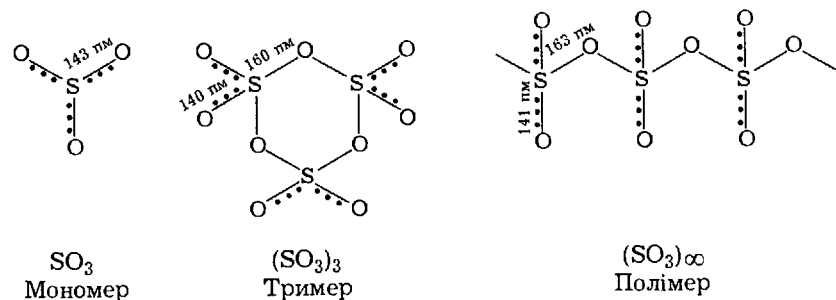
Дуже малу довжину зв'язку S—O (143 пм) та велику його енергію за методом валентних зв'язків пояснюють додатковим π -зв'язуванням за рахунок $d_{\pi}-p_{\pi}$ -зв'язків, утворених валентними електронами атомів кисню та вільними d -орбіталями атома сірки.

Атом сірки у валентному стані 6 можна уявити за числом електронів, наданих атомом сірки більш електронегативним атомам кисню під час утворення зв'язків.

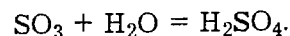
Молекули SO_3 існують тільки в газовій фазі. В умовах конденсації пари оксид сірки(VI) утворює летку рідину ($t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$), що складається переважно з циклічних тримерів $(\text{SO}_3)_3$, в яких сірка перебуває у стані sp^3 -гібридизації. Вони

Рис. 6.58. Схема перекривання валентних орбіталей у молекулі SO₃

тверднуть за температури 16,8 °С, перетворюючись на прозору кригоподібну масу (кригоподібна модифікація). Структурною основою інших кристалічних форм SO₃ є полімерні ланцюги (SO₃)_∞, до яких належить, зокрема, азбестоподібна модифікація (утворюється під час зберігання сірчаного ангідриду):

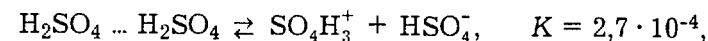


Оксид сірки(VI) — ангідрид сірчаної кислоти, тому його називають *сірчанним ангідридом*. Він бурхливо реагує з водою з виділенням великої кількості теплоти й утворює *сірчану кислоту*:



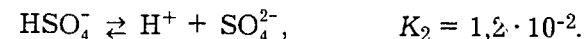
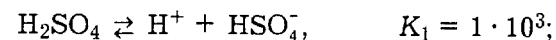
Безводна (100 %) сірчана кислота (так званий *моногідрат*) за звичайних умов — безбарвна оліїста рідина ($t_{\text{пл}} = 10,4$ °С). У рідкому та твердому станах молекули H₂SO₄ сполучені між собою водневими зв'язками. Азеотропна суміш сірчаної кислоти з водою містить 98,3 % (мас.) H₂SO₄ та 1,7 % (мас.) води. Вона кипить і переганяється без зміни складу за температури 338,8 °С.

Власна іонізація сірчаної кислоти дуже мала:

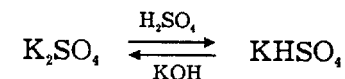


тому моногідрат майже не проводить електричного струму.

У водних розчинах H₂SO₄ є сильною двохосновною кислотою:



Внаслідок значної різниці між константами дисоціації сірчана кислота утворює два типи солей — *сульфати* і *гідросульфати*. Їх взаємні перетворення можна подати схемою

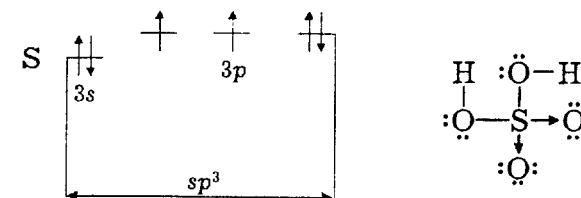


Хімічна будова молекули H₂SO₄ та гідросульфат-іона HSO₄⁻ відповідає викривленому тетраедру, в центрі якого розміщений атом сірки. Сульфат-іон SO₄²⁻ має форму правильного тетраедра. В усіх випадках орбіталі атома сірки перебувають у стані sp³-гібридації.

Молекула H₂SO₄ характеризується такими параметрами:

довжина зв'язку S—OH	153 пм
довжина зв'язку S—O	146 пм
кут HO—S—OH	103°
кут O—S—O	117°.

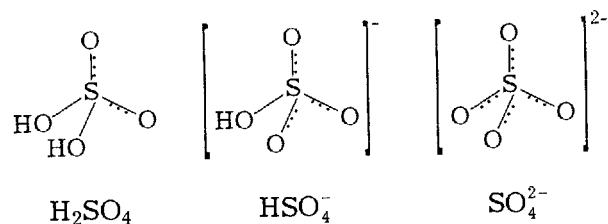
Утворення хімічних зв'язків між атомами у молекулах сірчаної кислоти та її солей можна подати схемами, які виходять зі sp³-гібридизованого стану атома сірки. В молекулі H₂SO₄ дві гібридизовані одноелектронні орбіталі атома сірки перекриваються з одноелектронними орбіталями атомів кисню двох гідроксильних груп. Два інших атоми кисню приєднуються до центрального атома сірки за донорно-акцепторним механізмом (показано стрілками).



Внаслідок утворення зв'язків (узагальнення валентних електронів) атоми досягають стійких октетних станів своїх електронних оболонок, властивих благородним газам.

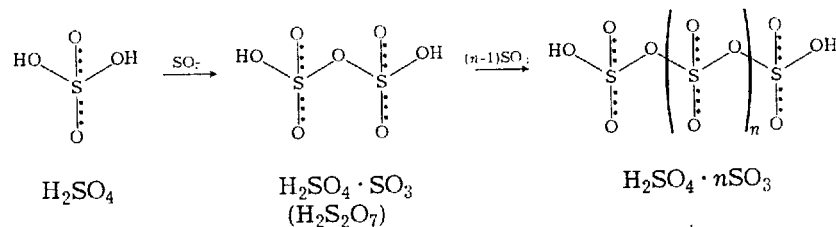
Подібні схеми можна запропонувати також для гідросульфат- та сульфат-іонів, у яких атоми кисню додатково мають один або два електрони, що визначають заряд іона.

Значна міцність зв'язків S-O, а також їх відносно невелика довжина можуть свідчити про наявність у іонів додаткового p-зв'язування за рахунок переміщення неподілених електронних пар атомів кисню на вільні 3d-орбіталі атома сірки. Рівноцінність зв'язків S-O безумовно є наслідком делокалізації p-електронної густини та негативного заряду іона:



У промисловості сірчану кислоту добувають *контактним* та *нітрозним* методами.

Контактний метод. В основу методу покладено реакцію окиснення сірчастого газу киснем до SO_3 за наявності каталізатора на основі оксиду ванадію(V) V_2O_5 . Оксид сірки(VI) вбирають концентрованою сірчаною кислотою. Використання води неефективне, оскільки газоподібний SO_3 у цьому разі реагує спочатку з водяною парою і значна частина H_2SO_4 утворюється у вигляді туману. Розчин SO_3 у H_2SO_4 має технічну назву *олеум*, що підкреслює його високу в'язкість (олеум — від лат. *олия*). Сірчана кислота розчиняє SO_3 у величезних кількостях, тому склад олеуму можна подати загальною формулою $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$. В утвореному розчині (олеумі) містяться *дисірчана* (*піросірчана*) кислота ($n = 1$) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ та інші *полісірчані* кислоти:



В олеумі міститься 20—65% SO_3 . Щоб одержати концентровану H_2SO_4 , олеум змішують із сірчаною кислотою, яка містить певну кількість води. Під дією води зв'язки S-O-S руйнуються і

полісірчані кислоти олеуму перетворюються на сірчану кислоту відповідної концентрації. Сірчана кислота, добута за контактним методом, характеризується високим ступенем чистоти і може мати будь-яку концентрацію, її використовують у хімічних та нафтохімічних виробництвах.

Схему добування сірчаної кислоти контактним методом подано на рис. 6.59.

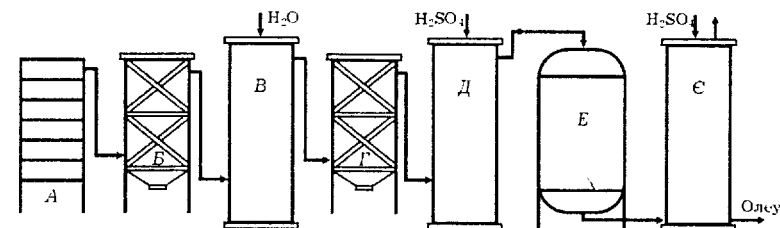


Рис. 6.59. Принципова схема добування сірчаної кислоти контактним методом

Сірчистий газ, який виробляють у печі А, з метою очищення послідовно пропускають крізь сухий електрофільтр Б, зволожувальну башту В та вологий електрофільтр Г. Після цього SO_2 надходить в осушувальну башту Д, в якій осушником є концентрована (96–98%) H_2SO_4 , і далі — в контактний апарат Е з каталізатором окиснювального процесу. Одержаний сірчаний ангідрид SO_3 спрямовують у башту вбирання концентрованою сірчаною кислотою Є. З нижньої частини цієї башти відбирається олеум, а з верхньої — вихлопні газу.

Утворення полісірчаних кислот під час розчинення SO_3 у концентрованій сірчаній кислоті H_2SO_4 можна простежити за діаграмою плавкості H_2SO_4 — SO_3 (рис. 6.60).

Якщо на діаграмі плавкості є кілька максимумів, то це свідчить про існування в системі кількох сполук. Так, на основі діаграми плавкості у системі H_2SO_4 — SO_3 можна зробити висновок, що існують сполуки

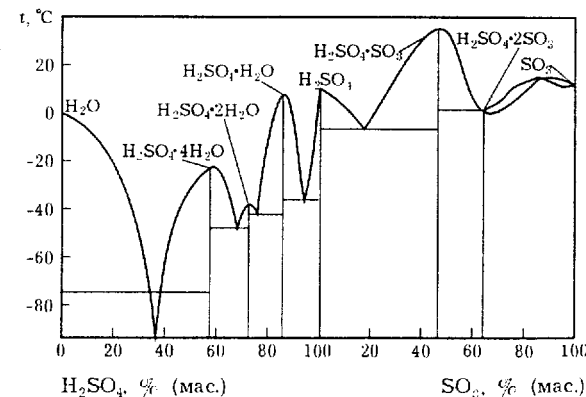


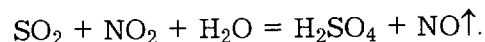
Рис. 6.60. Діаграми стану систем H_2O — H_2SO_4 (зліва) та H_2SO_4 — H_2O (справа)

складу: H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$ ($\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$).

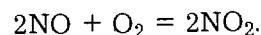
Під час розчинення сірчаної кислоти у воді утворюються гідрати і виділяється велика кількість теплоти. У системі H_2SO_4 - H_2O існують сполуки: H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (див. рис. 6.60). Утворення перших двох гідратів зумовлене донорно-акцепторною взаємодією іона H^+ сірчаної кислоти з молекулами води. Ці сполуки можна розглядати як солі гідроксонію $\text{H}_3\text{O}^+\text{HSO}_4^-$ та $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{SO}_4^{2-}$. Ще дві молекули води у сполуці $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з'єднані водневими зв'язками.

Найстійкішим із гідратів сірчаної кислоти є $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тому змішувати концентровану сірчану кислоту з водою необхідно дуже обережно. Для запобігання розбризкуванню рідини внаслідок виділення великої кількості теплоти сірчану кислоту (як важку) вливають у воду, а не навпаки. Утворення міцних гідратів зумовлює водовідбирні властивості сірчаної кислоти. За рахунок цього, наприклад, вуглеводи обуглюються під дією концентрованої сірчаної кислоти. Вона сильно вбирає водяну пару, тому її часто використовують для осушення газів.

Нітрозний метод. Цей метод добування сірчаної кислоти був вперше застосований ще у середині XVIII ст. До розробки сучасного контактного методу він був основним промисловим способом виробництва сірчаної кислоти. Його зміст полягає в окисненні сірчастого газу SO_2 оксидом азоту NO_2 за наявності води:



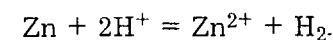
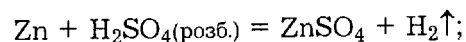
Оксид азоту(II) NO , який утворюється, знову легко окиснюється до вихідного NO_2 і повертається у реакцію:



Процес реалізується у спеціальних баштах (тому раніше цей метод називали *баштовим*), в результаті одержують приблизно 76 %-й розчин H_2SO_4 . Ця кислота не така чиста, як отримана контактним методом, оскільки містить домішки. Найчастіше її використовують для виготовлення добрив.

Сірчана кислота є сильним окисником. Вона взаємодіє з металами залежно від концентрації кислоти та активності металу.

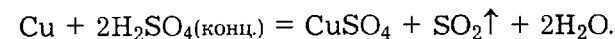
Під дією на метали розбавленого розчину H_2SO_4 окисником є протони H^+ , тому така кислота окиснює (розчиняє) тільки ті метали, які розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до водню, тобто метали, які в умовах реакції мають від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, наприклад:



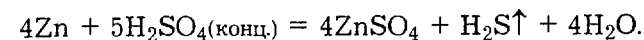
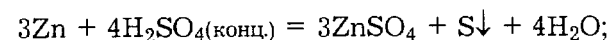
Продуктом відновлення розбавленого розчину сірчаної кислоти є водень H_2 .

На відміну від розбавленого розчину окиснювальна здатність концентрованої H_2SO_4 зумовлена наявністю атомів сірки (VI), які здатні приєднувати електрони. Концентрована сірчана кислота, особливо під час нагрівання, може окиснювати також малоактивні метали, які за умов реакції мають додатні значення стандартних електродних потенціалів, наприклад Cu , Ag , Hg , але не благородні метали (Au , Pt тощо).

Продукти відновлення концентрованої H_2SO_4 можуть бути різними залежно від активності металу та умов проведення процесу. В разі взаємодії з малоактивними металами (Cu , Ag , Hg) концентрована H_2SO_4 відновлюється до SO_2 :

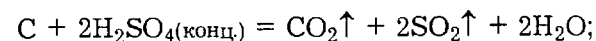
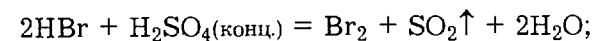


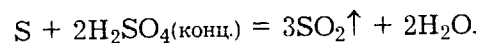
Більш активні метали відновлюють концентровану H_2SO_4 до елементарної сірки або навіть до H_2S , причому найчастіше утворюється суміш продуктів відновлення сірчаної кислоти. Наприклад, під час взаємодії цинку з концентрованою H_2SO_4 відбуваються переважно дві реакції (утворення SO_2 є побічним процесом):



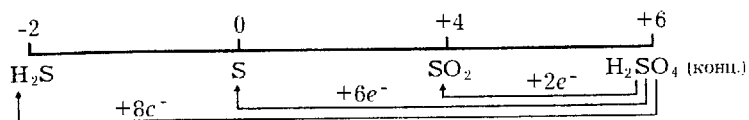
У разі контакту з концентрованою H_2SO_4 на поверхні багатьох металів утворюються захисні оксидні або сольові плівки, які сильно гальмують подальший перебіг процесу окиснення. Таке явище називають *пасивацією*. Саме внаслідок пасивації значна частина металів (особливо d-елементів) практично не розчиняється у концентрованій H_2SO_4 , хоча під час нагрівання швидкість цих реакцій розчинення зазвичай зростає.

Концентрована сірчана кислота, особливо за підвищеної температури, здатна окиснювати також інші прості і складні речовини, що свідчить про її високу окиснювальну здатність:



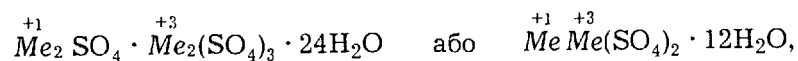


Послідовне відновлення концентрованої сірчаної кислоти і основні форми продуктів реакції можна подати такою загальною схемою:



Солі сірчаної кислоти дуже численні. Їх добувають взаємодією сірчаної кислоти з металами, оксидами, гідроксидами, солями тощо. Більшість сульфатів добре розчиняється у воді. До важкорозчинних належать $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$.

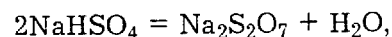
Важливу групу солей сірчаної кислоти становлять подвійні солі. Типовим прикладом таких сполук є *галуни*. Галуни одержують у разі сумісної кристалізації двох простих солей. Загальна формула галунів така:



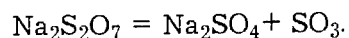
де $Me^{+1} - K^+, Pb^+, Cs^+, NH_4^+$; $Me^{+3} - Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$.

Подвійні солі — це особливий тип комплексних сполук, які існують лише у кристалічному стані. У водних розчинах вони повністю розкладаються на гідратовані іони.

Гідросульфати у твердому стані одержані лише для найактивніших металів ($NaHSO_4$, $KHSO_4$ тощо). Внаслідок нагрівання цих сполук утворюються *дисульфати* (*піросульфати*):



а в разі сильнішого нагрівання відбувається реакція



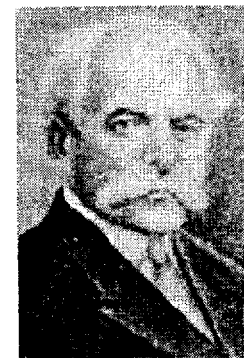
Під дією води дисульфати знову перетворюються на гідросульфати. Це свідчить про те, що іони дисульфату $S_2O_7^{2-}$ у розчині не існують.

Дисульфати — солі *дисірчаної* (*піросірчаної*) кислоти $H_2S_2O_7$. Формально можна уявити, що дисірчана кислота утворюється з двох молекул сірчаної кислоти внаслідок відщеплення від них

однієї молекули води, проте таким способом неможливо одержати дисірчану кислоту.

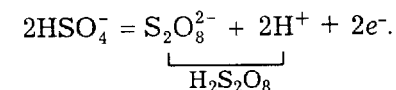
Пероксокислоти. Пероксокислоти є похідними пероксиду водню. Відомі *пероксодисірчана* (*надсірчана*) кислота $H_2S_2O_8$ та *пероксомоносірчана* кислота (*кислота Каро*) H_2SO_5 .

Генріх Каро (1834–1910) — німецький хімік-органік. Основні наукові праці присвячені хімії синтетичних барвників. Синтезував (1863) індулін, спільно з Т. Греббе відкрив (1870) акридин, одержав (1873) еозин бромованням флуоресцину. Спільно з А. Байером синтезував (1877) індол з етиланіліну. Синтезував низку азобарвників та організував їх виробництво. Відкрив пероксомоносірчану кислоту (*кислота Каро*, 1898).

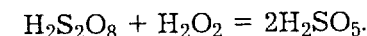


Генріх Каро

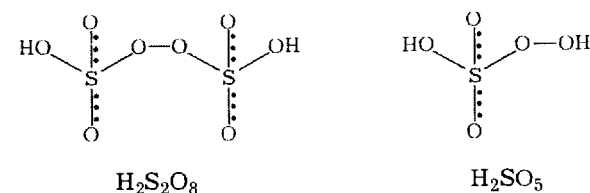
Пероксодисірчану кислоту добувають електролізом водного 50 %-го розчину H_2SO_4 . Анодний процес окиснення проводять за контрольованої високої густини струму, що забезпечує переважний перебіг основної реакції



Під дією концентрованого пероксиду водню H_2O_2 на цю кислоту утворюється пероксомоносірчана кислота:



Пероксокислоти розглядають як похідні пероксиду водню, оскільки у структурі їхніх молекул наявна пероксидна група $-O-O-$:

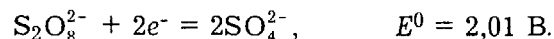


Пероксодисірчана $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ та пероксомоносірчана H_2SO_5 кислоти — кристалічні речовини з температурами плавлення відповідно 65 і 47 °С. Обидві вони гігроскопічні, тому, як і сірчана кислота, дуже активно реагують з водою, цукром та папером.

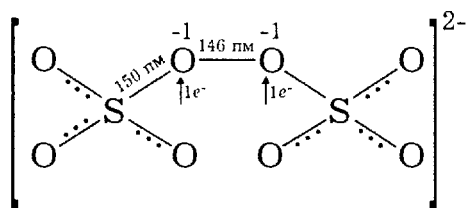
Пероксодисірчана кислота — двохосновна й аналогічно сірчаній кислоті є сильною. Кислота Каро подібно до сірчаної кислоти значною мірою дисоціює за групою О-Н і подібно до пероксиду водню — дуже слабко за групою ОО-Н (для цього атома водню $K = 4 \cdot 10^{-10}$), тому пероксомоносірчану кислоту вважають одноосновною.

Пероксосірчані кислоти стійкіші, ніж пероксид водню, але під час нагрівання також розкладаються з виділенням кисню. Пероксосульфати добре зберігаються в сухому стані за кімнатної температури. Солі пероксомоносірчаної кислоти в чистому стані невідомі.

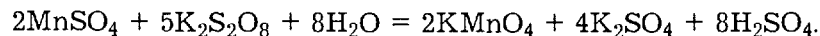
Пероксокислоти та їхні солі є сильними окисниками внаслідок наявності пероксидного угруповання. Про це свідчить високе значення електродного потенціалу:



Слід зазначити, що пероксомоносірчана кислота — сильніший окисник, оскільки залишок пероксиду водню в ній є менш заміщеним.

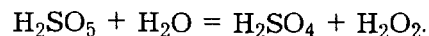
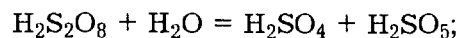
Аніон $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Пероксомоносірчана кислота швидко окиснює йодоводневу кислоту і перетворює анілін на нітробензол. Пероксодисірчана кислота не вступає в такі реакції, але здатна окиснювати солі марганцу(II) та хрому(III) до сполук з вищими ступенями окиснення цих елементів:

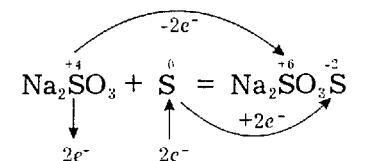


Проте жодна з цих кислот не відновлює перманганат калію, чим вони відрізняються від пероксиду водню.

У разі нагрівання з водою $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і H_2SO_5 гідролізують до сірчаної кислоти і пероксиду водню:

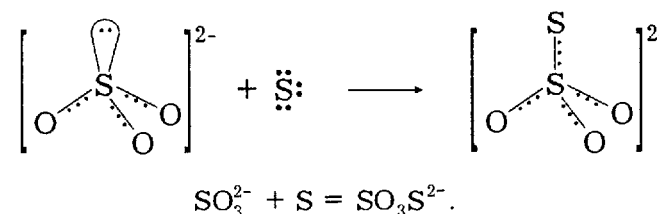


Тіосірчана кислота та її солі. Внаслідок кип'ятіння водних розчинів сульфітів з порошком сірки утворюються відповідні *тіосульфати*:

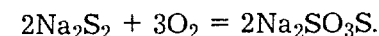


Ця реакція подібна до наведеної вище реакції окиснення сульфітів киснем.

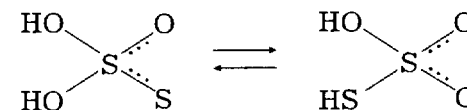
Легкість перебігу таких реакцій зумовлена високою електронодонорною здатністю сульфат-іона, який має активну пару електронів на sp^3 -гібридизованій орбіталі атома сірки, тому іон SO_3^{2-} здатний перетворюватись на тетраедричний іон SO_4^{2-} або SO_3S^{2-} внаслідок приєднання до атома сірки відповідно атома кисню або атома сірки. У разі утворення зв'язку останні переходять у збуджений стан і вивільняють одну np -орбіталь для донорно-акцепторної взаємодії:



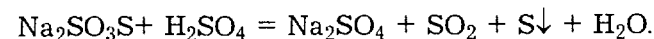
У промисловості тіосульфат натрію добувають окисненням полісульфідів киснем повітря:



Тіосульфати — солі *тіосірчаної* кислоти, яким можуть відповідати дві таутомерні структури:

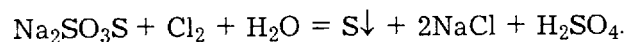
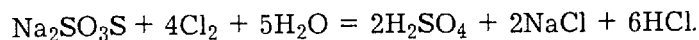


За силою вона наближається до сірчаної кислоти ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$), за звичайних умов нестійка і розкладається на H_2O , SO_2 та S , тому в разі підкислення тіосульфатів відбувається реакція

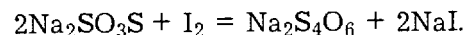


Наявність атома сірки зі ступенем окиснення -2 визначає відновні властивості тиосульфатів. Продукти їхнього окиснення подібні до тих, що утворюються під час окиснення H_2S і Na_2S , оскільки відновні властивості останніх також зумовлені наявністю атома сірки зі ступенем окиснення -2 .

Сильні окисники здатні окиснювати тиосульфати до елементарної сірки та сполук сірки(VI). Так відбувається реакція окиснення тиосульфату натрію хлором, внаслідок якої утворюються сірка та сірчана кислота:



Під дією окисників середньої сили, наприклад броду, утворюється переважно сірка, тобто в основному відбувається остання реакція. У разі використання «м'яких» окисників типу I_2 в реакції утворюються *тетратіонати*:



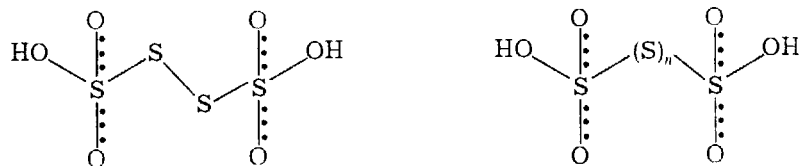
Ця реакція відбувається кількісно, тому її широко застосовують в аналітичній хімії для йодометричного визначення відновників та окисників.

У першому випадку відновник спочатку окиснюють надлишком I_2 (додають відому кількість I_2 у водному розчині KI), після чого зайвий I_2 відтитрують стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за наявності індикатора — крохмалю, який дає характерне синє забарвлення з I_2 . Метод прямої йодометрії використовують, наприклад, для визначення таких відновників, як аскорбінова кислота, сульфіді, сульфіти, солі олова(II) та ін.

У другому випадку до розчину окисника додають надлишок KI, а I_2 , який утворюється внаслідок перебігу реакції окиснення KI, кількісно визначають титруванням розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за наявності крохмалю. Таким способом, наприклад, можна визначати MnO_4^- ,

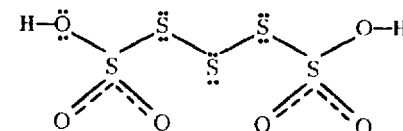
Cr_2O_7^- , Fe^{3+} , H_2O_2 , Br_2 , Cl_2 та ін.

Тетратіонат натрію — сіль *тетратіонової* кислоти, яка належить до ряду *політіонових* кислот:



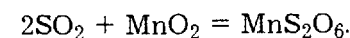
Внаслідок пропускання H_2S крізь розбавлений розчин SO_2 можна одержати *рідину Вакенродера*, яка містить колоїдну сірку та низку політіонових кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$, де n змінюється в межах 3 — 20.

У політіонових кислотах реалізується ланцюг з атомів сірки, сполучених між собою sp^3 -гібридизованими ковалентними зв'язками. Наприклад, *пентатіонова* кислота

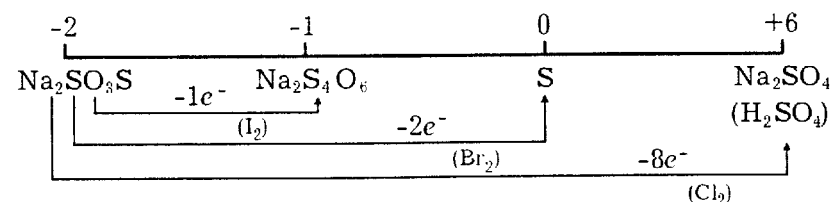


Політіонові кислоти у вільному стані не виділено. Вони належать до сильних кислот. Більш стійкими є їхні солі лужних металів. Кислі політіонати невідомі.

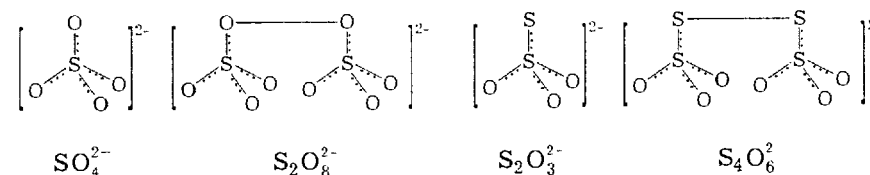
Дитіонова кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ не є політіоновою, оскільки дві пірамідальні $[\text{SO}_3]$ -групи сполучені між собою безпосередньо через атоми сірки. Дитіонат мангану одержують пропусканням SO_2 крізь суспензію MnO_2 :



Перетворення тиосульфатів у окисно-відновних реакціях можна подати такою схемою:



Основні типи та загальна будова сульфат-іонів. Структура різних сульфат-іонів відповідає тетраедричній конфігурації (sp^3 -гібридизація валентних орбіталей атомів сірки):

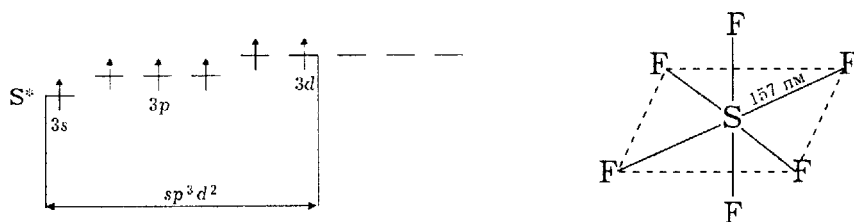


Галогеніди та оксогалогеніди сірки. Сірка безпосередньо реагує з усіма галогенами за винятком йоду. При цьому утворюються сполуки з такими температурами плавлення:

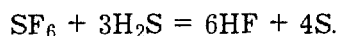
S_2F_2 (-38 °C)	SF_2 (-35 °C)	SF_4 (-40 °C)	SF_6 (-64 °C) (сублімація)
S_2Cl_2 (13,7 °C)	S_2Cl_2 (59 °C) (розклад)	S_2Cl_2 (-30 °C) (розклад)	
S_2Br_2 (54 °C) (за 26,6 Па)			

Від сполук сірки і фтору до сполук сірки і бромів їх стійкість різко знижується. Серед сполук фтору найстійкішим є SF_6 .

Молекула SF_6 має октаедричну будову з атомом сірки у центрі (sp^3d^2 -гібридизація). Це свідчить, що в утворенні хімічних зв'язків у молекулі SF_6 беруть участь збуджені атоми сірки з максимальним числом одноелектронних орбіталей, яке забезпечує її валентність 6:



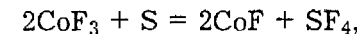
Гексафторид сірки SF_6 — неполярна сполука ($\mu = 0$), характеризується низькою здатністю до міжмолекулярної взаємодії, тому за звичайних умов перебуває у газоподібному стані ($t_{\text{субл}} = -64$ °C, $t_{\text{пл}} = -51$ °C під тиском), погано розчиняється у полярній воді (близько 1 : 200 за об'ємом). Це хімічно інертна сполука, яка не реагує з водою, лугами, кислотами, воднем, киснем, металами. Тільки за підвищеної температури він розкладається натрієм, а за температури 400 °C реагує з H_2S за схемою



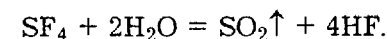
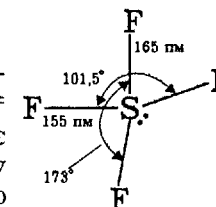
Водночас розрахунки свідчать, що гідролітична реакція SF_6 з водою з утворенням HF та SO_3 повинна була б мати велике від'ємне значення енергії Гіббса ($\Delta G_{298}^0 = -460$ кДж). Ця розбіжність між експериментальними та розрахунковими даними зумовлена координаційною насиченістю атома сірки в сполуці SF_6 , а також дуже сильним просторовим екрануванням центрального атома сірки шістьма атомами фтору. З цього випливає, що низька хімічна активність SF_6

значною мірою зумовлена кінетичними факторами, а не термодинамічною стабільністю речовин.

Тетрафторид сірки SF_4 утворюється під час взаємодії сірки зі фторидом кобальту(III) за температури 130 °C:

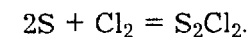


За звичайних умов SF_4 — дуже отруйний (отруйніший за фосген) безбарвний газ ($t_{\text{кип}} = -31$ °C, $t_{\text{пл}} = -121$ °C). Його молекула має структуру викривленого тетраедра. На відміну від інертного SF_6 він легко гідролізує під дією води:

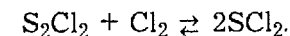


Високу активність SF_4 порівняно зі SF_6 пояснюють тим, що його молекула значно менше екранується атомами фтору, тому молекули-партнери, наприклад вода, можуть легше підійти до координаційно ненасиченого атома сірки. Отже, у цьому разі кінетичні обмеження, які визначали інертність SF_6 , значною мірою знімаються.

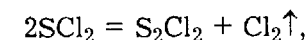
Під час взаємодії сухого хлору з надлишком сірки реакція окиснення відбувається за схемою



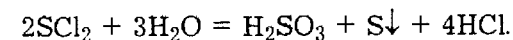
У разі подальшого пропускання хлору за оборотною реакцією утворюється дихлорид сірки:



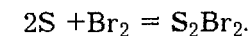
Молекула S_2Cl_2 зігнута, атом сірки перебуває у стані sp^2 -гібридизації. За звичайних умов S_2Cl_2 нестійкий і поступово розкладається:



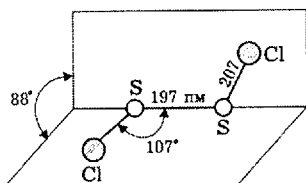
а у водному розчині диспропорціює за схемою



Бром взаємодіє із сіркою під час нагрівання:



Будову молекул галогенідів сірки типу S_2F_2 наведено нижче:

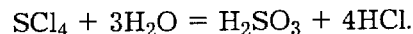


Найважливішою сполукою є хлорид сірки S_2Cl_2 , який використовують як розчинник багатьох речовин. У разі розчинення у ньому сірки утворюються полімерні сполуки S_nCl_2 , молекули яких мають зигзагоподібну будову, де n може сягати 100. Це зумовлює його використання у гумовій промисловості як розчинника сірки під час холодної вулканізації каучуку (для дрібних виробів).

Внаслідок взаємодії S_2Cl_2 з рідким хлором утворюється тетрахлорид сірки SCl_4 ($t_{пл} = -30\text{ }^\circ\text{C}$). Ця сполука може існувати у твердому стані, але вона дуже нестійка і під час плавлення розкладається:

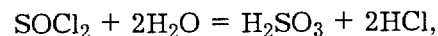


а у воді гідролізує:

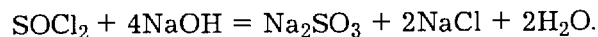


Поряд з галогенідами існують оксогалогеніди сірки типу SO_2F_2 та SO_2Cl_2 . Серед оксогалогенідів першого типу найпоширенішим є оксохлорид сірки(IV), який має назву *хлористий тіоніл*, або *тіонілхлорид*.

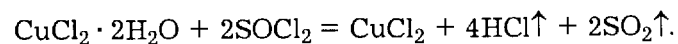
Хлористий тіоніл $SOCl_2$ є хлорангідридом сірчистої кислоти. Він активно реагує з водою за схемою



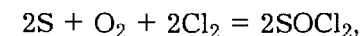
а з лугами утворює дві солі:



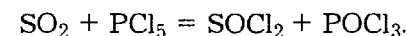
Значна здатність $SOCl_2$ до гідратації визначає можливість його застосування для добування безводних хлоридів металів з їхніх кристалогідратів, наприклад:



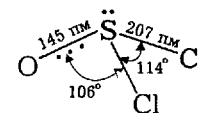
У промисловості хлористий тіоніл добувають із простих речовин за наявності каталізатора (активоване вугілля за температури $200\text{ }^\circ\text{C}$):



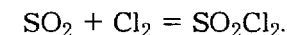
а в лабораторних умовах — за реакцією



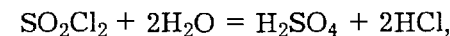
За звичайних умов хлористий тіоніл — безбарвна рідина з різким запахом ($t_{кип} = 75,6\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{пл} = -99,5\text{ }^\circ\text{C}$). Його молекула полярна, має пірамідальну будову та sp^3 -гібридизацію орбіталей атома сірки:



Відомі також галогенангідриди сірчаної кислоти. Найбільше значення серед них має оксохлорид сірки(VI) SO_2Cl_2 — *хлористий сульфурин*, який отримують у великих кількостях хлоруванням SO_2 за наявності активованого вугілля або камфори:

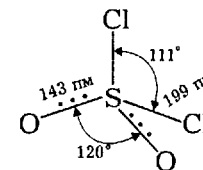


Під час взаємодії з водою він утворює дві кислоти — сірчану та соляну:



тобто є галогенангідридом сірчаної кислоти.

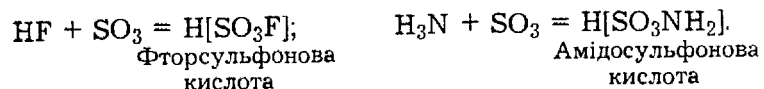
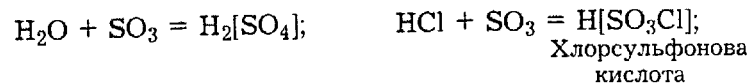
Молекула хлористого сульфурину SO_2Cl_2 полярна, має просторову будову викривленого тетраедра:



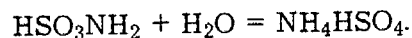
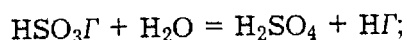
За звичайної температури SO_2Cl_2 — отруйна рідина з різким запахом ($t_{кип} = 69,5\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{пл} = -54\text{ }^\circ\text{C}$).

Похідні сірки(VI), молекули яких мають тетраедричну структуру, утворюються також під час взаємодії SO_3 з деякими вод-

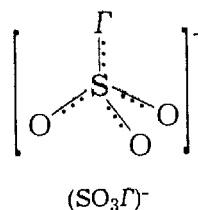
невими сполуками, наприклад газоподібними HF, HCl та NH₃. Реакції відбуваються подібно до того, як і з водою:



Три останні кислоти повністю гідролізують за наявності води до відповідних вихідних речовин:



Вони також мають тетраедричну будову молекул:



Застосування

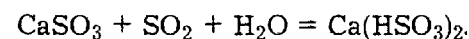
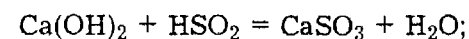
Близько 50 % сірки використовують для виробництва сірчаної кислоти, 10-15 % — для боротьби з хворобами рослин, в основному винограду та бавовнику. Її застосовують як вулканізуючий агент у гумовій промисловості, як компонент вибухових речовин, чорного пороху, мазей для лікування шкірних хвороб, для виготовлення різних хімічних сполук, наприклад CS₂, сірників тощо.

Сірководень використовують у виробництві сірки (метод Клауса), сульфідів, сіркоорганічних сполук, в аналітичній хімії для осадження катіонів металів у вигляді сульфідів, для приготування лікувальних сірководневих ванн. Численні природні сульфідні руди є вихідною сировиною для добування металів (Cu, Hg, Cd, Zn, Ag, Bi, Pb та ін.).

Полісульфіди лужних металів використовують як хімічні засоби боротьби зі шкідниками сільськогосподарських рослин (ін-

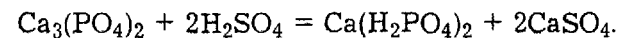
сектофунгіциди), для вороніння сталевих і чавунних виробів з метою надання їм корозійної стійкості тощо.

Основну масу сірчастого газу SO₂ використовують для виробництва сірчаної кислоти. Його застосовують також у паперовій, текстильній і цукровій промисловості для вибілювання різних волоконних матеріалів та сиропів. Оскільки сірчастий газ є токсичним стосовно мікроорганізмів, то його широко використовують для консервування фруктів та ягід, для дезінфекції приміщень тощо. Водний розчин гідросульфиту кальцію Ca(HSO₃)₂ застосовують під час сульфідного варіння целюлози деревини для вилучення з неї у вигляді так званого сульфитного щолоку багатьох цінних органічних речовин та одержання чистої целюлози. Біохімічною переробкою сульфитного щолоку добувають білково-вітамінні концентрати та органічні речовини, переважно етанол, багатоатомні спирти, карбонові кислоти та ін. Гідросульфит кальцію існує лише у водному розчині, його отримують пропусканням надлишку SO₂ крізь суспензію Ca(OH)₂ або CaCO₃:



Дисульфит калію K₂S₂O₅ (під назвою метадисульфит калію) входить до складу кислих фіксажів у фотографії.

Сірчана кислота — найважливіший продукт хімічної промисловості. Близько 90 зі 150 найголовніших хімічних виробництв застосовують H₂SO₄. У великих масштабах її використовують для виробництва мінеральних добрив, наприклад *суперфосфату* — фосфорного добрива, яке добувають з природних фосфатів за реакцією



За допомогою H₂SO₄ очищають нафтопродукти від сірчистих сполук, які сульфуються легше за основні вуглеводні. За її участю розроблені численні процеси неорганічного (добування солей, кислот, вибухових речовин тощо) та органічного синтезу (виготовлення фарб, лікарських препаратів, поверхнево-активних речовин тощо). Оскільки H₂SO₄ є сильною і нелеткою кислотою, то її часто використовують для добування інших кислот з їхніх солей, особливо там, де для виділення продуктів необхідне нагрівання (HCl, HF, HNO₃ тощо). Сірчану кислоту застосовують для кислотного травлення металів та металовиробів з метою

очищення їхньої поверхні від іржі та окалини перед подальшим нанесенням гальванічних, лакофарбових та інших покриттів. Її широко використовують у багатьох процесах гідрометалургії, наприклад під час видобутку міді, цинку, нікелю, урану тощо, а також як електроліт у свинцевих акумуляторах та інших електрохімічних системах. Щорічне світове виробництво сірчаної кислоти у перерахунку на моногідрат перевищує 130 млн тонн.

Солі пероксосірчаних кислот використовують як сильні окисники та вибілювальні засоби, а також як ініціатори полімеризації.

Тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (торгова назва *гіпосульфит*) використовують у фотографії як фіксаж для видалення з фоточутливого шару плівок AgBr , що не прореагував. Тіосульфат натрію відновлює рештки хлору після хлорного вибілювання тканин.

Хлористий тіоніл SOCl_2 та хлористий сульфурил SO_2Cl_2 застосовують як хлорувальні агенти у виробництвах каучуку, барвників тощо.

§ 15. Селен, телур, полоній

Загальна характеристика

До р-елементів підгрупи селену належать селен Se, телур Te і полоній Po. За електронною будовою валентних підрівнів їхніх атомів вони є аналогами сірки і виявляють у сполуках ступені окиснення від -2 до $+6$. Водночас вони мають особливості, зумовлені положенням цих елементів у періодичній системі. На властивості елементів та їхніх сполук значно впливає поява у IV періоді заповнених $3d^{10}$, а в VI — $4f^{14}$ -підрівнів. Ефекти d -та f -стиснення порушують монотонність характеру зміни властивостей р-елементів VI групи у разі переходу від типових елементів O та S до елементів підгрупи селену.

Деякі характеристики елементів підгрупи селену наведено в табл. 6.14.

Таблиця 6.14. Характеристики елементів підгрупи селену

Показник	Se	Te	Po
Порядковий номер	34	52	84
Відносна атомна маса	78,96	127,60	[210]
Атомний радіус (металічний), пм	160	170	170
Вміст у земній корі, % (мас.)	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$

Поширення в природі

Селен і телур належать до розсіяних елементів, а полоній — до рідкісних.

Основні природні запаси селену та телуру пов'язані із сульфідними родовищами міді, цинку, свинцю, заліза. У вигляді селенідів та телуридів вони входять як домішки до таких сульфідних мінералів, як PbS , FeS_2 , Cu_2S , ZnS тощо. Крім цього селен і телур супроводжують самородну сірку.

Власні мінерали селену та телуру трапляються рідко. Переважно до них належать селеніди та телуриди таких металів, як мідь, свинець, бісмут та деякі інші: *берцеліаніт* Cu_2Se , *науманіт* Ag_2Se , *клаустаніт* PbSe , *алтаїт* PbTe , *телуробісмутит* Bi_2Te_3 , *тетрадиміт* $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. Крім цього, для селену відомі природні селеніти (наприклад *халькоменіт* $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) та селенати (наприклад *керстеніт* $\text{PbSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Історична довідка

Селен був відкритий у 1817 р. великим шведським хіміком Й. Я. Берцеліусом під час дослідження відкладень, які утворювалися у свинцевих камерах у разі добування сірчаної кислоти нітрозним методом. Для того щоб підкреслити його подібність до відкритого раніше телуру, Й. Я. Берцеліус назвав елемент *селеном* (від грец. *σέληνη* — місяць та лат. *tellus*, від якого утворена назва телур — земля).

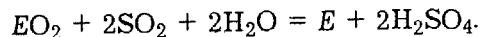
Самородний телур був відомий давно, і ще в XVIII ст. дістав назву «пародоксальне золото» за свій металоподібний вигляд. У 1782 р. угорський гірський інженер Ф. Й. Мюллер фон Рейхенштейн (1740–1825), якому приписують відкриття елемента, описав його як окремий металічний елемент. Упродовж першої чверті XIX ст. телур відносили до металів, і лише в 1832 р. Й. Я. Берцеліус звернув увагу на аналогію між телуром та неметалами селеном і сіркою.

Полоній — радіоактивний елемент. Його існування у 1870 р. було передбачене Д. І. Менделєєвим, а відкритий він був у 1898 р. М. Склодовською-Кюрі та П. Кюрі під час дослідження радіоактивності *уранової смолки* (уранової руди). Вони встановили, що природна руда набагато радіоактивніша за очищений препарат урану (оксид урану). При фракційному розділенні уранової руди був виділений новий дуже радіоактивний елемент, який М. Склодовська-Кюрі назвала полонієм на честь своєї батьківщини — Польщі.

Прості речовини

Добування. Оскільки селен і телур у вигляді селенідів та телуридів металів трапляються як домішки в сульфідних покладах міді, заліза, свинцю та інших, їх вилучають із відходів переробки цих мінералів. Насамперед це стосується відходів виробництва сірчаної кислоти та анодних відходів (шламів), які утворюються під час електролітичного очищення кольорових металів, насамперед міді.

У виробництві сірчаної кислоти в разі окиснювального випалювання піриту разом з цільовим продуктом (сірчистий газ SO_2) утворюються також оксиди селену SeO_2 та телуру TeO_2 . У газовій суміші SeO_2 та TeO_2 відновлюються сірчистим газом до елементарних селену і телуру, які відкладаються у вигляді камерного пилу і нагромаджуються у пилоловниках. Для вилучення цих елементів пил окиснюють сильними окисниками до оксидів SeO_2 і TeO_2 , останні відновлюють сірчистим газом у концентрованій соляній кислоті до простих речовин:



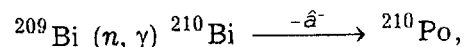
Спочатку виділяється селен, а згодом після сильного розбавлення розчину — деяка кількість телуру (вміст телуридів у сульфідних рудах значно менший, ніж селенідів).

У значних кількостях селен і телур добувають з анодних шламів під час електролітичного очищення металургійної міді. Зміст методу полягає в тому, що селеніди та телуриди, які є супутниками природних сульфідних сполук міді, у разі переробки мідних руд переходять у технічну мідь як домішки. Для очищення технічної міді її використовують як розчинний анод, при цьому на катоді виділяється чиста (99,9 % Cu) мідь, а селен і телур у вигляді анодного шламу нагромаджуються на дні електролізера, який переробляють за описаною вище технологією.

Поширена також технологія, за якою телур у вигляді Na_2TeO_3 видаляють з анодних шламів обробкою їх розчином NaOH , після чого електролізом добувають телур.

Глибоке очищення селену і телуру здійснюють за допомогою дистиляції, телур високого ступеня чистоти одержують методом зонного плавлення.

Полоній ^{210}Po у кількості кілька кілограмів добувають в атомних реакторах під час бомбардування бісмуту ^{209}Bi нейтронами за реакцією



а також з відходів переробки уранових руд.

Фізичні властивості. Велика подібність селену і сірки виявляється у його здатності утворювати різні алотропні модифікації. Найстійкішою є гексагональна кристалічна модифікація (сірий селен), молекули якого складаються із зигзагоподібних полімерних ланцюгів Se_∞ , в яких кожний атом сполучений з двома сусідніми атомами зв'язками завдовжки 232 пм. Ланцюги Se_∞ утворюють спіралі, розміщені паралельно одна одній (рис. 6.61). Між атомами сусідніх ланцюгів діють слабкі сили дисперсійної взаємодії. Це визначає відносно низькі

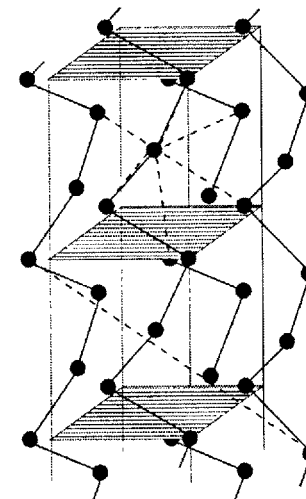


Рис. 6.61. Структура гексагональних модифікацій селену і телуру

температури плавлення та кипіння селену. У парі селену встановлюється рівновага: $\text{Se}_8 \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Se}_6 \rightleftharpoons \text{Se}_4 \rightleftharpoons \text{Se}_2 \rightleftharpoons \text{Se}$ (подібно до сірки), але завдяки меншій міцності зв'язків у Se_n вона зміщена вправо. Гексагональний сірий селен — напівпровідник, його електрична провідність різко зростає під час освітлення (приблизно в 10^3 разів).

У разі швидкого охолодження розплавленого селену (наприклад, під час виливання його у воду) утворюється склоподібна модифікація селену червоно-коричневого кольору. Вона складається з неупорядковано розміщених молекул Se_∞ різної довжини.

У разі контакту з деякими органічними розчинниками, наприклад CS_2 , склоподібний селен повільно (швидше на світлі) перетворюється на червоний кристалічний селен, який складається з циклічних молекул Se_8 , (подібно до сірки), і також є діелектриком. Червоний кристалічний селен дещо розчиняється у сірковуглеці (близько 0,05 % за звичайних умов і 0,1 % за температури 46 °C). Упарюванням такого розчину за температури, нижчої від 72 °C, отримують моноклінний α -селен (густина 4,5 г/см³), а за вищої температури — кубічний β -селен (густина 4,4 г/см³). Довжина зв'язків у циклічних молекулах Se_8 , з яких побудовані кристали α -Se та β -Se, становить 234 пм, валентний кут — 106°. Це означає, що подібно до сірки у S_8 валентні орбіталі атомів селену в Se_8 перебувають у стані sp^3 -гібридизації.

Із розчинів власних сполук, наприклад під час добування селену дією SO_2 на SeO_2 , виділяється *аморфний червоний селен*.

За температури 100–150 °С усі названі форми селену переходять у найстійкішу гексагональну модифікацію.

У природі трапляються шість стабільних ізотопів селену.

Твердий телур має дві модифікації — порошкоподібну темно-коричневу (*аморфний телур*) та сріблясто-білу (*гексагональний телур*). Обидві модифікації утворені зигзагоподібними полімерними молекулами Te_∞ довжина зв'язків Te—Te становить 286 пм. З розчинів телур осаджується у вигляді аморфного коричневого порошку. Гексагональна модифікація телуру — металоподібна речовина, яка за зовнішнім виглядом нагадує олово, однак вона крихка, легко розтирається у порошок, є напівпровідником. Структура кристалів аналогічна гексагональному селену (див. рис. 6.61). Ця модифікація стійкіша за аморфну, тому остання легко, особливо швидко під час нагрівання, переходить у гексагональну модифікацію. Золотисто-жовта пара телуру складається переважно з молекул Te_2 . У природних речовинах існує вісім стабільних ізотопів телуру.

Полоній — м'який метал сріблясто-білого кольору, за фізичними властивостями він більш подібний до талію, бісмуту і свинцю, ніж до телуру. Стабільних ізотопів полоній не має. Його радіоактивні ізотопи входять до складу природних радіоактивних руд. Найстійкішим ізотопом є ^{210}Po (період його напіврозпаду становить 138,3 доби).

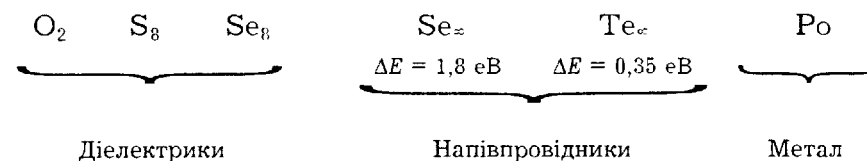
Деякі характеристики селену, телуру і полонію наведено в табл. 6.15.

Таблиця 6.15. Характеристики елементів підгрупи селену

Показник	Se	Te	Po
Густина, г/см ³	4,81	6,24	9,50
Температура плавлення, °С	221	450	254
Температура кипіння, °С	685,3	990	962
Ентальпія плавлення $\Delta H_{\text{пл}}$, кДж/моль	6,7	17,5	—
Ентальпія випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$, кДж/моль	30	51,0	—
Ширина забороненої зони, еВ	1,80	0,35	< 0,1
E^0 , В ($E + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2E_{\text{aq}}$)	–0,40	–0,74	~ –1,0

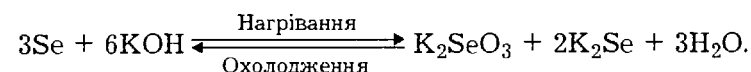
У ряду Se—Te—Po в міру зростання розмірів атомів закономірно послаблюється окиснювальна і посилюється відновна здатність відповідних простих речовин, про що свідчить зменшення в цій послідовності стандартних електродних потенціалів.

Як уже зазначалося, в ряду Se—Te—Po закономірно посилюються металічні властивості елементів, що позначається на формах існування простих речовин: виникають та стають все стійкішими полімерні ланцюгові молекулярні модифікації простих речовин, відбувається перехід від діелектриків до напівпровідників, зменшується ширина забороненої зони напівпровідників і, нарешті, полоній утворює металічну кристалічну ґратку:

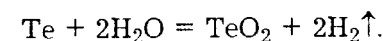


Хімічні властивості. З хімічного погляду селен і телур подібні до сірки. Селен, як і сірка, — типовий неметал. З переходом до телуру внесок металічності зростає, тому, наприклад, галогеніди телуру TeF_2 і TeF_4 вже набувають певного солеподібного характеру.

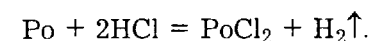
Властиві елементам ступені окиснення (від –2 до +6) свідчать про їх здатність бути окисниками і відновниками. Це виявляється у реакціях диспропорціювання сірки, селену і телуру в гарячих лужних розчинах, наприклад:



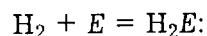
Телур здатний окиснюватися водою (повільно за звичайних умов, швидше під час нагрівання) з виділенням водню:



Подібний процес з аморфним селеном відбувається лише за підвищеної температури (кристалічний селен не взаємодіє з водою навіть за температури 150 °С), а сірка взагалі не реагує з водою з виділенням водню. На відміну від них полоній здатний розчинятися у розбавлених розчинах кислот як звичайний метал, розміщений у ряду електрохімічних потенціалів до водню, з утворенням у цьому відновному середовищі (за рахунок активного водню, що виділяється) солі полонію(II):

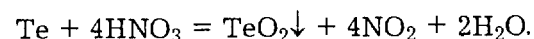
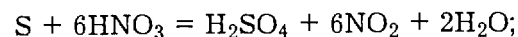


Про послаблення окиснювальної здатності простих речовин у ряду O—S—Se—Te свідчить характер зміни енергії Гіббса в однотипних реакціях, наприклад у разі взаємодії



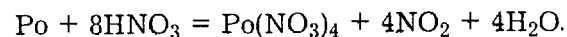
Сполука	$\text{H}_2\text{O}(\text{r.})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{r.})$	$\text{H}_2\text{Se}(\text{r.})$	$\text{H}_2\text{Te}(\text{r.})$
$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	-229	-34	20	85

Подібно до інших неметалів селен і телур, як і сірка, окиснюються концентрованою азотною кислотою з утворенням сполук з характерними для цих елементів ступенями окиснення:



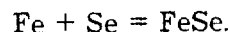
Телур не утворює телуристої кислоти H_2TeO_3 , а утворює осад TeO_2 , оскільки цей оксид є важкорозчинним.

Полоній як метал за аналогічних умов утворює сіль:



Під час нагрівання селен, телур і полоній досить легко окиснюються киснем та галогенами з утворенням відповідних сполук зі ступенем окиснення +4.

Селен і телур можуть також бути окисниками, зокрема у реакціях з металами, наприклад:

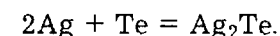
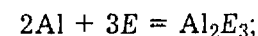
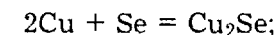
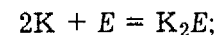


Класифікація основних типів неорганічних сполук елементів підгрупи селену за ступенями їх окиснення подана наведеною нижче схемою:

+6	SeO ₃ , H ₂ SeO ₄ , SeF ₆ , Na ₂ SeO ₄ , TeO ₃ , TeF ₆ , H ₆ TeO ₆
+4	SeO ₂ , H ₂ SeO ₃ , SeOCl ₂ , Na ₂ SeO ₃ , TeO ₂ , TeF ₄ , Na ₂ TeO ₃
+2	TeCl ₂
0	Se ₈ , Se _∞ , Te _∞
-2	H ₂ Se, Na ₂ Se, H ₂ Te, Na ₂ Te.

Сполуки

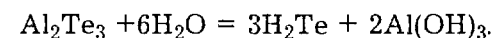
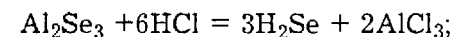
Сполуки з металами та неметалами. Під час нагрівання селен і телур реагують з металами з утворенням селенідів та телуридів. Зазвичай їх добувають синтезом з простих речовин у вакуумі або в інертному середовищі, наприклад:



Найактивніші метали утворюють солеподібні селеніди та телуриди нормальної стехіометрії, які легко розчиняються у воді.

Під час взаємодії селену і телуру з перехідними металами утворюється низка селенідів і телуридів типу MeE , Me_2E_3 , Me_3E_4 , MeE_2 тощо, багато з яких мають змінний склад. За малого вмісту селену і телуру сполуки мають переважно неметалічний характер, за підвищеного — напівпровідниковий.

Сполуки з воднем. За аналогією з сірководнем відомі селеноводень H_2Se та телуроводень H_2Te . Їх добувають із селенідів і телуридів дією розбавлених розчинів кислот або води. Наприклад, зручним лабораторним способом одержання H_2Se і H_2Te є обробка відповідно селеніду або телуриду алюмінію розбавленим розчином соляної кислоти або водою, наприклад:



У свою чергу селенід або телурид алюмінію добувають підпалюванням у тиглі суміші порошкоподібних вихідних простих речовин.

Крім розкладу селенідів селеноводень можна одержати також пропусканням водню над нагрітим до температури 400 °С селеном.

За звичайних умов селеноводень H_2Se і телуроводень H_2Te — безбарвні отруйні гази з дуже неприємним запахом. За структурою та властивостями вони нагадують сірководень H_2S . Деякі властивості халькогеноводнів наведено у табл. 6.16.

У ряду H_2O — H_2S — H_2Se — H_2Te у міру зростання атомних радіусів елементів енергія зв'язків H—E та стійкість молекул H_2E зменшуються, тому на відміну від води і сірководню селеноводень і телуроводень — ендотермічні сполуки ($\Delta H_{f,298}^0 > 0$). Під час нагрівання вони легко розкладаються. Так, термічний розклад H_2Se з помітною швидкістю відбувається за температур понад 300 °С, а H_2Te поступово розкладається вже за звичайних

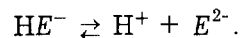
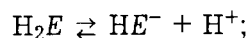
умов. Сполука полонію з воднем H_2Po настільки нестійка, що її існування було доведено тільки за радіоактивністю газу, який виділявся під час обробляння соляною кислотою магнію, на поверхню якого перед цим був осаджений полоній. Водночас полоніди, наприклад Na_2Po , відомі.

Таблиця 6.16. Властивості халькогеноводнів

Властивість	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Температура плавлення, °C	0	-85,6	-65,7	-51
Температура кипіння, °C	100	-60,4	-41,4	-2
Довжина зв'язку E—H, пм	96	133	146	169
Енергія зв'язку E—H, кДж/моль	463	347	276	238
Ентальпія утворення, $\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-285,8	-20,6	33	99,7
Валентний кут H—E—H, град	104,5	92,2	91,0	90
Константа дисоціації K_1 процесу $\text{H}_2\text{E} \rightleftharpoons \text{HE}^- + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

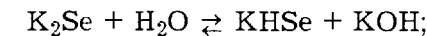
Подібно до сірководню молекули селено- і телуроводню мають зігнуту будову з валентними кутами відповідно 91 і 90°, що свідчить про відсутність гібридизації орбіталей атомів селену і телуру.

Розчинність селено- та телуроводню перевищує розчинність сірководню. Їхні водні розчини є слабкими селеноводневою та телуроводневою кислотами. Сила водневих кислот р-елементів VI групи закономірно зростає в ряду H_2O — H_2S — H_2Se — H_2Te , що зумовлено зменшенням у цій послідовності енергії зв'язків H—E та зростанням ступеня їх поляризованості внаслідок збільшення радіусів атомів та довжин зв'язків. Це, в свою чергу, полегшує дисоціацію сполук під дією полярних молекул води:

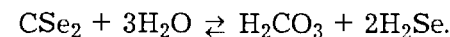


Для селеноводню ($K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$) відомі два ряди солей — середні й кислі, для телуроводню ($K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$) — лише середні. Солі найактивніших одновалентних металів безбарвні й легко розчинні у воді. Деякі з них виділено також у формі кристалогідратів, наприклад $\text{Na}_2\text{Te} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Під дією кисню повітря їх розчини швидко забарвлюються в червоний колір внаслідок утворення поліселенідів та політелуридів металів, аналогічних полісульфідам. Відомі, наприклад, Na_2Se_6 та Na_2Te_6 . На відміну від цих сполук водневі сполуки селену і телуру типу сульфанив не одержано.

За хімічними властивостями селеніди і телуриди подібні до сульфідів. Розчинні похідні лужних металів (K_2Se , K_2Te тощо) мають іонний зв'язок та основний характер, похідні неметалів з ковалентним зв'язком (CSe_2 , CTe_2) — кислотний. Це визначає особливості перебігу їх гідролізу:



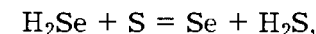
Оснóвний



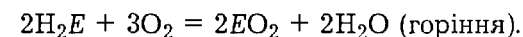
Кислотний

Водночас внаслідок великих розмірів та відносно низької електронегативності цих елементів реакції між селенідами різної хімічної природи, а тим більше між телуридами, що супроводжуються утворенням аналогів тиосолей, не характерні.

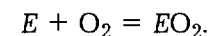
У ряду H_2S — H_2Se — H_2Te відновна активність сполук закономірно зростає. Окиснення селено- та телуроводню у водних розчинах найчастіше завершується виділенням вільних селену та телуру. На прикладі водневих сполук р-елементів VI групи експериментально підтверджується посилення окиснювальної здатності від полонію до кисню та відновної — у ряду H_2S — H_2Se — H_2Te . Так, сірка здатна окиснювати селеноводень і телуроводень, наприклад:



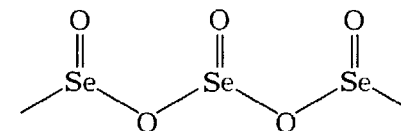
а кисень окиснює водневі сполуки та їхні похідні всіх інших елементів підгрупи:



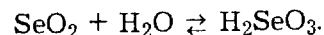
Сполуки селену(IV), телуру(IV), полонію(IV). Оксиди селену, телуру і полонію типу EO_2 добувають взаємодією простих речовин. Під час горіння елементів у повітрі або в атмосфері кисню реакції відбуваються за загальною схемою



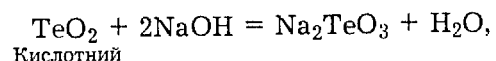
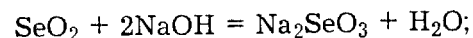
а відміну від SO_2 , оксиди елементів підгрупи селену за звичайних умов є полімерними твердими речовинами: SeO_2 ($t_{\text{субл}} = 315$ °C), TeO_2 ($t_{\text{пл}} = 733$ °C), PoO_2 ($t_{\text{субл}} = 885$ °C). Наприклад, молекула SeO_2 має ланцюгову будову:



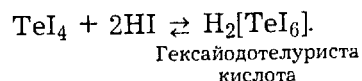
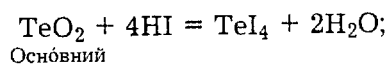
У ряду SeO_2 — TeO_2 — PoO_2 простежується послаблення кислотних і посилення основних властивостей, що зумовлено зростанням у цій послідовності металічних властивостей елементів та ступеня іонності зв'язків E—O. Так, SeO_2 подібно до SO_2 є кислотним оксидом, він легко розчиняється у воді з утворенням селенистої кислоти H_2SeO_3 , яка є аналогом сірчистої кислоти:



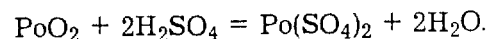
Оксид TeO_2 вже виявляє амфотерні властивості. Він не розчиняється у воді, але, як і SeO_2 , розчиняється у розчинах лугів з утворенням безбарвних телуридів:



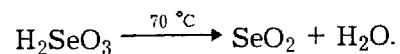
у розчинах сильних кислот — з утворенням солей:



На відміну від SeO_2 і TeO_2 оксид полонію PoO_2 — оснóвний оксид. З розчинами лугів він не реагує (реакція може відбуватися лише з твердими лугами під час сплавлення), а з кислотами — утворює солі, наприклад:



Під дією сильних кислот на селеніти та телурити утворюються селениста H_2SeO_3 та телуриста H_2TeO_3 кислоти, які виділені у вільному стані. Селениста кислота H_2SeO_3 — гігроскопічна тверда речовина білого кольору, яка легко втрачає воду:

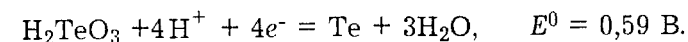
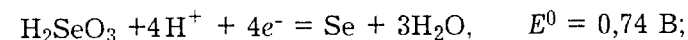
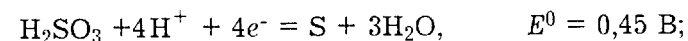


Телуриста кислота H_2TeO_3 здатна утворювати полімери, її молекула має змінний склад, який у загальному вигляді зображують формулою $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Отже, кислота H_2TeO_3 існує тільки в розбавлених розчинах, оскільки з концентрованих її розчинів

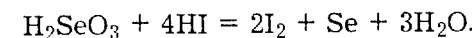
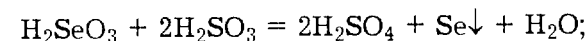
випадає в осад малорозчинний $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Селенисту та телуристу кислоти зручно добувати окисненням селену і телуру концентрованою азотною кислотою.

У ряду H_2TeO_3 — H_2SeO_3 — H_2SO_3 сила кислот зростає, перші константи дисоціації K_1 становлять відповідно $3 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$. Це можна пояснити, якщо врахувати зростання в цьому ряду електронегативності кислотоутворювача, що зумовлює посилення зміщення електронів у кислотних гідроксильних групах до атома кисню та підвищення його полярності. Внаслідок сильнішої поляризації зв'язків H—O полегшується дисоціація кислот з відщепленням протона під впливом полярних молекул води.

У сполуках селену(IV) та телуру(IV) елементи мають проміжний ступінь окиснення +4, тому ці речовини в окисно-відновних реакціях здатні бути як відновниками, так і окисниками. Однак на відміну від похідних сірки(IV) для сполук селену(IV) і телуру(IV) окиснювальні властивості більш характерні, ніж відновні. Про це свідчить порівняння величин стандартних електродних потенціалів для аналогічних процесів:



Наприклад, у розчинах легко відбуваються реакції

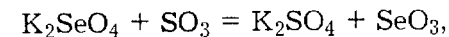


Окиснити похідні Se(IV) і Te(IV) до відповідних сполук Se(VI) і Te(VI) здатні лише сильні окисники.

Сполуки селену(VI) і телуру(VI). Найважливішими серед таких сполук є оксиди SeO_3 , TeO_3 , відповідні кислоти та їхні солі.

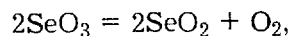
Оскільки під час взаємодії простих речовин утворюються оксиди EO_2 , то вищі оксиди селену і телуру EO_3 добувають непрямыми способами.

Оксид SeO_3 виділяється під час кип'ятіння селенатів з рідким сірчанам ангідридом SO_3 :

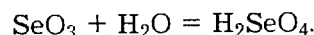


або в разі зневоднення H_2SeO_4 за допомогою фосфорного ангідриду P_2O_5 . У вигляді мономерної молекули SeO_3 цей оксид існує

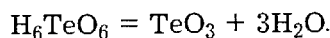
лише в паровій фазі, а під час конденсації переходить у тетрамер $(\text{SeO}_3)_4$. У твердому стані тетрамери перебувають у двох модифікаціях — *склоподібній* та *азбестоподібній*. За звичайних умов оксид селену(VI) — кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 121^\circ\text{C}$), яка за температури понад 180°C розкладається за схемою



а у вакуумі може сублимуватися без розкладу. Оксид селену(VI) за хімічною природою є кислотним оксидом (ангідридом селенової кислоти). Він добре розчиняється у воді з утворенням селенової кислоти:



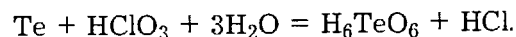
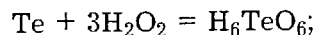
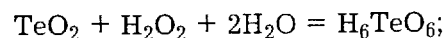
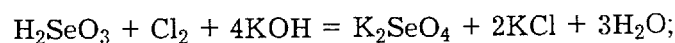
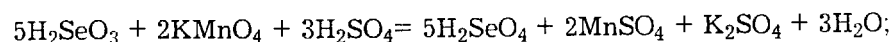
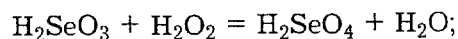
Оксид телуру(VI) добувають термічним зневодненням ортотелурувої кислоти за температури $300\text{--}350^\circ\text{C}$:



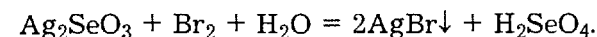
У твердому стані оксид TeO_3 існує у двох модифікаціях. Так, внаслідок перебігу наведеної вище реакції утворюється жовта *аморфна* α -форма (густина $5,1\text{ г/см}^3$), яка дуже погано розчиняється в холодній воді ($0,5\text{ г/л}$), а в гарячій воді поступово розчиняється з утворенням знову ж таки ортотелурувої кислоти. Під час тривалого нагрівання в запаяній трубці (за температури 300°C) α - TeO_3 переходить у сіру *кристалічну* β -форму (густина $6,2\text{ г/см}^3$), яка не взаємодіє з розчинами кислот і лугів навіть при нагріванні.

Оксиди селену(VI) і телуру(VI) розчиняються в лужних розчинах з утворенням відповідних селенатів і телуратів.

Селенову і телуруву кислоти та їхні солі найчастіше добувають окисненням сильними окисниками сполук селену і телуру з нижчими ступенями окиснення, наприклад:



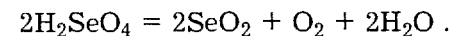
Зручним лабораторним способом добування селенової кислоти є також обробка суспензії селеніту срібла Ag_2SeO_3 бромною водою:



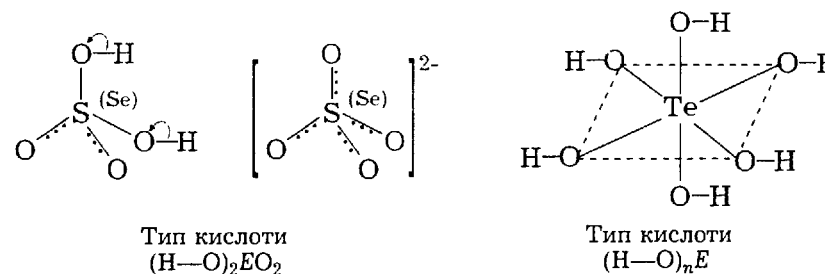
Осад броміду срібла AgBr відокремлюють фільтруванням, а надлишок бромю — кип'ятінням розчину. Під час випарювання останнього у вакуумі та перекристалізацією можна одержати селенову кислоту у вигляді кристалогідрату $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 26^\circ\text{C}$) або у безводному стані ($t_{\text{пл}} = 62^\circ\text{C}$).

Селенову кислоту добувають також електрохімічним окисненням селенистої кислоти.

Селенова кислота існує у *метаформі* H_2SeO_4 , а телурова — у *ортоформі* H_6TeO_6 . Обидві кислоти є безбарвними кристалічними речовинами. Селенова кислота зміщується з водою у будь-яких співвідношеннях, її концентровані розчини в'язкі, подібні до розчинів H_2SO_4 , сильно вбирають воду та обвуглюють органічні сполуки внаслідок утворення міцних гідратів $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 26^\circ\text{C}$), $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -24^\circ\text{C}$), $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = -52^\circ\text{C}$). Під час нагрівання до температури понад 260°C селенова кислота переходить у SeO_2 :



За структурою молекули (наявність sp^3 -гібридизації атомних орбіталей кислотоутворювача) та силою селенова кислота подібна до сірчаної [$K_2(\text{H}_2\text{SeO}_4) = 1 \cdot 10^{-2}$; $K_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-2}$; для обох кислот $K_1 \approx 10^3$]. Значна їх сила зумовлена наявністю в кислотних залишках двох атомів кисню, які зміщують до себе електронну густину. Це забезпечує зростання полярності зв'язків H—O та їх здатності до дисоціації. Крім того, аніони EO_4^{2-} (довжина зв'язку Se—O становить 161 пм), які виникають внаслідок відщеплення протонів, стабілізуються у розчині завдяки рівномірній делокалізації двох негативних зарядів серед чотирьох атомів кисню:



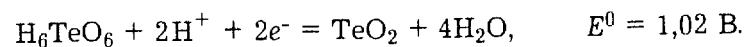
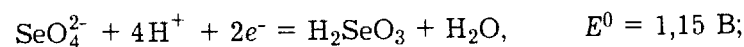
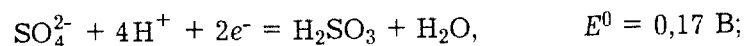
Молекули ортотелурової кислоти H_6TeO_6 мають октаедричну будову (sp^3d^2 -гібридизація орбіталей атома телуру). На відміну від молекул сірчаної та селенової кислот у них відсутні ковалентно сполучені з елементом атоми кисню, які сприяли б поляризації зв'язків $H-O$ та полегшували дисоціацію, тому H_6TeO_6 — слабка кислота ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 9 \cdot 10^{-12}$; $K_3 = 3 \cdot 10^{-15}$), яка добре розчиняється у гарячій воді й обмежено — за звичайних умов (25 % за температури 20 °С). Її зручно добувати окисненням елементарного телуру 30 %-м розчином H_2O_2 . За температур, нижчих від 10 °С, ортотелурова кислота виділяється з розчинів у вигляді безбарвного кристалогідрату $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$.

Під час нагрівання H_6TeO_6 у запаяних ампулах утворюється в'язка маса, яка переходить у моноклінні кристали шаруватої структури метателурової кислоти H_2TeO_4 . Вона значно сильніша за ортоформу H_6TeO_6 і в розчині поступово перетворюється на ортокислоту.

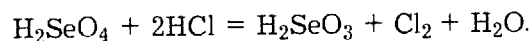
Під час нейтралізації ортотелурової кислоти лугами утворюються кислі солі, з яких найпоширенішими є малорозчинний $Na_2H_4TeO_6$ та легкорозчинний $K_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$. В ортотелурової кислоти можуть заміщуватись на метал усі шість атомів водню. Так, шестизаміщену сіль Na_6TeO_6 можна одержати сплавленням кислоти H_6TeO_6 з $NaOH$. У вологому повітрі вона поступово переходить у $Na_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$. Відомі також солі складу Ag_6TeO_6 і Hg_3TeO_6 .

У концентрованих розчинах селенової кислоти утворюються суміші поліселенових кислот, подібних до полісірчаних, наприклад диселенова $H_2Se_2O_7$ ($t_{пл} = 19$ °С), триселенова $H_2Se_3O_{10}$ ($t_{пл} = 39$ °С), які під час розбавлення розчинів гідролізують з утворенням селенової кислоти.

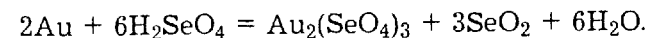
Селенова та телурова кислоти — сильні окисники. У водних розчинах за окиснювальною здатністю вони значно перевищують сірчану кислоту, про що свідчить наведене нижче порівняння величин стандартних електродних потенціалів: —



Концентровані селенова і телурова кислоти на відміну від сірчаної кислоти здатні окиснювати не тільки йодиди і броміди, а й хлориди, переходячи при цьому в стійкіший для елементів стан окиснення +4:



Особливо високу окиснювальну здатність має селенова кислота. Гаряча безводна H_2SeO_4 розчиняє не тільки срібло (як H_2SO_4), а й золото:



Подібно до царської горілки її суміш із соляною кислотою окиснює також платину:



Оксид селену(VI) має настільки високу окиснювальну здатність, що окиснює соляну кислоту до Cl_2 навіть за охолодження. На відміну від нього TeO_3 окиснює соляну кислоту лише під час нагрівання, тобто від SeO_3 до TeO_3 окиснювальні властивості послаблюються.

Сполуки з галогенідами. Галогеніди селену і телуру добувають взаємодією простих речовин. Деякі властивості галогенідів селену і телуру наведено в табл. 6.17.

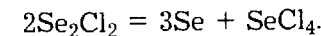
Таблиця 6.17. Властивості галогенідів селену та телуру

Склад	Агрегатний стан	Колір	Склад	Агрегатний стан	Колір
SeF_6	Газ	Безбарвний	TeF_6	Газ	Безбарвний
SeF_4	Рідина	Те саме	TeF_4	Те саме	Те саме
$SeCl_4$	Тверда речовина	»	$TeCl_4$	»	»
$SeCl_2$	Рідина	Коричневий	$TeCl_2$	»	Зелений
$SeBr_4$	Тверда речовина	Жовтий	$TeBr_4$	»	Оранжевий
Se_2Br_2	Рідина	Червоний	$TeBr_2$	»	Коричневий
			TeI_4	»	Сіро-чорний

Молекули вищих фторидів селену ($t_{субл} = -46,6$ °С) та телуру ($t_{субл} = -38,6$ °С) загального складу EF_6 подібно до SF_6 мають октаедричну просторову будову, що свідчить про наявність sp^3d^2 -гібридизації атомних орбіталей елементів (довжина зв'язків становить 170 пм для $Se-F$, 184 пм для $Te-F$).

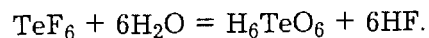
Найчисленнішими є тетрагалогеніди селену і телуру.

За характером галогеніди селену подібні до відповідних похідних сірки, причому сполуки Se_2I_2 менш стійкі, а SeI_4 більш стійкі, ніж відповідні сполуки сірки. Наприклад, Se_2Cl_2 і Se_2Br_2 під час обережного нагрівання розкладаються:

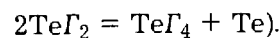


Галогеніди селену мають кислотну природу і легко розкладаються водою. Найповільніше відбувається гідроліз SeF_6 .

Галогеніди телуру істотно відрізняються від аналогічних сполук сірки. Вони мають солеподібний характер. Так, якщо SF_4 за звичайних умов є газоподібною речовиною, то TeF_4 — тверда речовина ($t_{пл} = 130\text{ }^\circ C$). На відміну від SF_6 і SeF_6 фторид телуру(VI) TeF_6 легко гідролізується водою:



Йодиди сірки і селену не добуто, а TeI_4 утворюється під час розтирання простих речовин за наявності води. Галогеніди телуру типу TeI_2 і TeI_4 мають характер швидше солей, ніж галогенангідридів. Водною вони гідролізуються тільки частково (в разі TeI_2 одночасно з гідролізом відбувається процес диспропорціонування за реакцією



Отже, хімічна природа галогенідів p-елементів VI групи закономірно змінюється відповідно до послаблення неметалічних і посилення металічних властивостей елементів у послідовності S—Se—Te—Po та зростання ступеня іонності їхніх зв'язків у сполуках: галогеніди селену нагадують ковалентні галогеніди сірки, TeI_n — солеподібні сполуки (за своїми властивостями наближаються до солей), а PoI_n — солі.

Для селену відомі також оксогалогеніди. Наприклад, під час взаємодії тетрахлориду селену $SeCl_4$ з оксидом SeO_2 за температури $200\text{ }^\circ C$ утворюється *хлористий селеніт* $SeOCl_2$ ($t_{пл} = 10,8\text{ }^\circ C$; $t_{кип} = 177,6\text{ }^\circ C$), аналогічний хлористому тіонілу.

Застосування

Сірий селен є одним з найважливіших напівпровідникових матеріалів. Його використовують для виготовлення селенових випрямлячів, фотоелементів, фоторезисторів тощо. Селен застосовують як пігмент для скла (домішки селену до скла та емалі забарвлюють їх у червоний колір), разом із сіркою — у процесах вулканізації, як модифікатор для створення дрібнозернистої структури сталі.

Багато селенідів і телуридів металів використовують як фоточутливі напівпровідники. Найбільше практичне значення мають похідні металів підгрупи цинку, на основі яких виготовляють широкозонні ($ZnSe$) та вузькозонні ($HgTe$) напівпровідники. Поряд з елементарним селеном їх використовують у фоторезисторах та фотоелементах ($CdSe$, $SbSe_3$), у лазерних матеріалах ($ZnSe$, $CdSe$, $GaSe$, $PbSe$), як компоненти люмінофорів ($ZnSe$,

$CdSe$), термоелектричні матеріали (Bi_2Se_3), датчики для вимірювання напруженості магнітних полів ($HgTe$) та для інших цілей.

Оксид селену(IV) — проміжний продукт у процесі добування селену. Під час його взаємодії з водою утворюється селениста кислота H_2SeO_3 , яку використовують для добування селенітів, сульсену, а також селенової кислоти.

Оксид TeO_2 (технічна назва *парателурит*) — матеріал для акустико-оптичних пристроїв у лазерній техніці, компонент оптичного скла.

Хлориди та оксохлориди селену ($SeCl_4$, Se_2Cl_2 , $SeOCl_2$) використовуються як хлорувальні агенти.

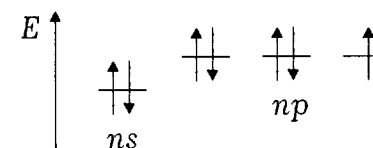
Нуклід ^{210}Po є α -випромінювачем, його використовують як джерело енергії в ядерних елементах живлення на супутниках, а в суміші з берилієм — для виготовлення ампульних джерел нейтронів.

6.5. p-ЕЛЕМЕНТИ VII ГРУПИ

§ 16. Загальна характеристика p-елементів VII групи

До p-елементів VII групи належать фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I, астат At. Елементи мають загальну назву *галогени* (буквально «ті, що народжують солі»), оскільки зазначені елементи під час взаємодії з металами утворюють типові солі (KF, NaCl тощо).

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



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

Молекули галогенів двоатомні, неполярні. Всі галогени є неметалами. В ряду F — Cl — Br — I — At послаблюються ознаки неметалічності: фтор — найтипівіший елемент-неметал, а астат виявляє деякі властивості елемента-металу.

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

Таблиця 6.18. Характеристики p-елементів VII групи

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

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

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

елементів. У ряду $Cl-Br-I-At$ з цієї самої причини поступово зменшується енергія спорідненості до електрона. Винятком є фтор, який характеризується меншою енергією спорідненості до електрона порівняно з хлором. Це зумовлено дуже малим розміром атома фтору, внаслідок чого посилюється електростатичне відштовхування електрона, який присєднався, щільною електронною системою атома.

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

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

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

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

ється не все світло, що падає, тому бром і йод мають темне забарвлення.

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

Між хлором і бромом розміщено 18 елементів, десять з яких належать до d-елементів, тому бром, на відміну від фтору і хлору, має 18-електронний передостанній енергетичний рівень. Ефект d-стиснення призводить до певного порушення монотонності у зміні властивостей елементів та їхніх однотипних сполук. З цієї причини фтор і хлор вважають типовими елементами, а решту об'єднують у підгрупу бромю.

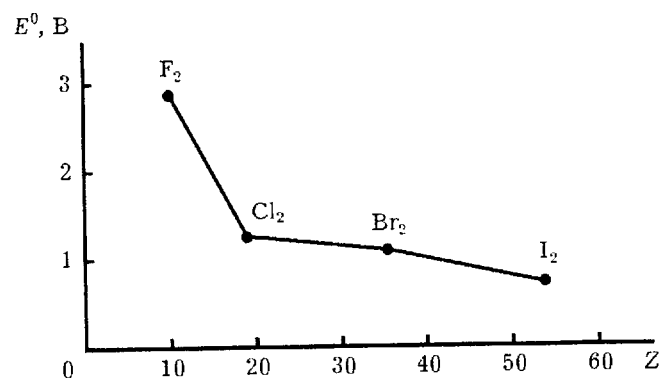


Рис. 6.62. Зміна стандартних електродних потенціалів атомів галогенів для напівреакцій $F_2 + 2e^- = 2F^-$ зі збільшенням їх порядкового номера

§ 17. Фтор

Загальна характеристика

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

Фтор здатний енергійно окиснювати також багато складних речовин, включаючи органічні сполуки. У струмені фтору спа-

лахують і горять такі матеріали, як деревина та гума; навіть азбест (силікат магнію та алюмінію) реагує із фтором, розжарюючись до білого кольору.

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

Поширення в природі

Фтор трапляється на Землі тільки у вигляді солей фтороводневої кислоти — фторидів. Основна маса фтору розпилена в різних гірських породах. З окремих його скупчень найбільше значення мають мінерали *флюорит* (плавиковий шпат) CaF_2 та *апатит* $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, або $Ca_5F(PO_4)_3$.

У природному мінералі *криоліті* $Na_3[AlF_6]$ вміст фтору (54,3 %) більший, ніж у CaF_2 , але основні його запаси у Гренландії майже повністю вичерпано. У зв'язку з цим нині головним джерелом добування фтороводневої кислоти та фтору є *флюорит* CaF_2 .

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

Основна маса фтору виділяється з гарячих надр Землі у вигляді HF разом з водяною парою. Середній вміст фтору в ґрунті становить 0,02 %, у річковій воді — $2 \cdot 10^{-5}$ %, в океанах — $1 \cdot 10^{-4}$ %. У тваринних організмах фторидні сполуки містяться переважно у зубах і кістках. Речовина зубів містить близько 0,01 % фтору, причому більша частина припадає на емаль (склад зубної емалі наближається до формули $Ca_3F(PO_4)_3$). Для рослинних організмів нагромадження фтору нехарактерне. Відносно багаті на фтор цибуля та сочевиця.

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

Історична довідка

Думку про те, що до складу плавикової кислоти входить невідомий елемент, уперше у 1780 р. висловив видатний шведський хімік К. В. Шеєле, проте виділення цього елемента виявилось надзвичайно складним завданням і затягнулося більш ніж на

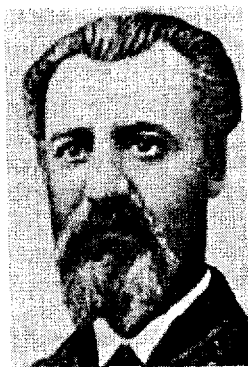
століття. У той час, коли вільні хлор, бром і йод легко добували з їхніх сполук (галогенідів), усі спроби отримати фтор окисненням плавикової кислоти HF залишалися безуспішними.

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

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

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

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



Анрі Муассан

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

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

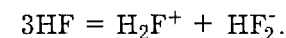
Проста речовина

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



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

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



На електродах проходять такі реакції:



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

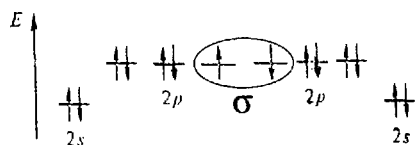
У початковий період розвитку промислового добування фтору як електроліт використовували $KF \cdot HF$ за температури 250 °С (матеріал катода — мідь, анода — графіт). Останнім часом почали використовувати більш кислий електроліт, який містить 40 % HF і 60 % KF за масою ($KF \cdot 2HF$). У цьому разі електроліз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

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

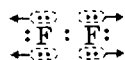
Фізичні властивості. Молекула фтору F_2 двохатомна в усіх агрегатних станах. Конфігурація молекулярних орбіталей фтору відповідає формулі:

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

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



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



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

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

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

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

У природі трапляється тільки один нуклід фтору $^{19}_9F$. Штучно отримано малостійкі ізотопи з масовими числами від 16 до 21.

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

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

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

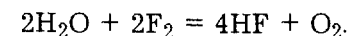
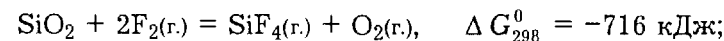
Серед простих речовин молекулярний фтор F_2 — найсильніший окисник. Він окиснює практично всі прості речовини за винятком інертних газів He , Ne , Ar , а також O_2 та N_2 , з утворенням фторидів (реакції кисню та азоту з фтором відбуваються лише під час електророзрядів). Вуглець, силіцій, фосфор, сірка, більшість металів у вигляді порошоків та багато інших речовин займаються в середовищі фтору за температури $20-300^\circ C$.

У сполуках зі фтором елементи виявляють свій вищий ступінь окиснення. Наприклад, із сіркою та фосфором фтор реагує навіть за температури скрапленого повітря ($-190^\circ C$):



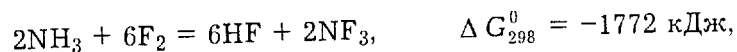
Деякі метали, зокрема нікель, його сплави та мідь, в разі контакту зі фтором вкриваються стійкою до температури $500-600^\circ C$ плівкою фторидів, яка гальмує процес їх подальшого окиснення.

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



В останній реакції утворені атоми кисню реагують не тільки між собою, а й частково з молекулами води та фтору, тому крім газоподібного кисню за цією реакцією завжди утворюються пероксид водню, озон та фторид кисню OF_2 .

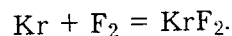
Взаємодія зі фтором водневих сполук типу NH_3 , SiH_4 та інших відбувається енергійно з утворенням фтороводню HF . Наприклад, взаємодія фтору з аміаком за низьких температур відбувається за такою схемою:



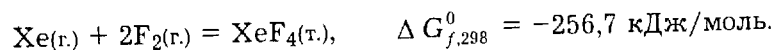
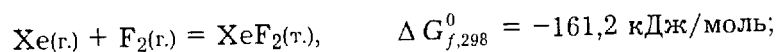
за високих температур та умов термічної нестійкості NF_3 реакція відбувається за рівнянням



Фтор безпосередньо окиснює навіть важкі благородні гази — криптон Kr , ксенон Xe та радон Rn . Так, криптон окиснюється до фториду криптому(II) KrF_2 :



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

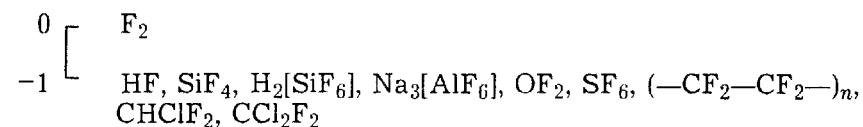


Виятково висока хімічна активність фтору зумовлена низкою причин.

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

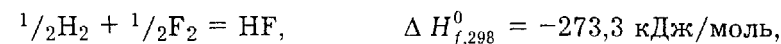
По-друге, внаслідок малої міцності зв'язку в молекулах F_2 реакції за участю фтору відбуваються з малою енергією активації ($E_a \leq 4 \text{ кДж/моль}$), що зумовлює високу швидкість процесів.

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



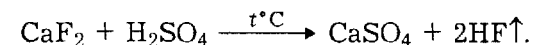
Сполуки

Фтороводень. Взаємодія між фтором і воднем відбувається з вибухом навіть у темряві і за низьких температур за механізмом радикальних процесів. Безбарвне полум'я, яке виникає під час взаємодії вихідних речовин, може досягати температури $4500 \text{ }^\circ\text{C}$:

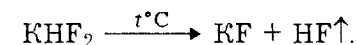


тому ця реакція не має практичного застосування для добування фтороводню, хоча принципово її можна використовувати для створення реактивної тяги.

Зазвичай фтороводень отримують взаємодією фториду кальцію (флюориту) з концентрованою сірчаною кислотою під час нагрівання:



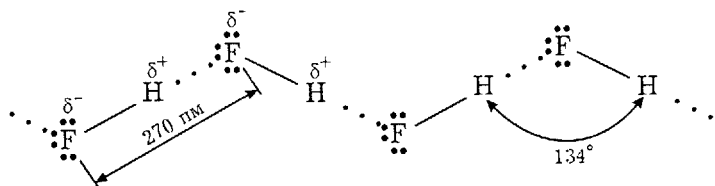
Для лабораторного добування чистого фтороводню HF та фторидів металів зручно використовувати процес термічного розкладу гідрофторидів:



Фтороводень — безбарвна речовина ($t_{\text{кип}} = 19,52 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -83,36 \text{ }^\circ\text{C}$). За температури, що перевищує температуру кипіння, HF є безбарвним, дуже отруйним газом. Небезпека роботи з фтороводнем посилюється тим, що він має порівняно слабкий запах. Потрапляння рідкого HF на шкіру спричиняє найтяжче ураження, оскільки він легко розчиняє білки і глибоко проникає в тканини. При цьому виникають дуже болісні й тяжкі опіки, що довго гояться (особливо під нігтями). Хімічний зв'язок у молекулі HF має відносно малу довжину (92 пм) і високу енергію (565 кДж/моль), тому фтороводень є дуже стійкою сполукою, його термічна дисоціація на атоми стає помітною лише за температури $3500 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

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



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

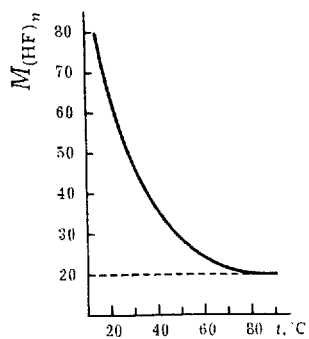
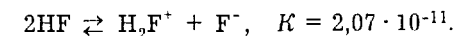


Рис. 6.63. Залежність ступеня асоціації молекул HF від температури

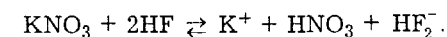
Рідкий HF є безбарвною рухливою і легкокиплячою рідиною. Він має різкий запах, димить на повітрі (внаслідок утворення з паром води дрібних крапель розчину), сильно роз'їдає стінки дихальних шляхів.

Чистий фтороводень за температури $0^\circ C$ має дуже низьку електропровідність

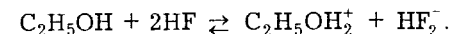
$1,6 \cdot 10^{-4}$ (Ом·м) $^{-1}$. У рідкому HF реалізується рівновага самоіонізації, яка сильно зміщена вліво:



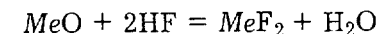
Рідкий фтороводень має велику діелектричну проникність ($\epsilon_{HF} = 83,6$ за температури $0^\circ C$). Це сильний іонізуючий розчинник, який добре розчиняє неорганічні та органічні сполуки, причому розчини останніх часто мають високу електропровідність. У ньому розчиняються фториди, сульфати та нітрати s-елементів I групи, дещо меншою мірою — аналогічні сполуки s-елементів II групи. Електропровідність розчинів у рідкому фтороводні виникає насамперед внаслідок протонування розчиненої речовини: розчинені речовини, відбираючи від молекул HF протони, збільшують у середовищі концентрацію негативно заряджених іонів HF_2^- , тобто поведуться як основи, наприклад:



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



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

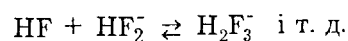
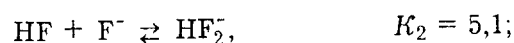
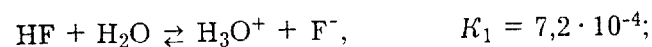


кількість води збільшується. Таке явище прискорення реакцій за рахунок каталітичного впливу її продуктів називають *автокаталізом*.

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

На відміну від інших дуже сильних галогеноводневих кислот (HCl, HBr, HI) водний розчин фтороводню, який називають *фтороводневою*, або *плавиковою*, *кислотою*, є кислотою середньої сили. Незважаючи на значну частку іонності зв'язку в молекулах HF, вони не забезпечують того рівня дисоціації, якого можна було б очікувати. Аномальну поведінку плавикової ки-

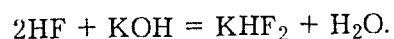
слоти пояснюють великою міцністю зв'язків Н—F та здатністю полярних молекул HF до асоціації за рахунок утворення водневих зв'язків. Система водневих зв'язків закріплює стан атомів водню і тим самим утруднює дисоціацію HF у воді. Отже, дисоціація фтороводню на іони потребує значної додаткової енергії, яка необхідна для розриву водневих зв'язків. Іони F⁻, які утворюються у первинному акті дисоціації, сполучаються водневими зв'язками з недисоційованими молекулами HF та утворюють складніші частинки. Рівновагу процесів дисоціації фтороводню у водних розчинах можна подати такими схемами:



Внаслідок дисоціації у водних розчинах HF утворюються стійкі гідрофторид-іони HF₂⁻. Порівняння констант рівноваги показує, що в не дуже розбавлених розчинах плавикової кислоти аніонів HF₂⁻ міститься значно більше, ніж F⁻:

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

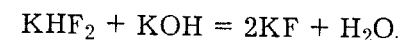
Значна міцність водневих зв'язків зумовлює той факт, що під час нейтралізації розчинів плавикової кислоти утворюються гідрофториди, які добре кристалізуються з розчинів і плавляться без розкладу, наприклад KHF₂ (t_{пл} = 239 °C), KNH₂F₃ (t_{пл} = 62 °C), KNH₃F₄ (t_{пл} = 66 °C), KNH₄F₅ (t_{пл} = 72 °C):



Аніон HF₂⁻ у кристалах солі KHF₂ має лінійну структуру з однаковими відстанями (113 пм) між центральним атомом водню та двома кінцевими атомами фтору — в ньому існує так званий *симетричний водневий зв'язок*. Однаковою є також енергія зв'язків водню з кожним атомом фтору, яка дорівнює 113 кДж/моль і наближається до енергії ковалентних зв'язків. Отже, в іоні HF₂⁻ існують два рівноцінних частково водневих і частково ковалентних зв'язки. На відміну від лінійного іона HF₂⁻ складнішими є

гідрофторид-іони, наприклад H₂F₃⁻. Вони мають зигзагоподібну будову, яка утворюється за участю водневих зв'язків.

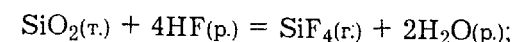
За подальшого додавання до розчину лугу відбувається поступова нейтралізація гідрофторидів з утворенням фторидів:



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



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



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

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

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

Галогенід кальцію	CaF ₂	CaCl ₂	CaBr ₂	CaI ₂
Δ G _{f,298} ⁰ , кДж/моль	-1168,5	-749,4	-666,6	-533,1
Температура плавлення, °C	1419	772	760	575
Температура кипіння, °C	~2530	~1960	810	760

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

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

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

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

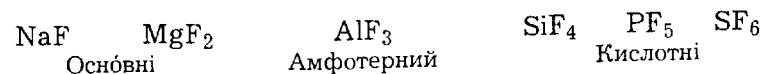
Подібно до оксидів фториди поділяють на основні, кислотні та амфотерні.

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

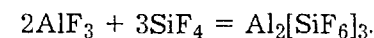
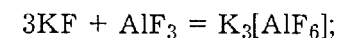
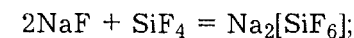
Фторид	SiF ₄	ClF ₃	SF ₆	TaF ₅	MoF ₆	ReF ₆
Температура плавлення, °С	-86,8	-103	-51	97	17,6	18,5
Температура кипіння, °С	-95	-14	-64	229,2	33,88	33,7
	(субл.)		(субл.)			

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

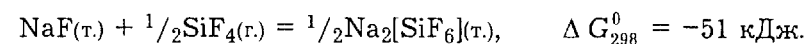
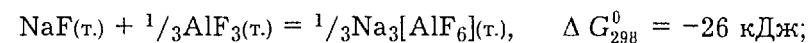
Поступовий перехід від іонних основних фторидів до іонно-ковалентних амфотерних і далі — до ковалентних кислотних фторидів на прикладі елементів III періоду можна подати такою схемою:



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



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

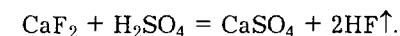


Невеликі розміри фторид-іона зумовлюють утворення комплексів з великими координаційними числами, наприклад координаційне число фторидного комплексу алюмінію $[\text{AlF}_6]^{3-}$ дорівнює 6, а хлоридного комплексу $[\text{AlCl}_4]^-$ внаслідок більшого розміру хлорид-іона — тільки 4.

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

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

Оскільки майже всі природні запаси криоліту вичерпано, то його добувають штучно. Основною сировиною є плавиковий шпат CaF₂. Його збагачують до вмісту 95–96 % CaF₂, нагрівають у трубчастих печах із сірчаною кислотою до температури 200 °С, отримуючи при цьому гіпс та фтороводень:



Домішки оксиду силіцію(IV) SiO₂ у плавиковому шпаті реагують з HF з утворенням газоподібного SiF₄:

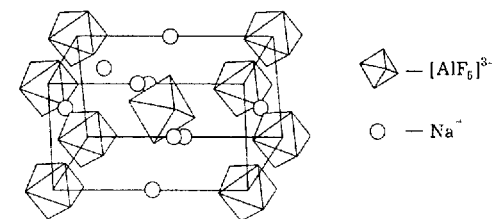
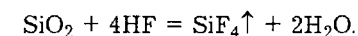
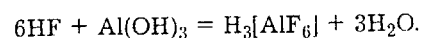
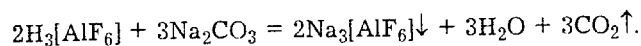


Рис. 6.64. Кристалічна структура криоліту

До очищеної плавикової кислоти додають гідроксид алюмінію:

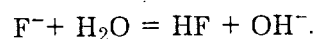


Після цього $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$ нейтралізують содою й отримують штучний кріоліт:

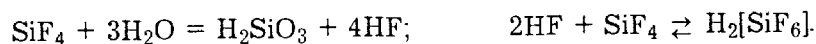
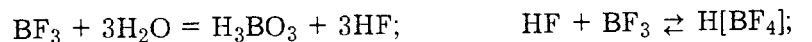


Осад кріоліту після фільтрування й висушування за температури 150°C використовують для приготування електроліту для одержання алюмінію.

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



Кислотні фториди гідролізують практично повністю, зумовлюючи кислу реакцію середовища:



Сполуки з киснем. В інтервалі температур $100\text{--}1000\text{ K}$ фтор з киснем безпосередньо не реагує. На відміну від інших галогенів він також не утворює кисневмісних кислот.

Більшість відомих сполук фтору з киснем — це малостійкі речовини, які існують лише за низьких температур. Оскільки фтор більш електронегативний, ніж кисень, останній у цих сполуках має позитивний заряд, і саме тому їх правильно називати *фторидами кисню*. Фториди кисню — це єдині ендотермічні сполуки фтору, наприклад:

Фторид кисню	OF_2	O_2F_2	O_3F_2
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	16,7	21,2	26,1

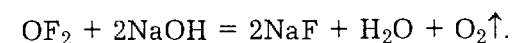
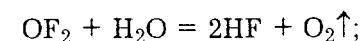
З усіх фторидів кисню за кімнатної температури існує лише OF_2 , який утворюється за звичайних умов під дією фтору на 2 %-й розчин луку:



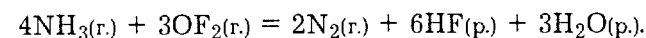
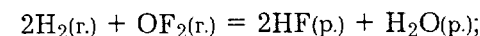
Фторид кисню OF_2 — токсичний газ світло-жовтого кольору з характерним запахом фтору ($t_{\text{кип}} = -145^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -224^\circ\text{C}$).

Атоми у OF_2 сполучені між собою рівноцінними ковалентними зв'язками, тому молекула має структуру рівнобедреного трикутника з валентним кутом 103° і довжиною зв'язку 142 пм , полярна. Середня енергія зв'язку O—F становить $188,3\text{ кДж/моль}$.

Фторид OF_2 стійкий до температури 200°C , за вищих температур розкладається на O_2 і F_2 . Він погано розчиняється у воді ($7 : 100$ за об'ємом за температури 0°C), за кімнатної температури дуже повільно реагує з водою і досить швидко — з лужними розчинами з виділенням кисню:

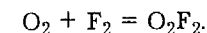


Фторид кисню OF_2 — дуже сильний окисник (за рахунок позитивно поляризованого кисню), його взаємодія з CO , H_2 , галогенідами, вуглеводнями, вуглецем тощо відбувається дуже бурхливо, наприклад:

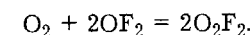


Відомі також інші фториди кисню загальної формули O_nF_2 ($n = 2\text{--}6$), наприклад O_2F_2 , O_3F_2 , які утворюються під час пропускання електричного розряду високої напруги крізь суміш кисню і фтору за зниженого тиску і низької температури. Ці фториди кисню можуть існувати лише за дуже низьких температур і повністю розкладаються на прості речовини вже за температур, набагато нижчих за звичайну. Так, період напіврозкладу жовто-оранжевих кристалів O_2F_2 за температури -50°C становить усього 3 год.

Наприклад, для добування O_2F_2 ($t_{\text{пл}} = -163,5^\circ\text{C}$, за вищої температури — червона рідина, за температури понад -78°C розкладається на O_2 і F_2) суміш кисню і фтору в співвідношенні $1 : 1$ пропускають за низького тиску крізь охолоджувану рідким азотом до -180°C трубку й одночасно вмикають електричний розряд високої напруги:

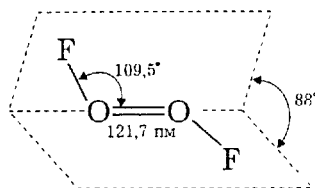


За іншим способом суміш O_2 і OF_2 опромінують ультрафіолетовим світлом:

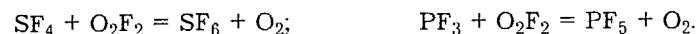


У молекулі O_2F_2 довжина зв'язків між атомами кисню становить $121,7\text{ пм}$, що практично дорівнює довжині ковалентного зв'язку в молекулі O_2 (121 пм). Це дає змогу припустити, що приєднання до моле-

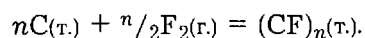
кули O_2 двох атомів фтору істотно не змінює її внутрішньої структури, а молекулі O_2F_2 приписати будову з чотиривалентним киснем:



Фторид кисню O_2F_2 — дуже сильний окисник і фторувальний агент. Його реакції відбуваються бурхливо навіть за дуже низьких температур, наприклад:



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



Енергія зв'язку C—F у фторованому графіті становить 460–480 кДж/моль, що збігається з енергією ковалентного зв'язку C—F у молекулах звичайних фторвуглеців. Це дає змогу припустити, що у фторованому графіті атоми фтору сполучені з атомами вуглецю міцним ковалентним зв'язком. Як відомо, у

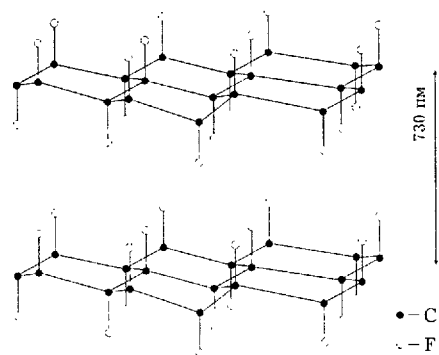


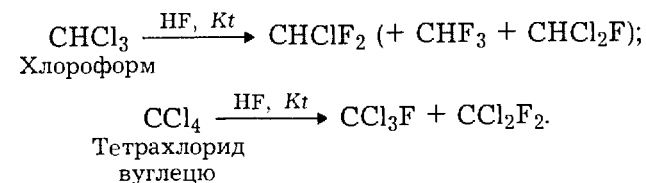
Рис. 6.65. Структура фторованого графіту $(CF)_n$

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

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

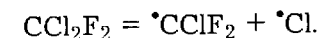
Фторований графіт — це хімічно та термічно стійкий гідрофобний неорганічний полімер з діелектричними властивостями.

Сполуки з хлором і вуглецем. Хлорфторвуглеці добувають частковим заміщенням атомів хлору в хлорвуглецах на атоми фтору за участю HF та за наявності каталізаторів Kt , наприклад:

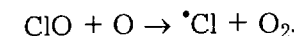
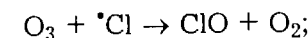


Такі сполуки хімічно стійкі й термостабільні, нешкідливі для живих організмів. Їх використовують як *холодоагенти* (фреони) у побутовому та промисловому холодильному устаткуванні. Завдяки своїм високим експлуатаційним властивостям вони замінили небезпечні NH_3 і SO_2 та створили умови для масового використання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

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

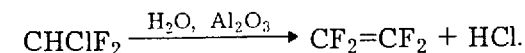


Атоми хлору каталізують процес розкладу озону, який міститься у стратосфері і захищає тваринний і рослинний світ Землі від згубного для всього живого ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі 280–320 нм:

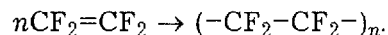


З цієї причини доводиться обмежувати використання хлорфторвуглеців.

Фторовмісні полімери (фторопласти). Вихідною сировиною для добування фторопластів є тетрафторетилен $CF_2=CF_2$. Його одержують піролізом $CHClF_2$ за температури 650 °C або розкладом $CHClF_2$ водяною парою за наявності каталізатора Al_2O_3 , наприклад:



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



Такі полімери мають високу термічну стійкість. Вони не змінюють своїх механічних властивостей після тривалого нагрівання за температури 250 °С. Найважливішою особливістю фторопластів є виняткова хімічна стійкість. За цим показником вони перевищують усі відомі нині синтетичні смоли. Вони не змінюються під дією жодних розчинників за температури їх кипіння. Царська горілка за температури 50 °С, олеум за температури 80 °С, концентрована сірчана кислота за температури 300 °С та 50 %-й водний розчин NaOH за температури 100 °С не руйнують ці полімери. Відомі лише два реагенти, які впливають на них: розплавлений металічний натрій за температури 200 °С і газоподібний фтор за температури понад 150 °С.

Застосування

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

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

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

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

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

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

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

Органічні сполуки фтору застосовують як фармацевтичні препарати (протиухлинні, психотропні та ін.).

§ 18. Хлор

Загальна характеристика

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

За величиною електронегативності хлор поступається лише фтору та кисню. Приседнання електрона до ізольованого атома хлору супроводжується виділенням енергії, тому для хлору характерний ступінь окиснення -1 . На противагу фтору, який не має позитивних ступенів окиснення, у хлору, як у менш електронегативного елемента, в разі утворення зв'язків з більш електронегативними атомами можливі ступені окиснення від $+1$

до +7. Вищий ступінь окиснення відповідає загальному числу валентних електронів.

Поширення в природі

Хлор на Землі є досить поширеним елементом (див. табл. 6.18), він трапляється переважно у вигляді хлоридів — сполук із найстійкішим ступенем окиснення хлору. Найважливішими мінералами є *кам'яна сіль* (*галіт*) NaCl , *сильвін* KCl , *сильвініт* $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, *карналіт* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *бішофіт* $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо. У великій кількості хлориди містяться в морській воді (до 2,5 % (мас.) NaCl).

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

Історична довідка

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

Відкрив хлор у 1774 р. шведський хімік К. В. Шеєле за реакцією піролюзиту MnO_2 із соляною кислотою HCl .



Карл Вільгельм Шеєле

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

Виділення хлору за реакцією К. В. Шеєле можливе в природі — в тих родовищах, де поєднуються, наприклад, *піролюзит* MnO_2 ,

хлориди металів та *пірит* FeS_2 , окиснення якого супроводжується утворенням сірчаної кислоти. Таке поєднання руд виявлено в багатьох місцях, зокрема в золотоносних покладах, що дало підставу приписати хлору вирішальну роль у геохімічній міграції золота. У період заміни теорії флогістону на кисневу теорію французький вчений К. Л. Бертолле (1748–1822), перший відомий хімік, який визнав її (перед цим він опублікував проти неї 17 праць, які відчинили йому двері до Паризької академії наук), переглянув реакцію між піролюзитом та соляною кислотою з позиції нових теоретичних уявлень. Насамперед він довів, що в цій реакції соляна кислота окиснюється киснем, який міститься в піролюзиті, але зробив неправильний висновок: оскільки хлор є продуктом окиснення, то він містить кисень. Так створилось підтримане спочатку авторитетом французького хіміка А. Л. Лавуазьє, а згодом шведського хіміка Й. Я. Берцеліуса уявлення про хлор як про оксид гіпотетичного елемента — мурію.

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

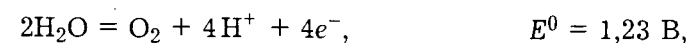
Проста речовина

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

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



Щоб запобігти побічній анодній реакції окиснення води



електроліз проводять за високої густини анодного струму (понад 1000 А/м^2). Завдяки цьому частка струму, який витрачається на

побічний процес утворення кисню, зазвичай не перевищує 0,5–3 %.

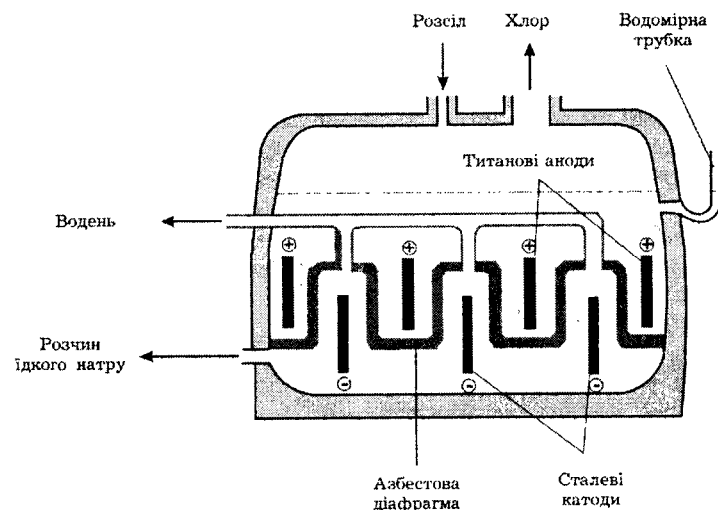
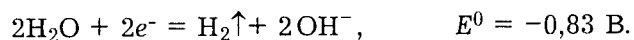


Рис. 6.66. Електролізер для добування хлору електролізом водного розчину хлориду натрію

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

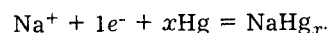


Отже, електрохімічний метод одержання хлору дає змогу одночасно отримувати кілька цінних продуктів.

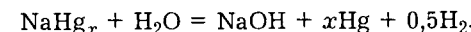
Існують два принципово різні способи добування хлору та луку електролізом водних розчинів хлориду натрію.

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

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



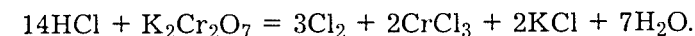
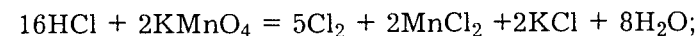
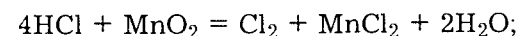
Побічна катодна реакція виділення водню на ртуті (амальгамі) відбувається з дуже малою швидкістю порівняно з основним у цьому способі катодним процесом відновлення катіонів натрію. Переробляти амальгаму натрію можна кількома способами. Найчастіше її піддають розкладу водою, отримуючи луг та ртуть (останню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



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

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

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

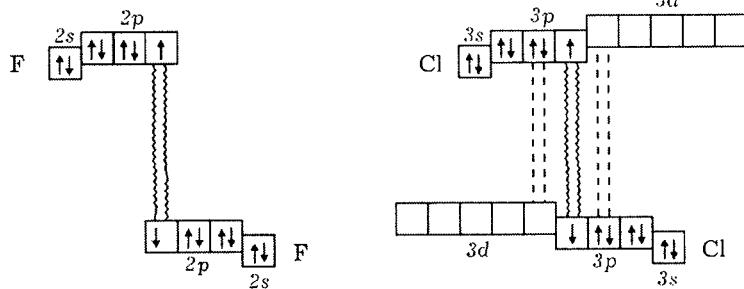


Перша з наведених реакцій цікава тим, що саме за нею в 1774 р. К. В. Шеєле вперше добув хлор. Особливість третьої реакції полягає в тому, що вона відбувається лише під час нагрівання (внаслідок близьких значень стандартних електродних потенціалів напівреакцій) і припиняється за звичайних умов. Це забезпечує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

Фізичні властивості. За звичайних умов хлор — жовто-зелений газ з різким запахом. Токсичний, гранично допустима концентрація хлору в повітрі становить 0,005 мг/дм³, що відповідає 0,00003 % (за об'ємом), концентрація 2 мг/дм³ викликає швидку смерть.

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

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



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

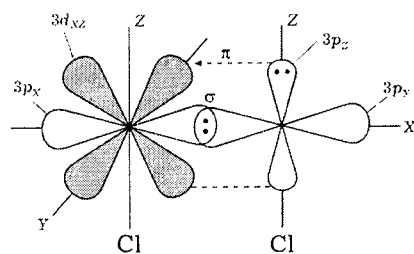


Рис. 6.67. Схема перекривання d -і p -орбіталей атомів хлору

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

температури плавлення і кипіння (див. табл. 6.18).

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

Розчинність хлору у воді з ростом температури знижується:

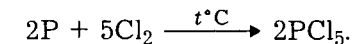
Температура, °C	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Розчинність (об'ємів Cl_2 на 1 об'єм H_2O)	4,6	3,1	2,7	2,3	2,0	1,8	1,4	1,2	1,0

За температури, нижчої від 10°C , з насиченого хлором водного розчину випадають зеленкувато-жовті кристали складу $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Відомий також гідрат $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обидві ці сполуки є *клатратами*. Значно краще неполярний молекулярний хлор розчиняється в неполярних розчинниках, наприклад за звичайних умов в 1 об'ємі CCl_4 розчиняється близько 50 об'ємів хлору.

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

У природних сполуках містяться два стабільних нукліди хлору: $^{35}_{17}\text{Cl}$ (75,53 %) та $^{37}_{17}\text{Cl}$ (24,47 %). Крім цього, існують штучні радіоактивні ізотопи.

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

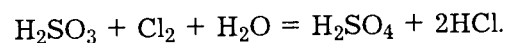
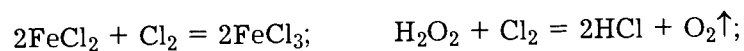


За температури понад 500°C відносно хлору нестійкими є всі метали і сплави. За кімнатної температури сухий хлор не реагує із залізом, тому його зберігають і транспортують у сталевих балонах. Цю саму хімічну властивість хлору використовують для зняття олова з консервних банок: олово взаємодіє із сухим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

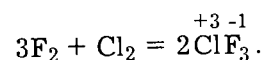
Хлор легко окиснює речовини в розчині. Його високу окиснювальну здатність можна схарактеризувати значенням стандартного електродного потенціалу:



Як приклади можна навести такі реакції:

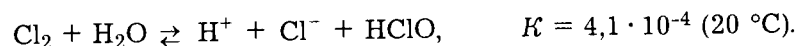


Відновні властивості елементарний хлор виявляє лише під час взаємодії із фтором, і залежно від умов утворює різні фтороподібні, наприклад:



Крім цього, утворюються ClF , ClF_5 .

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



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



Олександр Олександрович Яковкін

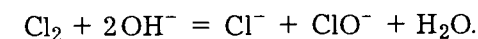
Олександр Олександрович Яковкін (1860–1936) — російський хімік, член-кореспондент АН СРСР. Основні дослідження пов'язані з розвитком вчення Д. І. Менделєєва про розчини та проблемами технічної хімії. Уперше детально вивчив поведінку хлору у водних розчинах. Синтезував низку ціанідних сполук. Досліджував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

Кислоти HCl і HOCl можуть взаємодіяти між собою з утворенням хлору і води, тому ця реакція оборотна. Стан рівноваги встановлюється, коли прореагує близько $1/3$ розчиненого хлору. З цієї причини концентрація хлорнуватистої кислоти в розчині досягає лише $0,03$ моль/л, тобто за кімнатної температури в насиченому водному розчині хлору близько 70% хлору перебуває у вигляді Cl_2 , решта — взаємодіє за наведеною вище реакцією.

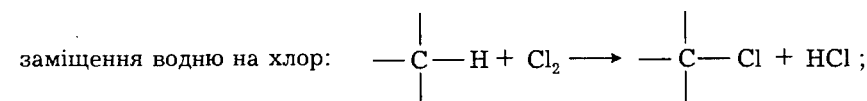
У разі додавання лугів за рахунок зв'язування протонів рівновага зміщується вправо, тому розчинення хлору в лужному середовищі практично повністю завершується утворенням продуктів нейтралізації кислот — *хлоридів* і *гіпохлоритів*:



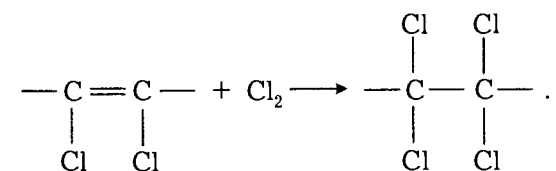
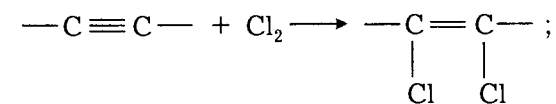
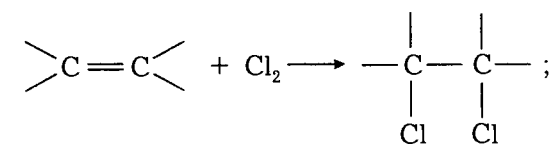
або в іонній формі:



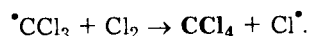
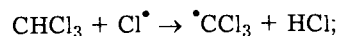
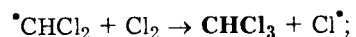
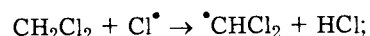
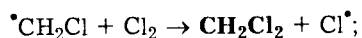
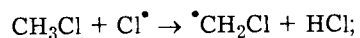
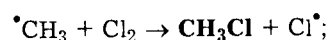
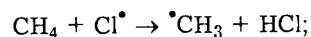
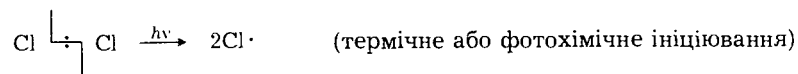
Пряме хлорування органічних речовин широко використовують для добування цінних напівпродуктів та продуктів органічного синтезу. Основні типи реакцій прямого хлорування:



присаднання хлору за місцем кратних зв'язків:



Наприклад, хлорування метану відбувається за радикально-ланцюговим механізмом:

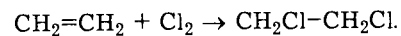


З наведених рівнянь видно, що внаслідок хлорування метану утворюється суміш чотирьох продуктів реакції — хлорметану, дихлорметану, трихлорметану (*хлороформу*) та тетрахлорметану (*чотирихлористого вуглецю*). Всі ці речовини мають важливе технічне значення. Зазвичай чотирихлористий вуглець у промисловості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

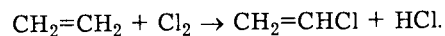


За наявності каталізаторів досить легко відбуваються реакції хлорування ароматичних вуглеводнів, внаслідок чого утворюються моно-, ди- або поліхлорпохідні.

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

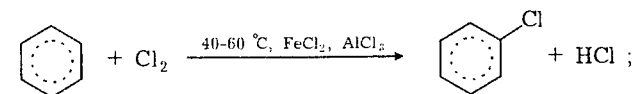


У разі парофазного хлорування етилену за підвищеної температури реакція відбувається за радикальним механізмом з утворенням продукту заміщення водню на хлор:



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

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



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

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

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

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

+7	HClO ₄ , NaClO ₄ , NH ₄ ClO ₄ , Cl ₂ O ₇
+6	Cl ₂ O ₆
+5	HClO ₃ , KClO ₃ , ClF ₅
+4	ClO ₂
+3	HClO ₂ , NaClO ₂ , ClF ₃
+1	HClO, NaClO, Cl ₂ O, ClF
0	Cl ₂
-1	HCl, MeCl _n (Me — метал), Na[AlCl ₄], CCl ₄ , SiCl ₄ .

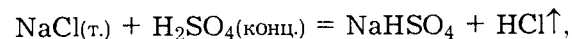
Сполуки

Хлороводень. У промисловості чистий хлороводень добувають взаємодією простих речовин:

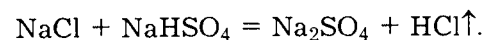


Ця реакція відбувається за схемою радикальних ланцюгових реакцій і потребує ініціювання. За звичайних умов її швидкість надзвичайно низька, але під час опромінення чи нагрівання, які ініціюють утворення вільних радикалів хлору $\cdot\text{Cl}$, реакція прискорюється до вибуху. Після початкового підпалювання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

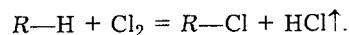
Хлороводень добувають також за реакцією хлориду натрію з концентрованою сірчаною кислотою. У разі слабого нагрівання реакція відбувається за схемою



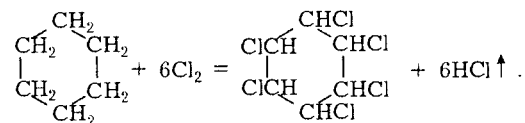
за високої температури гідросульфат натрію реагує з NaCl з утворенням середньої солі:



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



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



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

Взаємодію NaCl з концентрованою H_2SO_4 використовують як основний спосіб добування хлороводню в лабораторних умовах.

За нормальних умов хлороводень — безбарвний газ з різким запахом ($t_{\text{пл}} = -114,2\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -85,1\text{ }^\circ\text{C}$), важчий за повітря, легко скраплюється за високого тиску. Він димить внаслідок утворення з водяною парою дрібних крапель туману. Довжина зв'язку H—Cl у молекулі HCl дорівнює 127 пм, його енергія становить 431 кДж/моль. Різниця електронегативностей атомів H і Cl менша, ніж атомів H і F, тому полярність молекули

HCl ($\mu = 0,347 \cdot 10^{-29}$ Кл·м) істотно нижча за полярність молекули HF ($\mu = 0,64 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). З цієї причини для хлороводню на відміну від фтороводню значно менш властиве утворення водневих зв'язків, і його температура кипіння майже на $100\text{ }^\circ\text{C}$ нижча за температуру кипіння фтороводню ($19,5\text{ }^\circ\text{C}$). Порівняно з HF, який необмежено розчиняється у воді, HCl має велику, але обмежену розчинність (45,15 % за температури $0\text{ }^\circ\text{C}$ або близько 450 об'ємів HCl в 1 об'ємі води за звичайних умов).

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

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

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

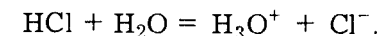
Хлороводень утворює з водою азеотропну суміш, яка кипить за нормального тиску і температури $108,6\text{ }^\circ\text{C}$ і містить 20,22 % (мас.) HCl.

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

Водний розчин хлороводню є дуже сильною *соляною кислотою*:



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



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

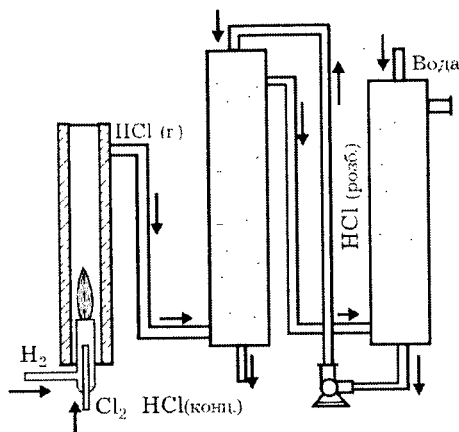
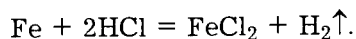


Рис. 6.68. Схема установки для синтезу концентрованої соляної кислоти

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

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

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



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

Більшість солей соляної кислоти добре розчиняється у воді. Важкорозчинними є хлориди AgCl, PbCl₂, CuCl, TlCl, Hg₂Cl₂, AuCl.

На відміну від HF, соляна кислота окиснюється до вільного хлору такими сильними окисниками, як KMnO₄, K₂Cr₂O₇, MnO₂ тощо, але не окиснюється концентрованою сірчаною кислотою.

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

Метали I—IV груп періодичної системи здатні досягати у своїх хлоридах вищого ступеня окиснення, який дорівнює номеру групи. У разі металів V—VIII груп такий стан окиснення, як правило, не досягається. Це пояснюють насамперед недостатньою окиснювальною здатністю хлору та просторовими обмеженнями в разі приєднання великого числа атомів хлору. Атоми в галогенідах s-елементів, в яких реалізується найбільша різниця їхніх електронегативностей, сполучені іонним зв'язком. Вони утворюють міцні іонні кристали, що мають високі температури плавлення. Їх стійкість закономірно зростає в міру збільшення радіуса катіона та послаблення його поляризаційного впливу на аніон хлору, наприклад:

Хлорид	BeCl ₂	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
Температура плавлення, °С	412	714	772	874	961
$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	-449,7	-595,8	-749,9	-785,7	-796,3

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

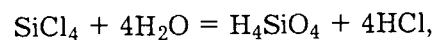
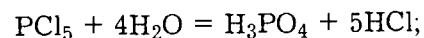
Зі збільшенням ступеня окиснення катіона іонність зв'язку в хлоридах зменшується, а частка ковалентного зв'язку зростає. Наприклад, вищі хлориди свинцю і титану — малополярні рідини з низькими температурами плавлення (PbCl₄ — $t_{\text{пл}} = 8,2$ °С; TiCl₄ — $t_{\text{пл}} = 21,1$ °С), а нижчі мають солеподібний характер і високі температури плавлення (PbCl₂ — $t_{\text{пл}} = 495$ °С; TiCl₂ — $t_{\text{пл}} = 1035$ °С).

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

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

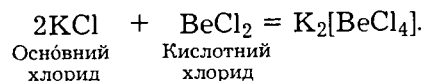
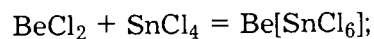
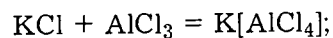
Хлорид	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₅
Температура плавлення, °С	800	714	193	-70	159
Кислотно-основні властивості	Основний	Основний	Амфотерний	Кислотний	Кислотний

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



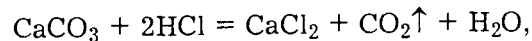
тому такі хлорпохідні є хлорангідридами відповідних кислот. Наприклад, PCl_5 — хлорангідрид фосфорної кислоти.

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



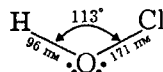
Хлорнуватиста кислота, гіпохлорити. Хлор з киснем безпосередньо не взаємодіє. Це пояснюють низькою енергією зв'язку Cl—O, що виключає можливість застосування високих температур для реалізації цієї реакції, тому кисневмісні сполуки хлору добувають непрямими способами.

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

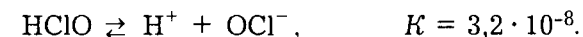


а HClO накопичуватиметься в розчині.

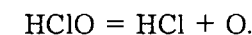
Хлорнуватиста кислота HClO не виділена у вільному стані й існує тільки у розбавлених розчинах (максимальна її концентрація за температури 20°C становить лише $0,03$ моль/л). Її молекула має зігнуту будову, атом водню в ній сполучений з атомом кисню:



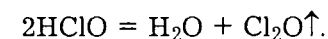
Вона належить до слабких кислот:



Для хлорнуватистої кислоти в розчинах властиві три різних типи перетворень. Під дією прямого сонячного світла за наявності каталізаторів (наприклад, солей кобальту) або відновників, які здатні легко приєднувати кисень, ця кислота розкладається за реакцією



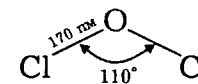
За наявності водовідбирних речовин (наприклад, CaCl_2) із хлорнуватистої кислоти можна одержати її ангідрид — оксид хлору(I):



Під час нагрівання хлорнуватиста кислота диспропорціює за схемою



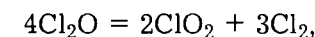
Ангідрид хлорнуватистої кислоти Cl_2O за звичайних умов — жовто-бурий газ із запахом хлору. Його молекула має зігнуту будову, що визначає її полярність ($\mu = 0,3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м):



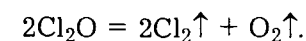
Зручною реакцією добування ангідриду хлорнуватистої кислоти є хлорування при охолодженні свіжоосажденного сухого оксиду ртуті(II):



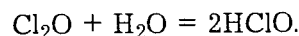
Оксид хлору(I) Cl_2O є дуже нестійкою речовиною, за кімнатної температури він поступово розкладається:



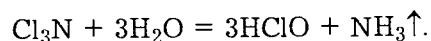
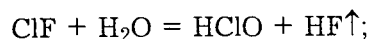
а під час слабого нагрівання — розкладається з вибухом на прості речовини:



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



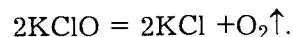
Інші бінарні сполуки хлору(I) з неметалами також мають кислотний характер:



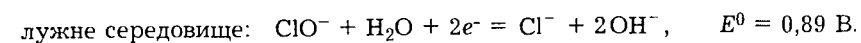
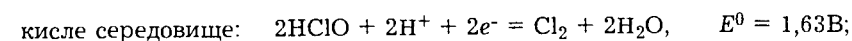
Солі хлорноватистої кислоти (*гіпохлорити*) зазвичай добувають за реакціями диспропорціювання хлору у відповідних холодних лужних розчинах. У разі прожарювання у твердому стані вони диспропорціують, що характерно для сполук з проміжними ступенями окиснення елементів:



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



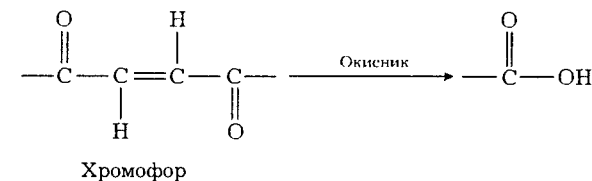
Хлорноватиста кислота та її солі є сильними окисниками. Порівняння стандартних електродних потенціалів підтверджує, що HClO є сильнішим окисником, ніж вільний хлор ($\Delta E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$) та гіпохлорити:



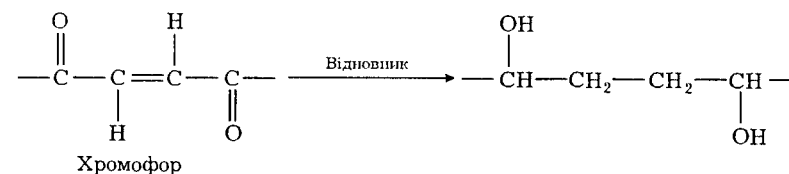
Більша окиснювальна здатність хлорноватистої кислоти (кисле середовище) зумовлена сильною поляризаційною дією протона на зв'язок $\text{O}-\text{Cl}$. Внаслідок цього зв'язок деформується, що робить HClO більш нестабільною сполукою порівняно з гіпохлоритами (лужне середовище). Утворенням хлорноватистої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

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

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



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

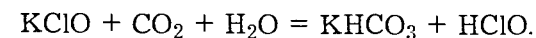


Рідкі побутові вибілювальні засоби найчастіше містять гіпохлорит натрію, а вибілювальні порошки — гіпохлорит кальцію. Дія обох цих реагентів полягає в окисненні барвників. Для відновного вибілювання використовують сірчистий газ або сульфід натрію.

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



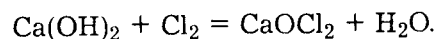
Висока окиснювальна активність цього розчину, який називають *жавелевою водою* і використовують переважно як вибілювальний реагент, зумовлена тим, що гіпохлорит калію легко розкладається вже під дією CO_2 повітря з утворенням дуже сильного окисника — хлорноватистої кислоти HClO :



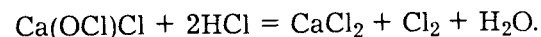
Аналогічний розчин, який містить гіпохлорит натрію, добувають пропусканням хлору крізь розчин NaOH . Обидва розчини можна одержати електролізом водних розчинів KCl чи NaCl без розділення діафрагмою катодного простору, де накопичується луг, і

анодного, де утворюється хлор. Для запобігання відновлення гіпохлориту на катоді ($\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$) до розчину додають 0,1 % $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCl_2 або каніфольного мила. Вони утворюють на поверхні катода плівки, які перешкоджають електрохімічному розряджанню на ньому іонів ClO^- .

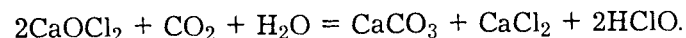
У разі обробки хлором сухого гашеного вапна утворюється так зване *білильне*, або *хлорне, вапно*:



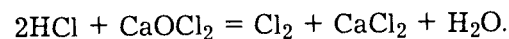
Головним його компонентом є *хлоридгіпохлорит кальцію* CaOCl_2 — змішана сіль соляної та хлорнуватої кислот. Це — білий порошок з різким запахом, який має сильні окиснювальні властивості. Якісні торгові сорти хлорного вапна приблизно відповідають складу $3\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} \cdot \text{Ca}(\text{Cl})_2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



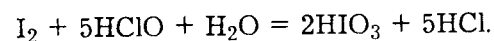
У вологому повітрі ця сіль розкладається, вивільняючи хлорнувату кислоту (реакція обміну відбувається тому, що вугільна кислота $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ сильніша за хлорнувату):



Хлорне вапно окиснює навіть соляну кислоту:

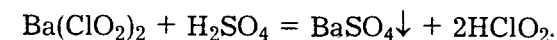
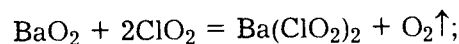


Реакція окиснення, наприклад йоду, відбувається з утворенням безбарвної йоднуватої кислоти:



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

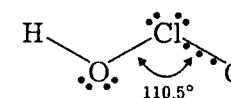
Хлориста кислота, хлорити. Хлориста кислота HClO_2 у вільному стані не виділена, вона відома тільки в розбавлених розчинах, під час зберігання яких дуже швидко розкладається. Її можна добути за реакціями



Хлориста кислота — це одноосновна кислота середньої сили:

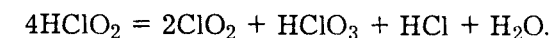


Її молекула має зігнуту будову:



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

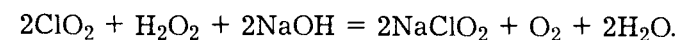
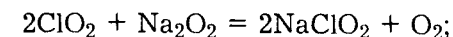
Ангідрид хлористої кислоти невідомий. Розкладається хлориста кислота досить складно:



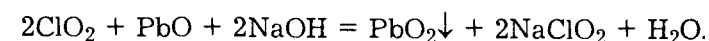
Солі хлористої кислоти (*хлорити*) значно стійкіші за саму кислоту. Вони утворюються під час пропускання оксиду хлору(IV) крізь розчини лугів, наприклад:



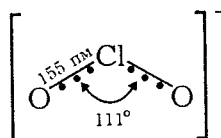
Практично найважливішим хлоритом є хлорит натрію NaClO_2 . Чисту сіль можна приготувати пропусканням ClO_2 крізь розчин пероксиду натрію або лужний розчин пероксиду водню:



Зручним методом добування хлориту натрію є також реакція

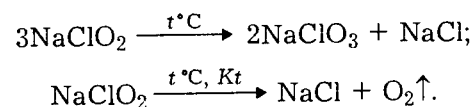


Будова аніона ClO_2^- відповідає трикутнику з валентним кутом 111° , що свідчить про sp^3 -гібридизацію орбіталей атома хлору:

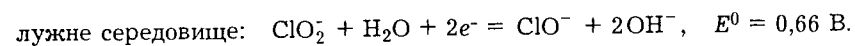
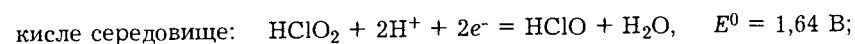


Укорочення довжини зв'язків O—Cl (155 пм) порівняно з довжиною одинарного ковалентного зв'язку Cl—O (170 пм в іоні ClO^-) вказує на додаткове π -зв'язування за участю вільної d -орбітали атома хлору та неподілених пар електронів атомів кисню.

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



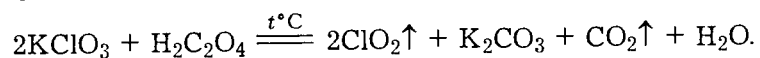
За величинами стандартних електродних потенціалів можна зробити висновок, що хлориста кислота HClO_2 за своєю окиснювальною активністю близька до хлорнуватистої, а хлорити істотно поступаються гіпохлоритам:



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

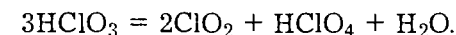
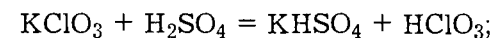
Вони є сильними окисниками під час прожарювання, що зумовлено термічним розкладом речовин з утворенням активного кисню.

Оксид хлору(IV). У лабораторних умовах оксид хлору(IV) ClO_2 добувають відновленням хлорату калію щавлевою кислотою під час нагрівання зволоженої суміші вихідних речовин до температури 60°C :

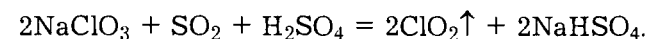


Оксид хлору(IV) можна отримати також у результаті обережного додавання концентрованої сірчаної кислоти до хлориту калію. Реакція відбувається з проміжною стадією виділення не-

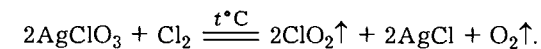
стійкої хлорнуватої кислоти. Внаслідок її дегідратації під дією сірчаної кислоти замість невиділеного ангідриду хлорнуватої кислоти виділяється зеленкувато-жовтий газоподібний оксид хлору(IV) ClO_2 :



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



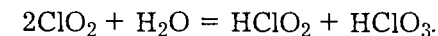
Зручним методом лабораторного добування оксиду хлору(IV) ClO_2 є взаємодія хлорату срібла із сухим хлором за температури 90°C :



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

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

Під час розчинення у воді відбувається реакція

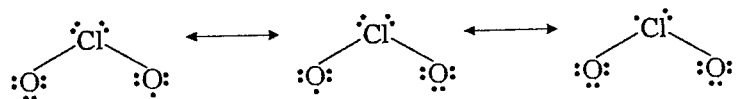


Отже, ClO_2 є ангідридом двох кислот.

Оксид хлору(IV) ClO_2 — ендотермічна сполука ($\Delta H_{f,298}^0 = 105 \text{ кДж/моль}$), тому вже під час слабкого нагрівання або контакту з відновниками розкладається з вибухом на прості речовини. У зв'язку з цим його не транспортують, а виробляють на місці споживання. Він є сильним окисником, що зумовлює його застосування для вибілювання тканин, целюлози та інших матеріалів.

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

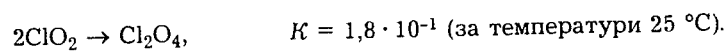
Згідно з методом валентних зв'язків розподіл 19 валентних електронів атомів хлору і кисню в разі утворення σ -зв'язків можна відобразити такими граничними структурами:



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

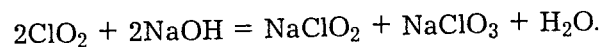
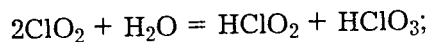


Наявність у молекулі ClO_2 непарного числа електронів визначає її парамагнетизм, а також можливість димеризації молекули. Так, якщо густина пари ClO_2 відповідає простій молекулі ClO_2 , то в розчині в CCl_4 відбувається часткова димеризація за схемою



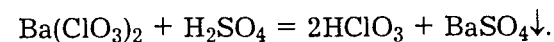
З цієї самої причини для ClO_2 властиві перетворення з приєднанням або відщепленням електрона. У цьому разі ступінь окиснення атома хлору змінюється відповідно до +3 та +5. Найхарактернішою є електроакцепторна здатність ClO_2 .

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

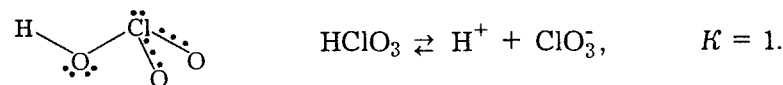


Хлорнувата кислота, хлорати. Оксид хлору(V) Cl_2O_5 невідомий, але існують відповідна йому *хлорнувата кислота* HClO_3 та її солі — *хлорати*. Кислоту HClO_3 у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 40 % (мас.). Розбавлений розчин HClO_3 стійкий, концентрована HClO_3 — нестійка і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

Хлорнувату кислоту добувають дією сірчаної кислоти на хлорат барію:

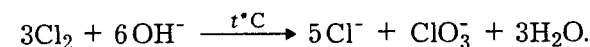


У водних розчинах HClO_3 — сильна одноосновна кислота:

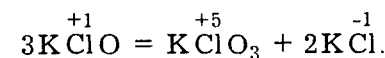


У водному розчині вона практично повністю дисоціює. Так, в 1 л розчині за температури 18°C уявний ступінь її дисоціації становить 79 %.

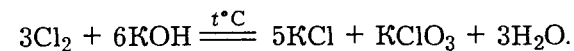
Загальний спосіб добування хлоратів — реакція диспропорціонування хлору в гарячих розчинах лугів:



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



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



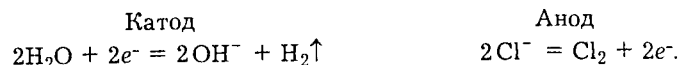
Оскільки KClO_3 у воді розчиняється менше, ніж KCl (відповідно 3 і 28 г у 100 г води за температури 0°C), його легко виділити з розчину під час охолодження.

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

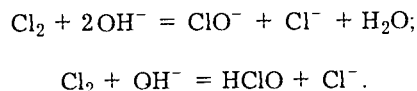
У промислових масштабах виробляють хлорати натрію, калію, магнію та кальцію. Хлорат натрію добувають практично тільки електрохімічним окисненням розчинів NaCl , хлорат калію (як малорозчинний у воді) — за реакцією обміну між KCl та NaClO_3 або $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$.

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

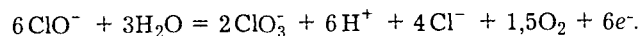
Первинні процеси на електродах:



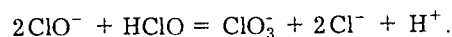
У разі змішування анодних та катодних продуктів утворюються гіпохлорит та хлорнуватиста кислота:



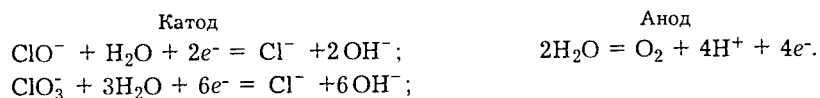
Процес подальшого електрохімічного окиснення іонів ClO^- до ClO_3^- можна подати рівнянням



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

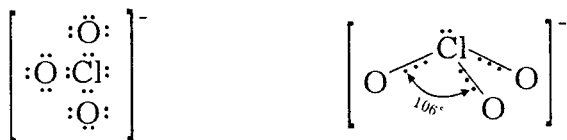


Побічними реакціями є:



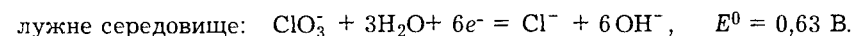
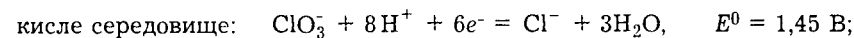
Щоб запобігти відновленню іонів ClO^- та ClO_3^- , використовують захист катода плівкою основних сполук хрому. Для цього у розчин електроліту додають 5–6 г/л дихромату натрію $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Катоди виготовляють із сталі, аноди — із графіту.

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



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

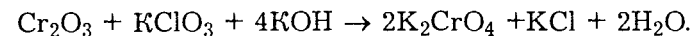
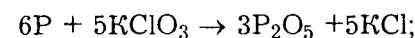
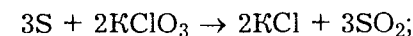
За властивостями HClO_3 нагадує азотну кислоту, зокрема її суміш з HCl — сильний окисник типу царської горілки, хоча загалом розчини HClO_3 та її солей мають меншу окиснювальну здатність порівняно з розчинами хлорнуватистої і хлористої кислот та їхніх солей:



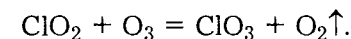
Під час нагрівання хлорати плавляться, а за температури близько 400°C починають розкладатися. У цьому разі відбуваються дві паралельні екзотермічні реакції:



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



Оксид хлору(VI). Оксид хлору(VI) ClO_3 утворюється внаслідок окиснення озоном оксиду хлору(IV):



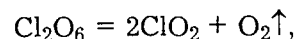
Молекула ClO_3 парамагнітна. Наявність непарного числа валентних електронів зумовлює її значну здатність до утворення діамагнітного димеру Cl_2O_6 . Стан рівноваги



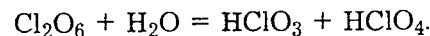
у паровій фазі зміщений уліво, а в конденсованому стані — практично цілком управо.

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

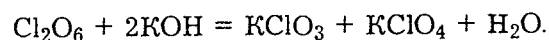
Вже за кімнатної температури цей оксид поступово розкладається:



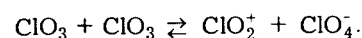
а за наявності органічних відновників — вибухає. З водою взаємодія відбувається дуже енергійно, внаслідок чого утворюються хлорнувата та хлорна кислоти:



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

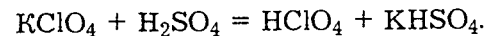


Відносно висока температура кристалізації Cl_2O_6 може свідчити про встановлення в рідкому оксиді рівноваги:



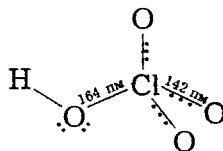
Вважають, що кристалічна ґратка твердого оксиду Cl_2O_6 побудована з іонів ClO_2^+ та ClO_4^- .

Хлорна кислота, перхлорати. Хлорна кислота HClO_4 відома у вільному стані. Її добувають за реакцією обміну з перхлоратів дією концентрованої сірчаної кислоти:

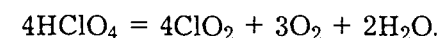


Перебіг реакції забезпечується безперервною відгонкою хлорної кислоти за зниженого тиску.

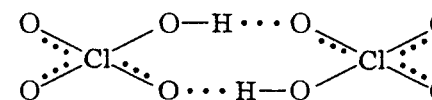
Молекула HClO_4 має тетраедричну будову з трьома атомами кисню в основі тетраедра та гідроксильною групою у вершині. Внаслідок додаткового π -зв'язування за рахунок вільних $3d$ -орбіталей атома хлору та двоелектронних орбіталей атомів кисню скорочуються зв'язки між атомом хлору та периферійними атомами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



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



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

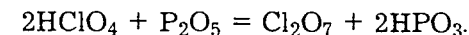


Під час охолодження водних розчинів хлорної кислоти випадають кристалогідрати, які містять від однієї ($t_{\text{пл}} = 49,9 \text{ }^\circ\text{C}$) до трьох молекул води. Кристалогідрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ є ізоморфним перхлорату амонію NH_4ClO_4 , що дає підставу розглядати його як перхлорат гідроксонію $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$.

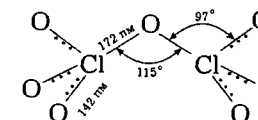
Хлорна кислота одноосновна, у водних розчинах є найсильнішою з усіх відомих кисневмісних кислот (приблизно в мільярд разів сильніша за HNO_3):



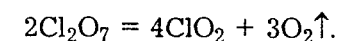
Ангідрид хлорної кислоти Cl_2O_7 добувають зневодненням хлорної кислоти оксидом P_2O_5 :



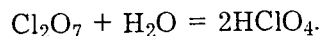
Структура молекули Cl_2O_7 відповідає двом тетраедрам, сполученим спільною вершиною через містковий атом кисню. Проте така формула не відображає того факту, що довжина кожного із зовнішніх зв'язків Cl—O становить 142 пм, що на 28 пм менше за довжину одинарного ковалентного зв'язку в молекулі Cl_2O (170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



За кімнатної температури оксид Cl_2O_7 — оліїста безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -90 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 83 \text{ }^\circ\text{C}$). Внаслідок високої ендотермічності ($\Delta H_{f,298}^0 = 262,8 \text{ кДж/моль}$) Cl_2O_7 вибухає від удару чи нагрівання до температури понад $120 \text{ }^\circ\text{C}$:



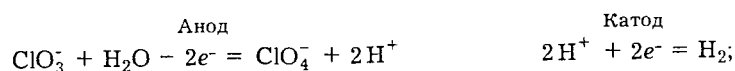
Сильні вибухи спричинює також його контакт з речовинами, які здатні окиснюватися. Водночас оксид Cl_2O_7 - найстабільніший з усіх оксидів хлору. Під час розчинення у воді він повільно утворює хлорну кислоту:



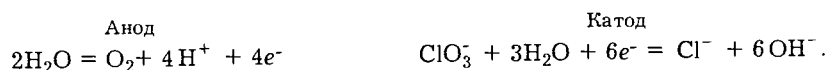
Соли хлорної кислоти — *перхлорати* — добувають хімічним та електрохімічним способами. Як зазначалось вище, перхлорат калію KClO_4 утворюється внаслідок термічного диспропорціонування KClO_3 за відсутності каталізаторів. Перхлорат натрію NaClO_4 у промислових масштабах добувають електрохімічним окисненням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

Хлорат натрію NaClO_4 добувають електролізом розчину, який містить 500–700 г/л NaClO_3 , за температури 30–60 °С.

Основні реакції на електродах:



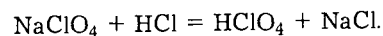
Побічні реакції:



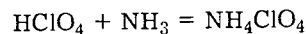
З метою запобігання відновленню хлорату на катоді до розчину додають 0,5% дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, який утворює захисні плівки.

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

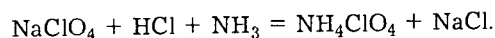
З перхлорату натрію добувають хлорну кислоту



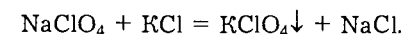
Перхлорат амонію в промисловості одержують за реакцією нейтралізації хлорної кислоти аміаком:



або з перхлорату натрію:



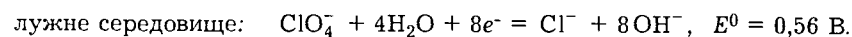
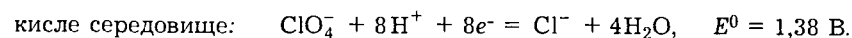
Перхлорат калію крім термічного розкладу хлорату калію добувають також за реакцією обміну:



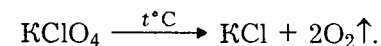
Перебіг цієї реакції зумовлений значно меншою розчинністю KClO_4 порівняно з NaClO_4 .

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

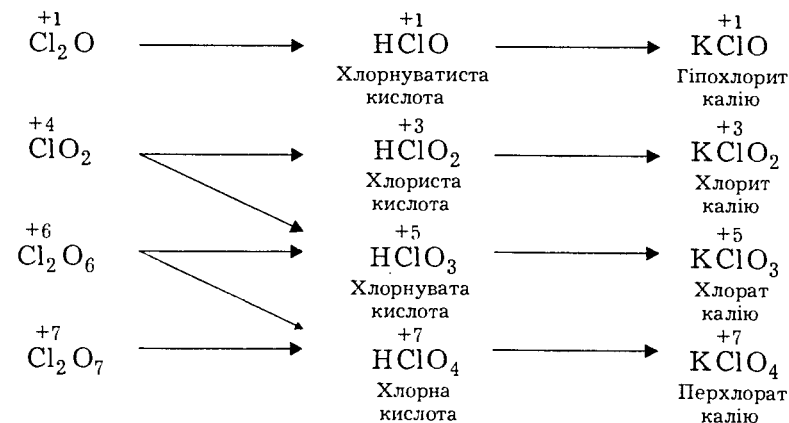
Окиснювальні властивості хлорної кислоти та її солей виражені меншою мірою, ніж хлорнуватистої, хлористої, хлорнуватої кислот та їхніх солей:



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



Порівняння властивостей кисневмісних сполук хлору. Співвідношення між різними формами кисневих сполук хлору можна подати такою схемою:

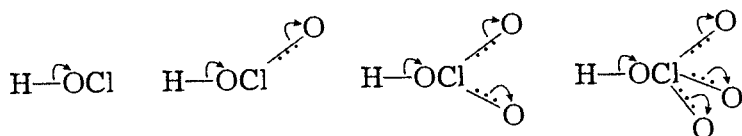


У ряду кисневмісних кислот хлору в міру збільшення числа атомів кисню, сполучених з кислотоутворювачем, закономірно зростає їхня сила і послаблюється окиснювальна здатність.

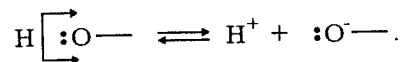
Зростання сили кислоти в напрямку від хлорнуватої до хлорної:

Кислота	HClO	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
K	3,2 · 10 ⁻²	1 · 10 ⁻²	1	~ 10 ⁹

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

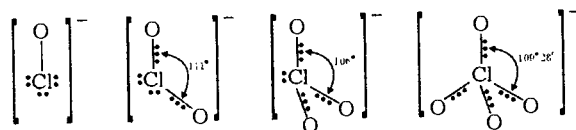


Внаслідок зростання іонної частки зв'язку Н—О посилюється його здатність до гетеролітичної дисоціації під дією полярних молекул води:



Водночас у цьому самому напрямку зростає делокалізація негативного заряду утвореного аніона: якщо у ClO⁻ цей заряд зосереджений переважно на одному атомі кисню, то у ClO₄⁻ він рівномірно розподілений між чотирма атомами кисню, що сприяє стабілізації іона і зменшує енергію притягання до нього протона.

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



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

В аніонах центральний атом хлору перебуває в стані sp³-гібридизації. В ряду ClO⁻ — ClO₂⁻ — ClO₃⁻ — ClO₄⁻ стійкість аніонів зростає. Це пояснюють зростанням координаційної насиченості атома галогену: в міру зменшення числа неподілених електронних пар ступінь викривлення тетраедра зменшується, і в іона ClO₄⁻, в якого неподілені пари електронів відсутні, досягається структура правильного тетраедра. Крім того, в такій самій послідовності зростає роль π-зв'язування. Про це свідчить закономірне зменшення довжини зв'язку Cl—O та зростання його міцності, що відповідає збільшенню кратності зв'язку від 1 в іона ClO⁻ до 1,5 в іона ClO₄⁻.

Взагалі для атомів важких неперехідних елементів у тетраедричних структурах типу EO₄ⁿ⁻ характерне використання своїх d-орбіталей для утворення π-зв'язків, особливо з киснем. Центральний атом утворює σ-зв'язки за рахунок своїх sp³-гібридизованих орбіталей. Додаткове π-зв'язування забезпечується донорно-акцепторною взаємодією вільних 3d-орбіталей з двоелектронними 2p-орбіталами атома кисню, тобто π-зв'язки мають координаційну природу. Вважають, що всі d-орбіталі здатні певною мірою перекриватися з p-орбіталами периферійних атомів, причому дві з них (d_{x²-y²} та d_{xy}) особливо придатні для такого перекривання (рис. 6.69).

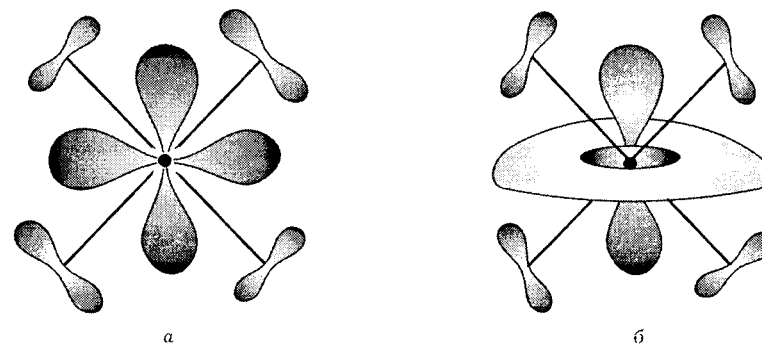
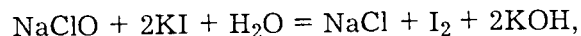


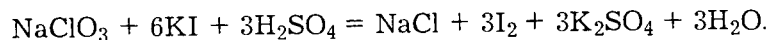
Рис. 6.69. Умовні схеми перекривання p-орбіталей атома кисню з d_{x²-y²} (а) та d_{xy}-орбітально (б) центрального атома в тетраедричних молекулах

Відповідно до припущення про реалізацію p-d-зв'язку перебувають значення довжин зв'язків у іонах SiO₄⁴⁻ — PO₄³⁻ — SO₄²⁻ — ClO₄⁻ тетраедричної будови. За рахунок додаткового π-зв'язування усі вони коротші порівняно з довжинами простих одинарних зв'язків (наприклад, для ClO₄⁻ ця різниця становить 25 пм).

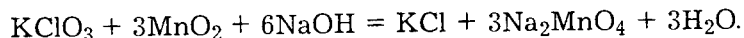
Зазначені структурні та енергетичні чинники зумовлюють підвищення стійкості аніонів у ряду $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$, що призводить до відповідного зменшення їхньої окиснювальної здатності. Так, гіпохлорити виявляють окиснювальну активність у будь-якому середовищі, наприклад:



а хлорати окиснюють інші речовини тільки в дуже кислому середовищі:



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

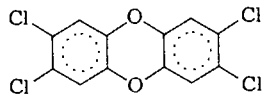


Окиснювальна здатність перхлоратів у водних розчинах практично не виявляється.

Застосування

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

Хлор у величезних кількостях використовують для хлорування органічних речовин, у тім числі для виробництва 1,2-дихлоретану, хлороформу, різних типів барвників, хлорбензолу, хлоретену ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) — мономера для виготовлення полівінілхлориду, хлоркаучуків тощо. Важливе значення мають хлоромісні фармацевтичні препарати, інсектициди (наприклад, гексахлороциклогексан, парадихлорбензол), стимулятори росту рослин, гербіциди (наприклад, 2,4,5-трихлорфеноксіцтова кислота та її ефіри) тощо. Водночас, поряд з корисними хлорорганічними речовинами існують похідні хлору, які належать до сильних отрут, наприклад *іприт* $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (гірчична олія), *діоксин*



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

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

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

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

Галузі застосування перхлоратів амонію та калію зумовлені їх високою окиснювальною здатністю під час термічного розкладу. Їх використовують як окисники у ракетному паливі, а перхлорат натрію — у піротехнічних сумішах. Безводний перхлорат магнію $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (технічна назва *ангідрон*) є ефективним осушником, який легко піддається регенерації.

§ 19. Бром, йод, астат

Загальна характеристика

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

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

Як зазначалося вище, перехід від типових елементів фтору та хлору до елементів підгрупи бром супроводжується появою

повністю заповненого 3d-підрівня, що внаслідок сильного d-стиснення зумовлює значне стягування усієї електронної густини атома бром до ядра. Це сприяє збереженню при переході від хлору до бром до досить високих електронегативності та окиснювальної здатності. Саме тому закономірним є виявлення бромом та його сполуками вторинної періодичності (див. с. 442). При цьому вважають, що 4d¹⁰-електрони атома йоду вже не мають такого значного впливу на властивості елемента та його сполук. З цих позицій можна пояснити той факт, що для атома бром ступінь окиснення +7 не характерний, а для йоду сполуки з вищим ступенем окиснення більш стійкі й відомі давно.

Поширення в природі

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

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

Йодиди також є у морській воді, але їх вміст дуже малий (близько $5 \cdot 10^{-6}$ %), що виключає можливість добування йоду з цього природного джерела. Водночас існують морські водорості, які накопичують значну кількість йоду. До них належить, наприклад, ламінарія (морська капуста), зола якої містить до 0,5 % йоду. У вигляді солі KIO₃ йод трапляється в покладах чилійської селітри NaNO₃. Найбільше промислове значення мають бурові води, які містять близько $3 \cdot 10^{-3}$ % йоду.

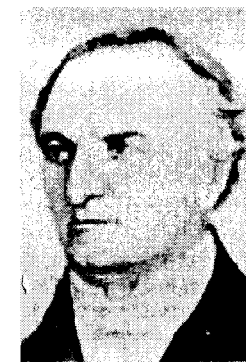
Сполуки йоду відіграють важливу роль у регулюванні обміну речовин у живих організмах. В організмах тварин він накопичується переважно у щитовидній залозі. Організм людини містить близько 35 мг йоду, з яких ~15 мг перебуває у щитовидній залозі.

Історична довідка

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

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

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



Антуан Жером Балар

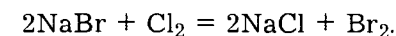
Бернар Куртуа (1777–1838) — французький хімік. Працював асистентом відомого хіміка Л. Ж. Тенара. У 1811 р. відкрив йод. Після смерті батька дістав у спадок завод з виробництва селітри. У 20-х роках XIX ст. припинив виробництво селітри і розпочав випуск йоду та його сполук. Проте цей захід Б. Куртуа виявився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

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

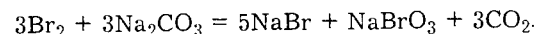
Прості речовини

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

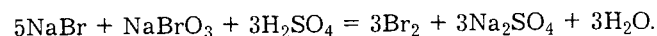
Бром добувають з морської води, води солоних озер, з відходів калійного виробництва та підземних бурових вод окисненням бромідів, які в них містяться, хлором з наступною відгонкою бром у Br₂ струменем водяної пари та повітря:



Під час добування бром у морської або солоної озерної води її підкислюють сірчаною кислотою до pH = 3,5 та обробляють хлором. Бром, який виділяється, відганяють потоком повітря в розчин NaOH, Ca(OH)₂ або Na₂CO₃, де він зв'язується, наприклад:

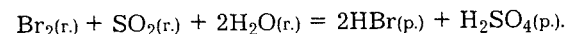


Для виділення бром отриманий розчин підкислюють, створюючи умови для перебігу окисно-відновної реакції:



Технічний бром містить домішки хлору. Для вилучення останнього бром обробляють концентрованим розчином CaBr₂, який відновлює хлор до CaCl₂. У безводному стані бром отримують перегонкою його суміші з концентрованою H₂SO₄.

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

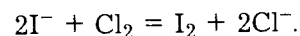


Отримані кислоти вимивають з пари у скруберах (адсорберах) водою, після чого вдруге обробляють суміш кислот хлором з подальшим вилученням бром водяною парою:

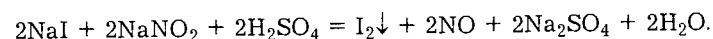


Максимальний вихід бром досягається, якщо pH не перевищує 3,5. Для отримання 1 т бром необхідно переробити близько 22000 т морської води.

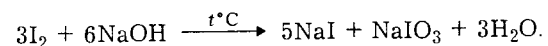
Йод добувають переважно з бурових вод, покладів селітри NaNO₃ або золи морських водоростей, окисненням йодидів хлором з подальшою адсорбцією йоду I₂ активованим вугіллям або вилученням повітрям чи екстракцією:



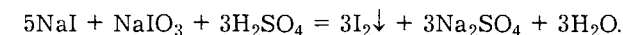
Для добування йоду з йодидів бурових вод їх піддають окисненню хлором або нітритом натрію:



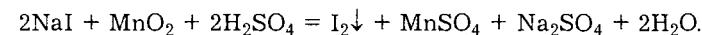
Йод, який виділяється, адсорбують активованим вугіллям. Для його вилучення адсорбат обробляють гарячим розчином NaOH, внаслідок чого відбувається реакція



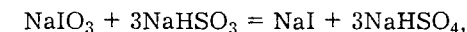
Утворений розчин підкислюють, за цих умов знову виділяється вільний йод:



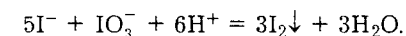
У разі добування йоду із золи морських водоростей її обробляють водою. Після випаровування розчину з нього осаджується більшість хлоридів та сульфатів, а йодиди, як більш розчинні солі, залишаються у розчині. З останнього йод вилучають окисненням йодидів хлором або MnO₂ за реакцією



Значну частину світового виробництва йоду одержують з покладів нітратів, наприклад чилійської селітри NaNO₃. Ці поклади містять близько 0,2 % йодату натрію NaIO₃. Спочатку з вихідної сировини викристалізують нітрат натрію, а йодат, який залишається у розчині, відновлюють гідросульфідом натрію:

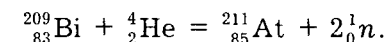


після чого йод виділяють з йодидів окисненням додатковою кількістю йодату:



Осад йоду відокремлюють фільтруванням та очищують перегонкою.

Для астату відомі тільки радіоактивні ізотопи з малим періодом існування. Наприклад, із природних ізоотопів найстійкішим є нуклід ²¹¹₈₅At з періодом напіврозпаду T_{1/2} = 54 с. З цієї причини у поверхневому шарі земної кори завтовшки 1,6 км міститься лише близько 70 мг астату. Його сліди виявлено також у продуктах радіоактивного розпаду урану та торію. Із штучних нуклідів астату найстабільнішим є ²¹⁰₈₅At (T_{1/2} = 8,3 год). Добувають астат опромінюванням металічного бісмуту або торію α-частинками високої енергії:



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

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

Йод за звичайних умов — фіолетово-чорна кристалічна речовина з ромбічною ґраткою, яка побудована з молекул I₂, та металічним блиском. Під час нагрівання він легко сублимує з утворенням фіолетової пари, яка складається з молекул I₂. Йод погано розчиняється у воді (0,028 г у 100 г води за температури 20 °С) і набагато краще — в органічних розчинниках, наприклад у спирті (20,5 г I₂ у 100 г спирту за температури 5 °С), ефірі (20,6 г у 100 г ефіру за температури 17 °С).

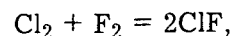
Нуклідний склад природних сполук бромю такий: ⁷⁹Br (50, 5%), ⁸¹Br (49,5 %). Йод є моноізотопним елементом, на Землі трапляється тільки нуклід ¹²⁷I. Астат стабільних ізотопів не має, тому на відміну від інших галогенів вивчений недостатньо.

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

Послаблення окиснювальної здатності в ряду галогенів можна проілюструвати їх реакціями з воднем. Взаємодія фтору з воднем відбувається з вибухом навіть у темряві та за дуже низької температури. Хлор з воднем реагує енергійно, але початок реакції необхідно ініціювати нагріванням чи опроміненням. Утворення бромоводню HBr з простих речовин бромю і водню відбувається досить повільно і лише під час нагрівання. Реакція ж йоду з воднем потребує підвищеної температури, за якої значна частина HI знову розкладається на вихідні речовини, тобто взаємодія не йде до кінця, в системі встановлюється рівновага. Ці спостереження узгоджуються з послідовністю зміни вільної енергії Гіббса утворення сполук $\Delta G_{f,298}^0$ під час взаємодії галогенів з воднем:

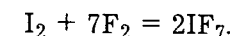
Галогеноводень	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	-273	-95	-53	1,8

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



з останнього під час нагрівання в надлишку фтору добувають ClF₃, а з нього за температури 350 °С та тиску 25 МПа — ClF₅.

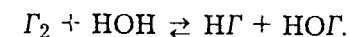
Аналогічно реагує із фтором і бром, а йод I₂ утворює *гептафторид йоду*:



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

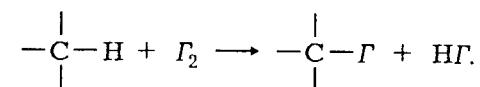


У разі розчинення бромю та йоду у воді встановлюється рівновага гідролітичного диспропорціювання:



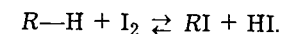
Порівняно з хлором стан рівноваги для бромю та йоду сильніше зміщений вліво (константи рівноваги становлять: для хлору $K = 4 \cdot 10^{-4}$, для бромю $K = 7,2 \cdot 10^{-9}$, для йоду $K = 2,0 \cdot 10^{-13}$). Зміщення стану рівноваги у бік утворення вихідної речовини в ряду Cl₂—Br₂—I₂ пояснюється тим, що в цьому ряду значно зростає відновна здатність галогенід-іонів, внаслідок чого полегшується їх окиснення другим продуктом диспропорціювання (НОГ) з утворенням вихідного галогену (I₂) та води.

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

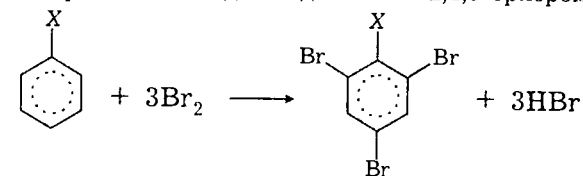


Активність галогенів у таких реакціях заміщення водню зменшується у послідовності: F₂ > Cl₂ > Br₂ > I₂.

Реакції за участю йоду мають оборотний характер:

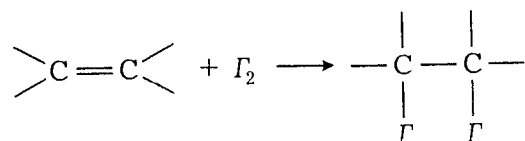


Досить легко відбуваються реакції хлору та бромю з ароматичними сполуками. Наприклад, під час бромовання аніліну або фенолу бромною водою з розчинів швидко виділяються 2,4,6-трибромпохідні:



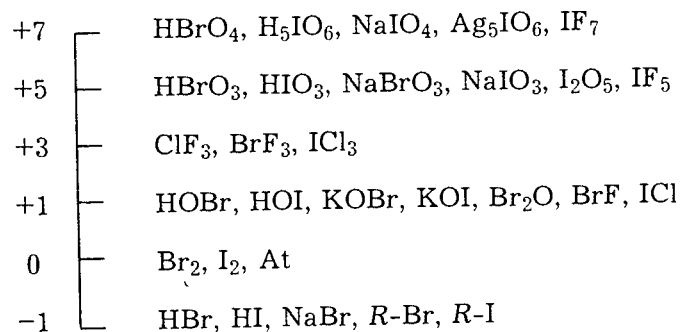
(де X — $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$), тому взаємодія з бромною водою є чутливою реакцією на фенол.

Приєднання галогенів за місцем подвійних зв'язків



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

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

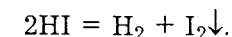


Сполуки

Галогеноводні. Деякі властивості HBr та HI порівняно з HCl та HF наведено в табл. 6.19.

У ряду HF—HCl—HBr—HI в міру зростання радіусів атомів галогенів закономірно збільшується довжина зв'язку і зменшується його енергія. Послаблення зв'язку Н—Г у наведеному ряду зумовлене зменшенням ступеня перекривання електронних орбіталей атомів водню та галогену, причому сама ділянка перекривання розміщується на більшій відстані від ядра атома галогену і сильніше екранується більшим числом проміжних енергетичних рівнів. З цієї причини термічна стійкість галогеноводнів знижується. Так, якщо фтороводень розкладається лише

за дуже високих температур (близько 3500 °С), то йодоводень значною мірою розкладається вже за температури 300 °С:



Таблиця 6.19. Порівняння властивостей галогеноводнів

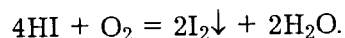
Властивість	HF	HCl	HBr	HI
Довжина зв'язку Н—Г, пм	92	128	141	160
Енергія зв'язку, кДж/моль	565	431	364	297
Стандартна ентальпія утворення, $\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	-270,9	-92,8	-34	26,6
Електричний момент диполя μ , Кл·м	$0,640 \cdot 10^{-29}$	$0,347 \cdot 10^{-29}$	$0,263 \cdot 10^{-29}$	$0,127 \cdot 10^{-29}$
Температура плавлення, °С	-83,4	-114,2	-86,9	-50,8
Температура кипіння, °С	19,5	-85,1	-66,8	-35,8
Розчинність, НГ/Н ₂ O (за об'ємом)	∞ (за 0 °С)	500 (за 0 °С)	600 (за 0 °С)	425 (за 10 °С)
Вміст НГ в азеотропній суміші, %	20	24	48	57

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

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

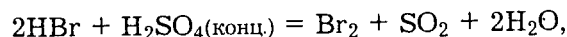
В окисно-відновних реакціях кислоти НГ можуть бути як окисниками, так і відновниками. Перша їх властивість зумовлена наявністю іонів водню H^+ , які можуть приймати електрони від металів, розміщених у ряду електрохімічних потенціалів до водню ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < 0$), друга — іонів галогену,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

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

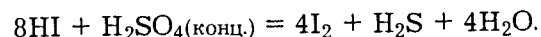


Бромоводнева кислота взаємодіє з киснем значно повільніше, а хлороводнева — не окиснюється молекулярним киснем.

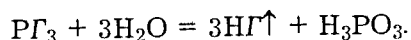
Аналогічні залежності спостерігаються також у відношенні галогеноводнів до концентрованої сірчаної кислоти. Так, HF і HCl з нею не взаємодіють, тому їх добувають дією H₂SO₄ на відповідні солі. Бромоводень відновлює концентровану H₂SO₄ під час нагрівання до SO₂:



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

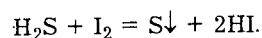
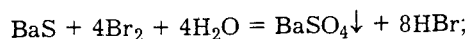


Внаслідок перебігу цих реакцій HBr та HI не можна добути взаємодією їхніх солей з концентрованою H₂SO₄; для цього використовують гідролітичний розклад броміду та йодиду фосфору, наприклад:



Щоб спеціально не синтезувати PF₃, можна поступово додавати Br₂ до залитого водою червоного фосфору або доливати суспензію останнього до змоченого водою йоду.

Розчини HBr та HI зручно добувати за реакціями



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

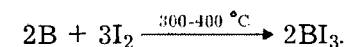
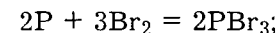
Галогеніди. Броміди та йодиди металів подібні до хлоридів. У міру зростання іонного радіуса галогену та підвищення його здатності до поляризації зменшується іонність і збільшується ковалентність зв'язку. З цих причин у ряду фторид — хлорид — бромід — йодид знижуються температури плавлення та кипіння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

Галогенід калію	KF	KCl	KBr	KI
$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	-537,7	-408,6	-380,1	-322,8
Температура плавлення, °C	858	770	730	686
Температура кипіння, °C	1513	1407	1380	1324

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

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

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



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

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

Молекули моногалогенідів лінійні, полярні, σ-зв'язок між їхніми атомами є двоцентровим двоелектронним. Структура молекул трифторидів — тригональна біпіраміда, в якій два кути в основі зайняті неподіленими електронними парами атома галогену (рис. 6.70, а). Молекули пентафторидів мають форму тетрагональної біпіраміди, одну з

вершин якої займає неподілена пара електронів атома галогену (див. рис. 6.70, б), а молекула IF_7 має форму пентагональної біпіраміди (див. рис. 6.70, в).

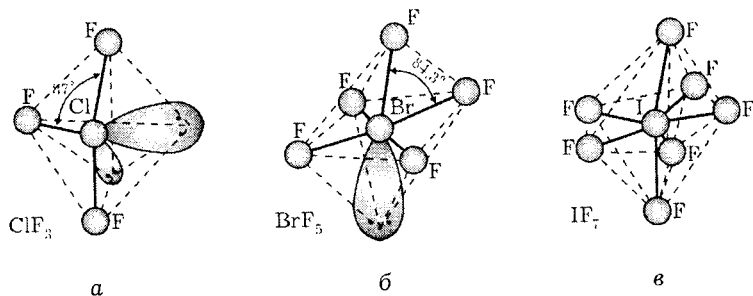
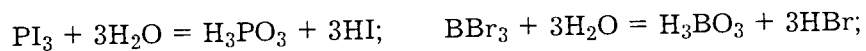


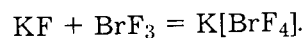
Рис. 6.70. Структури молекул ClF_3 (а), BrF_5 (б) і IF_7 (в)

Міжгалогідні сполуки є дуже реакційноздатними, мають сильні окиснювальні властивості.

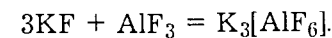
За своєю хімічною природою іонні галогеніди є основними, іонно-ковалентні — амфотерними, ковалентні — кислотними сполуками. Оскільки хлориди, броміди та йодиди лужних і лужноземельних металів — солі сильних кислот та основ, то у водному розчині вони не піддаються гідролізу. Іонно-ковалентні галогеніди, наприклад $AlCl_3$, $CrCl_3$, $AlBr_3$, гідролізують за катіонном слабкої основи. Ковалентні галогеніди у воді гідролізують повністю з утворенням галогеноводневої та відповідної іншої кислоти, тобто вони є галогенангідрідами кислот, наприклад:



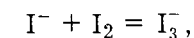
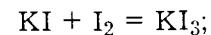
Внаслідок взаємодії між галогенідами різної хімічної природи утворюються комплексні сполуки (галогеніди здатні виявляти властивості основ і кислот за Льюїсом), наприклад:



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



Іони I^- здатні приєднувати молекули йоду з утворенням полійодидів:



завдяки чому елементарний йод добре розчиняється у розчинах йодидів. Саме утворенням розчинних полійодидів пояснюють той експериментальний факт, що I_2 , який виділяється в разі часткового окиснення HI або йодидів, не випадає в осад, а залишається у розчині.

Аналогічно полійодид-іонам можуть утворюватись іони Br_3^- і Cl_3^- , а також іони I_3^- , які побудовані різними галогенами (за винятком фтору), наприклад ICl_2^- , IBr_2^- , $BrCl_2^-$. Рівновага процесу утворення полігалогенід-іонів залежить від природи галогену:



У ряду $Cl - Br - I$ стійкість іонів I_3^- стрімко зростає, константа рівноваги відповідно становить: для хлору 0,2, для броду 17, для йоду 140. Результатом існування цих рівноваг є вища розчинність вільних галогенів у розчинах галогенідів порівняно з чистою водою.

Іони I_3^- мають лінійну структуру. Згідно з методом молекулярних орбіталей, вони утворюються за рахунок виникнення трицентрових молекулярних орбіталей внаслідок комбінації трьох атомних p-орбіталей (рис. 6.71).

Одна з молекулярних орбіталей — трицентрова зв'язувальна ($\psi_{MO} \approx \psi_{Ca} + \psi_{Cr}$), друга — двоцентрова незв'язуюча ($\psi_{MO} \approx \psi_{Cr}$), третя — трицентрова розпушувальна ($\psi_{MO} \approx \psi_{Ca} - \psi_{Cr}$). Чотири електрони зв'язку займають зв'язувальну та незв'язувальну молекулярні орбіталі, а розпушувальна молекулярна орбіталь залишається вакантною. Цим забезпечується стійкість трицентрового чотириелектронного зв'язку.

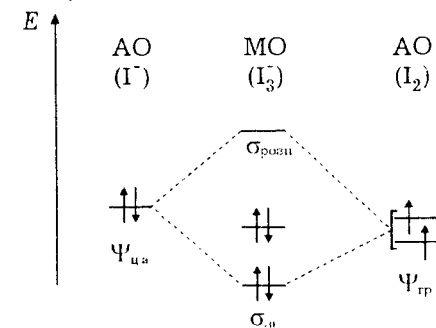
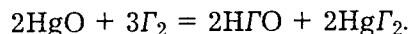
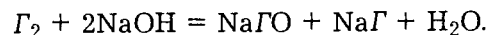


Рис. 6.71. Діаграма молекулярних орбіталей для трицентрової чотириелектронної взаємодії

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



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

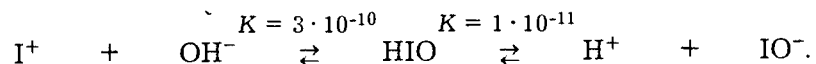


Найпоширенішими є гіпоброміти калію та натрію, які виділені у твердому стані у вигляді кристалогідратів: $\text{KBrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBrO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

HGO — слабкі одноосновні кислоти, їх сила зменшується в такій послідовності:

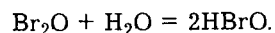
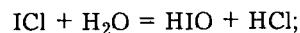
Кислота	HClO	HBrO	HIO
K	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-11}$

Це пояснюють зростанням у цьому напрямку радіуса атома галогену, відповідним зменшенням його електронегативності, внаслідок чого знижується полярність і зростає міцність зв'язку $\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{O}}$. Дуже слабка йоднуватиста кислота виявляє властивості амфотерного гідроксиду, причому константа дисоціації HIO за кислотним типом навіть дещо менша, ніж за основним:



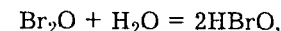
Існування катіона I^+ можна розглядати, як здатність йоду виявляти деякі властивості, характерні для металів.

Бінарні сполуки бромну(I) та йодну(I) — малополярні речовини кислотного характеру, про що свідчить їх відношення до води:



Оксид Br_2O ($t_{\text{пл}} = -17^\circ\text{C}$, з розкладом) — червоно-коричнева рідина, дуже нестійка. Він є одним із продуктів термічного розкладу оксиду бромну(IV) BrO_2 , який, у свою чергу, утворюється під дією тліючого

електричного розряду на сильно охолоджену суміш O_2 з парою Br_2 . Оксид Br_2O взаємодіє з водою:



тобто є ангідридом бромнуватистої кислоти. Для HIO ангідрид невідомий.

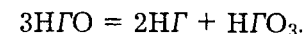
Кислоти HGO є сильними окисниками. У ряду $\text{HClO}-\text{HBrO}-\text{HIO}$ окиснювальна здатність зменшується, що зумовлено зниженням електронегативності атомів кислотоутворювача. В цій самій послідовності також закономірно зменшуються стандартні електродні потенціали реакцій

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

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

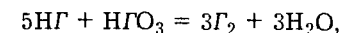
Аніон	ClO^-	BrO^-	IO^-
$E^0, \text{В}$	0,89	0,76	0,49

Для HBrO та HIO , подібно до HClO , характерні реакції диспропорціювання за схемою

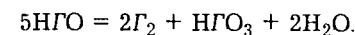


Ця реакція відбувається повільно з хлорнуватистою кислотою HClO , а з бромнуватистою і йоднуватистою кислотами її швидкість сильно зростає.

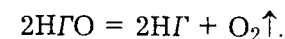
У разі бромнуватистої й особливо йоднуватистої кислот на зазначений основний процес сильно впливає окисно-відновна взаємодія HG з окисниками — HGO та HGO_3 :



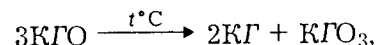
тому загальне рівняння розкладу бромнуватистої та йоднуватистої кислот має вигляд



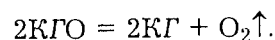
Аналогічно HClO кислоти HBrO і HIO під час опромінення світлом розкладаються в розчині за схемою



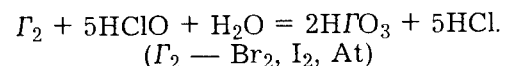
Гіпоброміти та гіпойодити за своїми властивостями подібні до гіпохлоритів. Під час нагрівання вони легко диспропорціують:



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



Бромнувата та йоднувата кислоти. Бромнувату HBrO_3 та йоднувату HIO_3 кислоти одержують дією сильних окисників на відповідні галогени:

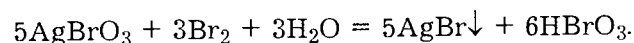


Йоднувату кислоту зазвичай добувають взаємодією йоду з міцною азотною кислотою:



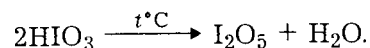
Під час концентрування добутого розчину та його охолодження виділяються безбарвні кристали HIO_3 з температурою плавлення 110 °С.

Розчини бромнуватої кислоти можна отримати також за реакцією

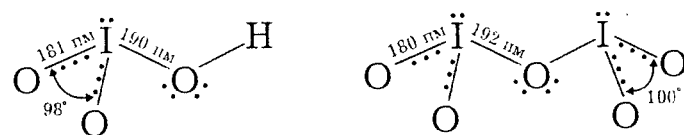


Кислоту HBrO_3 у вільному стані не виділено, вона існує тільки у розчинах до 50 % (мас.), HIO_3 — існує у вільному стані. Отже, в послідовності HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 стійкість кислот зростає.

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

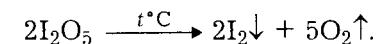


Йоднувата кислота та її ангідрид мають таку будову молекул:

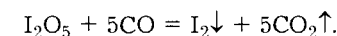


Для кислот HClO_3 та HBrO_3 ангідриди невідомі.

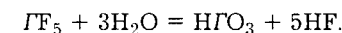
Йоднуватий ангідрид I_2O_5 — дуже гігроскопічна безбарвна кристалічна речовина, яка зазвичай має рожевий або жовтуватий відтінок внаслідок наявності слідів йоду. З водою він утворює кислоту. На відміну від оксидів інших галогенів I_2O_5 — термодинамічно стійка сполука, розкладається тільки в разі нагрівання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



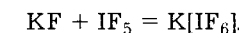
Завдяки своїй окиснювальній здатності оксид йоду(V) використовують у газовому аналізі для кількісного визначення CO:



Кислотні властивості мають також фториди брому(V) та йоду(V):



Під час взаємодії з основними фторидами вони утворюють комплексні солі:

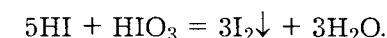
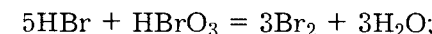


Загалом HGO_3 — сильні одноосновні кислоти, їх сила зменшується в напрямку від хлорнуватої до йоднуватої кислоти:

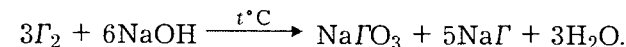
Кислота	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
K	1	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$

Така послідовність зміни сили кислот зумовлена послабленням електронегативності атома галогену, що спричинює зменшення полярності зв'язку $\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{O}}\text{GO}_2$ та його здатність до дисоціації під дією полярних молекул води.

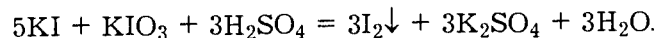
Кислоти HGO_3 мають окиснювальні властивості, їх активність закономірно послаблюється в ряду HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 , тобто в напрямку зменшення електронегативності атома галогену та зростання стійкості сполук:



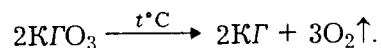
Загальний метод добування солей цих кислот полягає в проведенні процесу диспропорціювання відповідного галогену в гарячому лужному розчині:



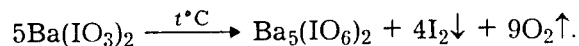
У лужних та нейтральних розчинах солі цих кислот мають низьку окиснювальну здатність, але вона значно зростає у кислому середовищі за рахунок утворення відповідних кислот. Наприклад, KIO_3 практично не окиснює KI у нейтральному середовищі, але ця реакція легко відбувається в кислому:



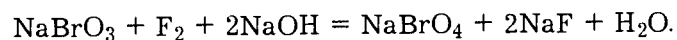
Водночас у разі прожарювання тверді солі є дуже сильними окисниками, оскільки за цих умов вони інтенсивно розкладаються з виділенням активного кисню:



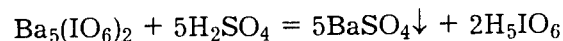
Як уже зазначалося, тверді хлорати під час нагрівання диспропорціують з утворенням суміші перхлорату та хлориду. На відміну від них йодати розкладаються до *періодатів*, які є солями ортоїодної кислоти:



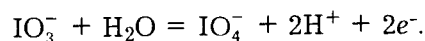
Бромна та йодна кислоти. У ряду сполук $\text{Cl}(\text{VII})$ — $\text{Br}(\text{VII})$ — $\text{I}(\text{VII})$ для бромну чітко простежується вторинна періодичність, зумовлена значним ефектом *d*-стиснення. З цієї причини, на відміну від хлору та йоду, ступінь окиснення +7 для бромну нехарактерний, тому існування *бромної кислоти* HBrO_4 було вперше доведене лише у 1968 р. Цю кислоту не виділено у вільному стані. Солі бромної кислоти (*пербромати*) отримують окисненням броматів у лужному середовищі дуже сильними окисниками:



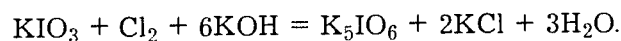
Йодна кислота — гігроскопічна кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 130^\circ\text{C}$, з розкладом). Її добувають з відповідних солей за реакціями обміну:



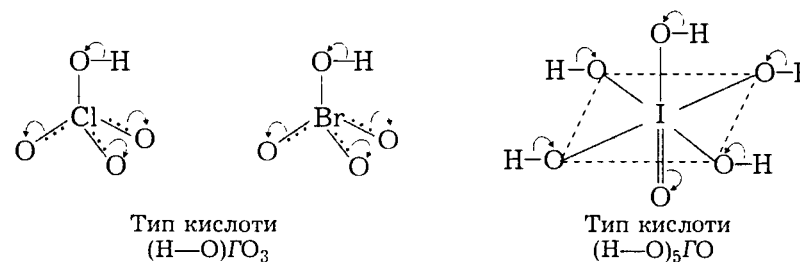
або електроділітичним окисненням йоднуватої кислоти у водному розчині:



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

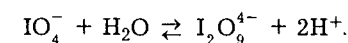
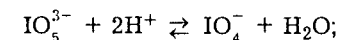
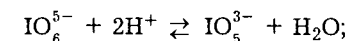


Атом галогену в аніонах хлорної і бромної кислот сполучений з чотирма атомами кисню, його валентні орбіталі перебувають у стані sp^3 -гібридизації. Стійкість sp^3 -гібридизованого стану в ряду сполук $\text{Cl}(\text{VII})$ — $\text{Br}(\text{VII})$ — $\text{I}(\text{VII})$ різко зменшується. З цієї причини бромна кислота дуже нестійка, а в йодній кислоті H_5IO_6 ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) атом йоду перебуває в sp^3d^2 -гібридизованому стані, тобто координаційне число атомів йоду в цій кислоті дорівнює шести:



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

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



Дві перші реакції відбуваються в кислому середовищі, третя - в лужному. Залежно від концентрації та кислотності розчину утворюються солі: орто- (IO_6^{5-}), мезо- (IO_5^{3-}) мета- (IO_4^-) та диперіодати ($\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$), наприклад відомі солі срібла: Ag_5IO_6 , $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$, Ag_3IO_5 , Ag_2HIO_5 , AgIO_4 .

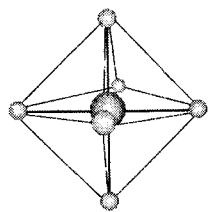
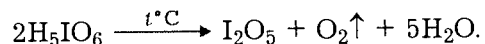


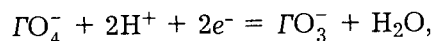
Рис. 6.72. Структура періодат-іона IO_6^{5-}

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

Під час нагрівання до температури плавлення ортоїодна кислота розкладається:



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



які становлять для сполук хлору 1,19 В, бромну — 1,76 В, йоду — 1,65 В.

Застосування

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

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

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

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



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

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

Йодатометрія — метод визначення відновників за реакцією їх окиснення йодатом калію KIO_3 .

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

6.6. p-ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ

§ 20. Загальна характеристика p-елементів VIII групи. Благородні гази

До p-елементів VIII групи належать гелій He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe та радон Rn, які складають головну підгрупу.

Атоми цих елементів мають завершені зовнішні електронні шари, тому електронна конфігурація валентних підрівнів їхніх атомів в основному стані має вигляд $1s^2$ (He) та ns^2np^6 (решта елементів). Завдяки дуже високій стійкості електронних конфігурацій вони загалом характеризуються великими значеннями енергій іонізації та хімічною інертністю, тому їх називають ще благородними (інертними) газами. У вільному стані вони існують у вигляді атомів (одноатомних молекул). Атоми гелію ($1s^2$), неону ($2s^22p^6$) та аргону ($3s^23p^6$) мають особливо стійку електронну будову, тому сполуки валентного типу для них невідомі.

Криптон ($4s^24p^6$), ксенон ($5s^25p^6$) та радон ($6s^26p^6$) відрізняються від попередніх благородних газів більшими розмірами атомів та відповідно меншими енергіями іонізації. Вони здатні утворювати сполуки, які найчастіше мають низьку стійкість.

Початковим етапом вивчення хімічних властивостей інертних газів вважають синтез у 1939 р. їхніх гідратів сталого складу типу $\text{E} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хоча саме існування таких речовин було дуже цікавим для теорії і практики, проте їх не можна було розглядати як вияв інертними газами хімічної активності.

Розвиток хімії благородних газів розпочався лише в 1962 р., коли англійський хімік Н. Бартлет вперше синтезував фториди ксенону. Невдовзі було доведено, що аналогічні сполуки можуть утворювати не лише ксенон, а й радон і навіть криптон. Із

простих речовин тільки фтор здатний безпосередньо взаємодіяти з цими трьома благородними газами. Навіть кисень, який є другим за значенням електронегативності елементом після фтору, з ними не реагує. Кисневі сполуки благородних газів одержують непрямими способами з відповідних фторидів.

Ніл Бартлет (нар. 1932) — американський хімік-неорганік. Основні його дослідження стосуються сполук, які містять атоми в незвичайних ступенях окиснення. Вперше синтезував справжню хімічну сполуку благородного газу ХеPtF₆ (1962). Одержав низку нових бінарних фторидів інертних газів.

Нині хімія благородних газів є досить розвинутою галуззю неорганічної хімії — досліджено шляхи добування, будова та властивості численних похідних криптону, ксенону та радону, ступені окиснення атомів елементів яких можуть сягати +8.

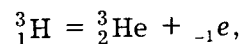
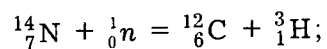
Деякі характеристики благородних газів наведено у табл. 6.20.

Таблиця 6.20. Характеристики благородних газів

Показник	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Порядковий номер	2	10	18	36	54	86
Відносна атомна маса	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,30	[222]
Радіус атома, пм	122	160	192	198	218	220
Енергія іонізації, еВ	24,59	21,57	15,76	14,00	12,13	10,75
кДж/моль	2372,9	2081,5	1520,8	1351,0	1170,5	1037,4
Вміст у земній корі, % (об.)	5 · 10 ⁻⁴	1,8 · 10 ⁻³	0,93	1,1 · 10 ⁻⁴	8,6 · 10 ⁻⁶	6 · 10 ⁻²⁰

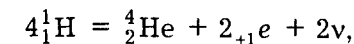
Поширення в природі

Благородні гази на Землі містяться переважно в атмосфері. Гелій утворюється під час розпаду радіоактивних елементів. Так, у разі радіоактивного розпаду 1 г урану утворюються 1,1 · 10⁻⁷ см³ нукліда ⁴He в рік. Гелій у помітних кількостях міститься у природному газі та газі, який виділяється з нафтових свердловин, у мінералах і самородних металах. Нуклід ³He утворюється внаслідок перебігу ядерних реакцій, які ініціюються космічним випромінюванням, наприклад:



де ${}_{-1}e$ — електрон.

Гелій належить до найпоширеніших (після водню) елементів космосу. У величезних кількостях він є на Сонці і зорях. Накопичення ⁴He у Всесвіті спричинює головна термоядерна реакція, яка слугує джерелом сонячної та зоряної енергії:



де ${}_{+1}e$ — позитрон, ν — нейтрино.

Аргон — найпоширеніший на Землі благородний газ, основна маса якого зосереджена в атмосфері.

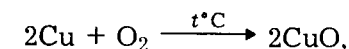
Криптон і ксенон містяться в повітрі, деякі ізотопи криптону та ксенону утворюються під час розкладу урану.

Радон — радіоактивний хімічний елемент. Він утворюється внаслідок радіоактивного розпаду радю. Його найбільш довгоживучий нуклід ²²²86Rn з періодом напіврозпаду 3,8229 діб є продуктом α -розпаду ²²⁶88Rn.

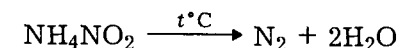
Історична довідка

Перше повідомлення про наявність у повітрі благородних газів стосується 1785 р., коли видатний англійський хімік Г. Кавендіш, вивчаючи дію електричного розряду на повітря за наявності лугів, звернув увагу на той факт, що мала частина повітря не взяла участь у взаємодії і не увібралася лугом. Цей дослід свідчив про наявність у повітрі інертної складової, але Г. Кавендіш не зробив цього висновку.

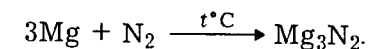
У 1894 р. англійський фізик Д. У. Релей (1842–1919) визначив, що густина азоту, отриманого з повітря при зв'язуванні кисню нагрітою міддю



становить 1,2521 г/л, що істотно перевищує густину чистого азоту, який утворюється під час розкладу нітриту амонію:



і становить 1,2505 г/л. Пізніше інертна домішка в азоті, одержаному з повітря, була виділена англійським хіміком і фізиком У. Рамзаєм (1852–1916) за допомогою кількісного зв'язування азоту магнієм:



Виявилося, що відносна густина нового газу за воднем становить 18, а не 14, як азоту.

7 серпня 1894 р. Д. У. Релей та У. Рамзай повідомили про відкриття нового елемента — аргону, вміст якого в повітрі досягає майже 1 %.

У 1868 р. Ж. Жансен (1824–1898) і Дж. Н. Лок'єр (1836–1920) виявили в сонячному спектрі жовту лінію, яка не відповідала жодному з відомих на той час елементів. У 1895 р. У. Рамзай відкрив цей елемент. Він виділив з мінералу клевету газ, у спектрі якого теж була ця жовта лінія. Одночасно з ним Г. Кайзер (1854–1912), також спектральним методом, довів наявність невідомого газу в повітрі. Новому елементу було дано назву гелій, яка походить від грецького слова $\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$ — сонце.



Уільям Рамзай

Уільям Рамзай (1852–1916) — англійський хімік і фізик, член Лондонського королівського товариства (з 1888), його президент у 1907–1909 рр. Запропонував (1893) спосіб визначення молекулярних мас рідин за величиною поверхневого натягу. Спільно з Д. У. Релеєм відкрив (1894) аргон та описав його властивості. Довів (1895) існування гелію на Землі. Спільно з хіміком М. У. Траверсом відкрив (1898) неон, криптон і ксенон та визначив їх атомні маси. В 1900 р. одночасно з Д. І. Менделєєвим запропонував включити до періодичної системи особливу групу — групу благородних газів. Лауреат Нобелівської премії (1904).

У 1898 р. У. Рамзай та М. У. Траверс (1872–1961) одержали неон, криптон і ксенон фракційним випаровуванням «сумішного» аргону, який виявився складною сумішшю благородних газів.

Радон у вигляді нукліда $^{222}_{86}\text{Rn}$ був відкритий у 1900 р. Ф. Дорном (1848–1916). У тому самому році великий англійський фізик Е. Резерфорд довів існування нукліда $^{220}_{86}\text{Rn}$.

Прості речовини

Добування. У промисловості в найбільших кількостях добувають аргон та гелій, у набагато менших — інші благородні гази.

Аргон добувають у процесі розділення повітря за його глибокого охолодження, а також з відходів газів синтезу аміаку.

Гелій виділяють із природних газів методом глибокого охолодження. У цьому разі метан та інші складові газової суміші скраплюються, а гелій, який має нижчу порівняно з ними температуру кипіння, залишається у газоподібному стані.

Неон добувають разом з гелієм як побічні продукти процесу розділення скрапленого повітря. Суміш гелію і неону розділяють на складові за допомогою адсорбційного або конденсаційного методу. Зміст першого полягає у значно більшій здатності неону порівняно з гелієм до адсорбції активованим вугіллям у разі охолодження рідким азотом. Конденсаційний метод полягає у виморожуванні неону під час охолодження суміші газів рідким воднем.

Криптон і ксенон у промисловості добувають фракційним розділенням рідкого повітря.

Радон зазвичай одержують із солей радію. У стані рівноваги з 1 г радію за температури 0 °С та тиску 101 325 Па перебувають 0,66 мм³ радону.

Фізичні властивості. Благородні гази у вигляді простих речовин складаються з одноатомних молекул, що зумовлено завершеністю електронних оболонок їхніх атомів, тому двоатомних молекул зі зв'язками між власними атомами вони не утворюють.

Енергетична стійкість електронної конфігурації атомів цих елементів є причиною високої енергії іонізації їхніх атомів, від'ємного значення енергії спорідненості до електрона та малої здатності електронних оболонок до деформації під дією зовнішнього електричного поля. Тому в конденсованому стані простих речовин сили дисперсійної взаємодії між частинками дуже слабкі й за звичайних умов усі благородні гази є безбарвними газоподібними речовинами з низькими температурами і теплотами плавлення та кипіння. З цих самих причин вони мають малу розчинність у воді.

Водночас від гелію до радону в міру збільшення атомних радіусів елементів підвищується здатність до поляризації їхніх атомів, закономірно зростають температури і теплоти плавлення та кипіння простих речовин, розчинність у воді, адсорбційна активність тощо, наприклад:

Благородний газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Відносна здатність до поляризації	1	2	3	12	20	—
Температура плавлення, °С	-272,6 (за 2,5 МПа)	-248,6	-189,3	-157,1	-111,8	-71,0
Температура кипіння, °С	-268,93	-245,9	-185,9	-153,2	-108,1	-62,0

Найменш поляризований гелій характеризується найнижчими температурами плавлення і кипіння. Він гірше від інших газів розчиняється у воді (за температури 0 °С в 1 л води роз-

чиняється менше, ніж 10 мл гелію). У більшого за розміром атома аргону температури плавлення і кипіння зростають більш ніж на 80 °С, а розчинність у воді становить близько 60 мл/л (за температури 0 °С).

Гелій взагалі має унікальні властивості. За тиску 0,1 МПа він не кристалізується (див. рис. 6.73). Крім того, за температури 2,19 К і нормального тиску він переходить зі звичайної рідкої модифікації He (I) у низькотемпературну рідку модифікацію

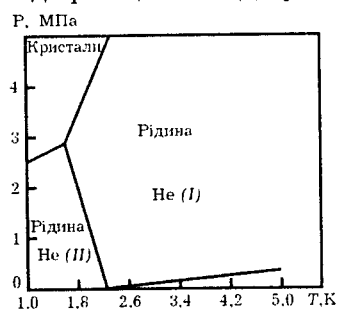


Рис. 6.73. Діаграма стану гелію

He(II), яка має незвичайні властивості: спокійне кипіння, величезну теплопровідність (у 300 мільйонів разів більшу, ніж звичайний He (I)), надтекучість (відсутність в'язкості). Явище надтекучості було відкрито у 1938 р. видатним російським фізиком П. Л. Капіцею (1894–1984) (Нобелівська премія, 1978 р.) і пояснене на основі квантово-механічних уявлень видатним російським фізиком Л. Д. Ландау (1908–1968) (Нобелівська премія, 1962 р.).

Благородні газу здатні утворювати гідрати приблизного складу $E \cdot 6H_2O$, в яких визначальну роль відіграють сили Й. Ван-дер-Ваальса (1837–1923). Вони належать до сполук включення (*клатратів*), в яких атоми газів вкорінюються у порожнини кристалічних ґраток води. Клатрати добувають кристалізацією води, над якою відповідний благородний газ перебуває під великим тиском. У ряду He—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn у міру зростання радіусів атомів закономірно збільшується енергія міжмолекулярної взаємодії у гідратах та зростає їхня стійкість. Так, для одержання гідрату ксенону достатньо за температури 0 °С створити тиск газу дещо більший за атмосферний. Водночас, щоб одержати гідрати неону, аргону та криптому за температури 0 °С необхідно створити значно більший тиск благородного газу: відповідно 1,5, 15 та 30 МПа. Клатрати за участю гелію не утворюються, його атоми дуже малі порівняно з розмірами порожнин кристалічних ґраток твердої води. Про збільшення стійкості клатратів у послідовності $Ar \cdot 6H_2O$ — $Kr \cdot 6H_2O$ — $Xe \cdot 6H_2O$ свідчать також результати вимірювання тиску насиченої пари води над ними. Так, температура, за якої пружність дисоціації зазначених клатратів досягає атмосферного тиску і вони розкладаються, становить: відповідно -43, -28 та -4 °С.

Крім гідратів відомі також інші молекулярні сполуки благородних газів клатратного типу, наприклад із фенолом $Xe \cdot 3C_6H_5OH$, $Rn \cdot 2C_6H_5OH$, толуолом $Rn \cdot 2C_6H_5CH_3$, гідрохіноном тощо.

Різну стійкість клатратних сполук благородних газів використовують для їх розділення.

Природний гелій складається з двох стабільних нуклідів: ${}^4_2\text{He}$ та ${}^3_2\text{He}$. Їх відносний вміст не є сталою величиною і залежить від джерела утворення гелію. Проте у їхніх сумішах завжди значно переважає нуклід ${}^4_2\text{He}$. Так, вміст нукліда ${}^3_2\text{He}$ у суміші, добутий з повітря, досягає $1,2 \cdot 10^{-7} \%$, із природного газу — $(0,2—120) \cdot 10^{-7} \%$, з радіоактивних мінералів — $0,2 \cdot 10^{-7} \%$.

Неон у природі має три стабільних нукліди: ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ (90,92 %), ${}^{21}_{10}\text{Ne}$ (0,26 %), ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ (8,82 %). Наведені цифри стосуються зразків неону атмосферного походження. Штучно одержано низку радіоактивних ізотопів неону, але всі вони нестійкі.

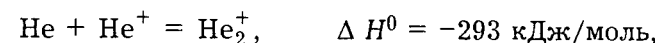
Аргон у природі складається з трьох стабільних нуклідів, вміст яких в атмосфері становить: ${}^{40}_{18}\text{Ar}$ (99,60 %), ${}^{38}_{18}\text{Ar}$ (0,063 %), ${}^{36}_{18}\text{Ar}$ (0,337 %). Найпоширенішим є найважчий з ізотопів аргону ${}^{40}_{18}\text{Ar}$, що зумовлює порушення періодичності зміни атомних мас елементів у періодичній системі — атомна маса аргону більша, ніж наступного елемента — калію.

Криптон має шість стабільних нуклідів: ${}^{78}_{36}\text{Kr}$, ${}^{80}_{36}\text{Kr}$, ${}^{82}_{36}\text{Kr}$, ${}^{83}_{36}\text{Kr}$, ${}^{84}_{36}\text{Kr}$ (56,9 %) і ${}^{86}_{36}\text{Kr}$ (17,37 %) (цифри стосуються криптому атмосферного походження).

Природний ксенон складається із суміші дев'яти стабільних нуклідів, з яких найпоширенішими є такі: ${}^{129}_{54}\text{Xe}$ (26,44 %), ${}^{131}_{54}\text{Xe}$ (21,18 %), ${}^{132}_{54}\text{Xe}$ (26,89 %).

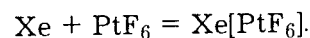
Радон належить до радіоактивних хімічних елементів, стабільних ізотопів він не має. Крім нуклідів ${}^{222}_{86}\text{Rn}$ і ${}^{220}_{86}\text{Rn}$ ($T_{1/2} = 54,5$ с) отримано багато інших. Нині відомо 19 нуклідів радону з масовими числами 204 та 206—224.

Хімічні властивості. За звичайних умов гелій, неон та аргон — хімічно інертні речовини. Тільки в разі сильного збудження атомів, наприклад у високотемпературному газовому стані, гелій та неон здатні утворювати молекулярні іони He_2^+ і Ne_2^+ . Можливість їх існування пояснюється методом молекулярних орбіталей:



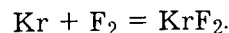
але за звичайних умов такі іони нестійкі, легко захоплюють електрон, якого не вистачає, і перетворюються на два нейтральні атоми.

Можливість існування сполук решти благородних газів вперше було доведено у 1962 р., коли американський хімік Н. Барлет синтезував *гексафтороплатинат ксенону*:

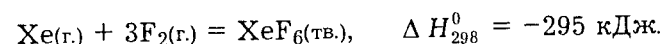
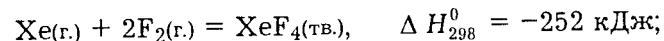
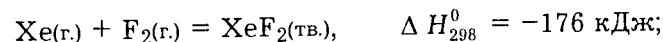


Невдовзі було отримано інші подібні речовини — $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$, $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$, а також фториди ксенону.

Криптон, ксенон та радон здатні безпосередньо реагувати зі фтором. Криптон під час окиснення фтором утворює KrF_2 :



Фториди більш активного ксенону утворюються з виділенням теплоти:



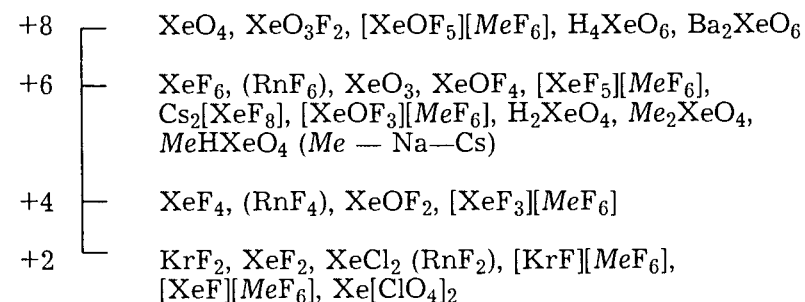
Продукти окиснення ксенону фтором залежать від складу суміші вихідних речовин, тривалості та умов взаємодії. У разі нагрівання ксенону зі фтором за атмосферного тиску утворюється переважно тетрафторид ксенону XeF_4 , а за умов надлишку фтору та тиску 6 МПа — гексафторид ксенону XeF_6 . Під дією електричного розряду або ультрафіолетового опромінення на суміш ксенону зі фтором утворюється дифторид ксенону XeF_2 .

У фторидах відносно малоактивний криптон зазвичай має ступінь окиснення +2. Похідні криптому(II) дуже нечисленні й існують тільки за низьких температур.

Більш активний та найбільш досліджений ксенон у своїх досить численних складних сполуках виявляє широкий спектр ступенів окиснення, найчастіше +2, +4, +6, +8. Крім того, у деяких комплексах типу $\text{Xe}[\text{MeF}_6]$ ($\text{Me} — \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Sb}$) він має ступінь окиснення +1. Для ксенону відомі не тільки фториди та фторокомплекси, а й хлориди, оксиди, кислоти та їхні солі.

Можна було б очікувати, що похідні радону ще більш різноманітні та міцні, але їх добуванню і дослідженню заважає дуже висока радіоактивність радону. Оскільки внаслідок його випромінювання утворені ним речовини руйнуються, то дані про сполуки радону обмежені.

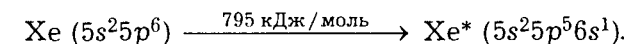
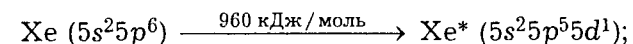
Класифікація основних типів неорганічних сполук криптому, ксенону та радону за ступенями їх окиснення подана наведеною нижче схемою:



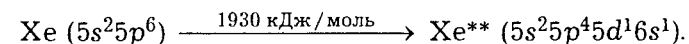
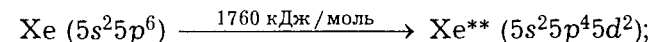
Сполуки

Сполуки криптому, ксенону та радону. Різноманітні похідні благородних газів добувають з їхніх фторидів, які, в свою чергу, одержують за реакціями між простими речовинами.

Утворення хімічних зв'язків у молекулах фторидів благородних газів неможливо пояснити розпаровуванням їхніх валентних електронів внаслідок переходу р-електронів на інші підрівні, оскільки це потребує дуже великих затрат енергії. Так, для переведення атома ксенону з нормального стану $5s^25p^6$ у збуджений необхідна енергія, яка оцінюється такими значеннями:



Ще більша енергія потрібна для двохелектронного збудження атомів:



Така велика витрата енергії не може бути скомпенсована теплотою утворення двохелектронних двоцентрових зв'язків.

Для пояснення існування сполук криптому, ксенону і радону використовують уявлення про трицентрові чотириелектронні зв'язки. Так, у лінійній молекулі XeF_2 в утворенні зв'язків беруть участь одна двохелектронна 5р-орбіталь атома ксенону та дві одноелектронні 2р-орбіталі атомів фтору. За методом молекулярних орбіталей, внаслідок їх взаємодії виникають три

молекулярні орбіталі — зв'язувальна, незв'язувальна та розпушувальна (рис. 6.74).

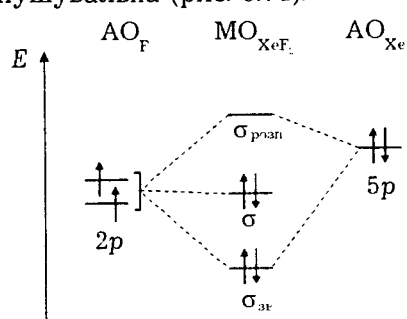


Рис. 6.74. Схема утворення трицентрових орбіталей молекули XeF_2

Незв'язувальна МО зосереджена практично тільки на атомах фтору, тому в трицентрових зв'язках електронна густина завжди значною мірою концентрується на крайніх атомах. Оскільки центральний атом виступає донором електронної пари, то міцність зв'язків має зростати в разі зменшення його енергії іонізації. Це пояснює той факт, що сполуки гелію, неону та аргону невідомі, а сполуки решти благородних газів з меншими енергіями іонізації — відомі.

Утворення молекул XeF_4 та XeF_6 можна пояснити виникненням відповідно двох і трьох трицентрових зв'язків, аналогічних зв'язкам у дифториді ксенону XeF_2 . Оскільки кожна 5p-орбіталь атома ксенону здатна утворити лінійний фрагмент F—Xe—F, то це пояснює квадратну будову молекули тетрафториду ксенону XeF_4 та октаедричну — гексафториду ксенону XeF_6 (рис. 6.75).

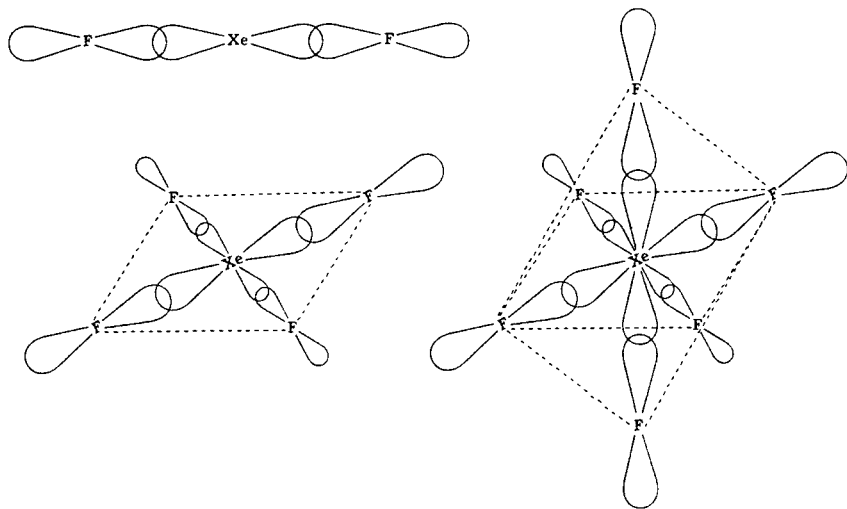
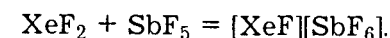


Рис. 6.75. Схеми будови трицентрових молекулярних орбіталей молекул XeF_2 , XeF_4 , XeF_6

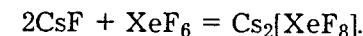
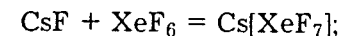
Згідно з електронною теорією кислот та основ у ряду фторидів ксенону в міру збільшення його ступеня окиснення простежується загальна закономірність, характерна для бінарних сполук елементів, — послаблюються основні і посилюються кислотні властивості. Так, з цих позицій XeF_2 — основний фторид, він утворює комплекси з типовими кислотними фторидами, наприклад:



Крім того, XeF_2 вступає в реакції заміщення з утворенням солеподібних сполук:

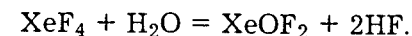


Кислотна природа гексафториду ксенону XeF_6 виявляється під час його взаємодії з основними фторидами, наприклад:

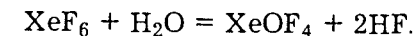


Фтороксенати(VI) цезію та рубідію — стійкі сполуки, які розкладаються за температур понад 400°C .

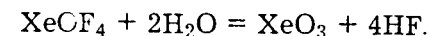
Продуктом гідролізу XeF_4 водяною парою є вибухонебезпечний оксофторид ксенону(IV):



Гексафторид ксенону в разі гідролізу під дією вологого повітря перетворюється на оксофторид ксенону(VI), який є безбарвною рідиною:

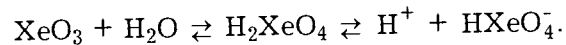


Під час подальшого гідролізу утворюється оксид ксенону(VI):



Оксид XeO_3 — тверда дуже вибухонебезпечна речовина (вибухає за слабого нагрівання або удару), її молекула має пірамідальну будову (валентний кут $\angle\text{O—Xe—O} = 103^\circ$, $d_{\text{Xe—O}} = 176$ пм). За кімнатної температури він поступово розкладається на прості речовини. Цей оксид розчиняється у воді, виявляючи влас-

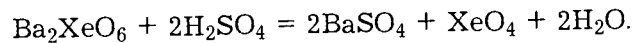
тивості кислотного оксиду. У водному розчині встановлюється рівновага:



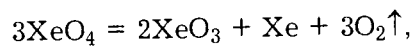
У нейтральному середовищі рівновага значно зміщена вліво, а в сильно лужному — вправо. У цьому разі утворюються ксенати металів складу MeHXeO_4 та Me_2XeO_4 , а також солі ксенонової кислоти H_6XeO_6 , перші три константи дисоціації якої становлять: $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-11}$. Наприклад, Ba_3XeO_6 — малорозчинна досить стійка сіль, яка розкладається за температури 250 °С.

У лужних розчинах озон окиснює ксенати до перксенатів типу Me_4XeO_6 . Іон XeO_6^{4-} має структуру октаедра з атомом ксенону в центрі.

Під дією безводної сірчаної кислоти на перксенати за низької температури утворюється оксид ксенону(VIII):



Молекула XeO_4 має форму тетраедра з атомом ксенону в центрі ($d_{\text{Xe-O}} = 160$ пм). За звичайних умов оксид XeO_4 — газ, який повільно розкладається:



а в твердому стані вибухає навіть за температури -40 °С.

Сполуки благородних газів — дуже сильні окисники. Так, іон XeO_6^{4-} у кислому середовищі виявляє сильнішу окиснювальну здатність навіть порівняно зі фтором. Цей іон у водних розчинах є найсильнішим з усіх відомих окисників, йому відповідає стандартний електродний потенціал $E_{\text{XeO}_6^{4-}/\text{Xe}}^0 = 3,0$ В.

Завдяки високій окиснювальній здатності цих речовин були одержані сполуки практично усіх елементів з їх вищими ступенями окиснення. Наприклад, за допомогою KrF_2 та XeF_2 були синтезовані невідомі раніше фториди AuF_5 , BrF_7 .

Застосування

Найширше використовують аргон. Його у великих кількостях застосовують для створення інертного середовища в металургійних процесах під час добування берилію, титану, танталу, літію тощо, які здатні реагувати з іншими газами. Аргон також широко застосовують у різних хімічних процесах, які потребують створення інертного середовища.

Дуже поширеним є аргонодугове зварювання нержавіючої сталі, алюмінієвих і алюмомагнієвих сплавів, титану та інших металів, за якого інертне середовище аргону сприяє утворенню чистих та міцних зварних швів.

Аргон застосовують у світлотехніці (лампи розжарювання, флуоресцентні лампи денного світла; колір працюючих аргонових трубок — синьо-блакитний), в електротехніці, ядерній енергетиці (іонізаційні лічильники та камери) тощо.

Як і аргон, гелій широко застосовують для створення захисного середовища під час роботи з речовинами, які здатні реагувати з киснем, азотом та іншими газами. Рідкий гелій використовують для досягнення наднизьких температур під час фізичних досліджень (визначення ентropії кристалів, надпровідності, надтекучості тощо). Гелій та аргон використовують у газових лазерах.

Суміш гелію з киснем застосовують замість повітря для дихання під час проведення підводних робіт на значних глибинах. Заміна азоту на гелій викликана тим, що за високого тиску розчинність азоту в крові сильно зростає, що призводить до тяжких наслідків. На відміну від азоту гелій має низьку розчинність у крові.

Ядра гелію (α -частинки) надзвичайно стійкі, їх широко використовують для проведення ядерних реакцій.

Неон використовують для заповнення газосвітільних (неонових) та сигнальних ламп (для неону характерне червоне світіння), а також у різних електронних процесах, вакуумній техніці тощо.

Криптоном заповнюють лампи розжарювання для зменшення випаровування і збільшення яскравості випромінювання вольфрамової нитки.

Ксенон застосовують як наповнювач кварцових ламп високого тиску, які є найсильнішими джерелами світла.

Радон використовують у медицині, насамперед для «радонових ванн», тобто ванн з води природних джерел, які містять радіоактивний радон, або з води, штучно насиченої радоном. Такі ванни корисні для лікування хвороб, пов'язаних з обміном речовин, захворюваннями суглобів та периферичної нервової системи. Здатність радону адсорбуватися на поверхні металів без помітного проникнення в глибину дає змогу використовувати його для вимірювання площі поверхні металічних предметів.

Фториди криптоно та ксенону завдяки високій окиснювальній здатності використовують у хімічних реакціях як ефективні окисники та фторувальні агенти.

Розділ 7

d-ЕЛЕМЕНТИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

В атомах *d*-елементів електронами заповнюються *d*-підрівні передостаннього енергетичного рівня. На останньому рівні (*ns*-підрівні) перебуває не більше двох електронів, тому всі *d*-елементи є металами.

Багато з цих металів мають високі механічні властивості та стійкість проти корозії, тому їх використовують як конструкційні матеріали.

Провідне місце серед металів за обсягом виробництва посідають сплави заліза — чавун і сталь. До складу цих сплавів як легуючі добавки можуть входити багато інших *d*-елементів (лантан, хром, нікель та ін.). Деякі *d*-метали (мідь, титан, хром та ін.) також використовують як основу конструкційних матеріалів. *d*-Метали та їхні сполуки застосовують як активні каталізатори, а також у різних інших галузях промисловості та в наукових дослідженнях.

Особливості будови атомів *d*-елементів. Перший *d*-елемент — скандій — з'являється у четвертому періоді. В атомах дев'яти елементів, що розміщені за скандієм, заповнюється *3d*-підрівень. Електронна конфігурація валентних підрівнів атомів цих елементів послідовно змінюється від $3d^14s^2$ у скандію до $3d^{10}4s^2$ у цинку. Винятком є атоми хрому та міді, в яких внаслідок «провалювання» електрона на останньому енергетичному рівні залишається по одному електрону: Cr — $3d^54s^1$; Cu — $3d^{10}4s^1$. В атомах *d*-елементів п'ятого періоду електронами заповнюється *4d*-підрівень. Кількість *d*-електронів зростає від одного в атома ітрію Y ($4d^15s^2$) до десяти в атома кадмію Cd ($4d^{10}5s^2$). «Провалювання» електрона в атомах елементів цього ряду стає більш характерним. На останньому енергетичному рівні атомів ніобію Nb, молібдену Mo, рутенію Ru і родію Rh перебуває тільки по одному електрону (Nb — $4d^45s^1$, Mo — $4d^55s^1$, Ru — $4d^75s^1$, Rh — $4d^85s^1$). В атома паладію Pd обидва електрони «провалюються» на передостанній енергетичний рівень ($4d^85s^2 \rightarrow 4d^{10}5s^0$), внаслідок чого на зовнішньому енергетичному рівні (тобто п'ятому енергетичному рівні) електрони відсутні.

У шостому періоді заповнення *5d*-підрівня розпочинається в атома лантану La ($5d^16s^2$), а в наступних 14 елементів, що розміщені після нього, електронами заповнюється *4f*-підрівень. Ці елементи дуже близькі за хімічними властивостями, тому їх об'єднують у родину лантаноїдів. Докладно будову атомів цих елементів розглянуто в розділі 8 «*f*-Елементи періодичної системи».

Подальше заповнення *5d*-підрівня продовжується тільки в атома елемента № 72 — гафнію Hf ($4f^{14}5d^26s^2$) і закінчується в атома ртуті Hg ($4f^{14}5d^{10}6s^2$). «Провалювання» електронів в атомах елементів цього ряду спостерігається в атомах платини та золота (Pt — $4f^{14}5d^96s^1$, Au — $4f^{14}5d^{10}6s^1$).

Елементи сьомого періоду, починаючи з резерфордію $^{261}_{104}\text{Rf}$, теж належать до *d*-елементів. Атоми цих елементів добуто штучно за ядерними реакціями. Всі вони є радіоактивними, їхні ядра швидко розпадаються і тому хімічні властивості цих елементів вивчені мало.

Зміна розмірів атомів *d*-елементів у періодах та підгрупах. У ряду *d*-елементів одного періоду збільшуються заряди атомних ядер, тому притягання електронів до ядра посилюється. Цей ефект лише частково компенсується зростаючою екрануючою дією електронів, число яких збільшується на $(n-1)d$ -підрівні, тому в рядах *d*-елементів у міру зростання зарядів ядер атомні радіуси зменшуються (рис. 7.1), досягаючи мінімуму близько середини кожного ряду. Далі зменшення радіусів атомів практично припиняється, а наприкінці ряду вони навіть дещо зростають. Це пояснюють посиленням відштовхування між електронами, коли на $(n-1)d$ -орбіталях з'являються електронні пари (конфігурації $(n-1)d^6 \rightarrow (n-1)d^{10}$), але в рядах *d*-елементів кожного періоду все ж переважає загальна тенденція до зменшення радіусів атомів. Зменшення радіусів атомів *d*-елементів у межах одного періоду називають *ефектом d-стиснення*.

В атомах елементів однієї підгрупи в міру збільшення номера періоду зростає число енергетичних рівнів, тому радіуси атомів елементів п'ятого періоду більші, ніж відповідних елементів чет-

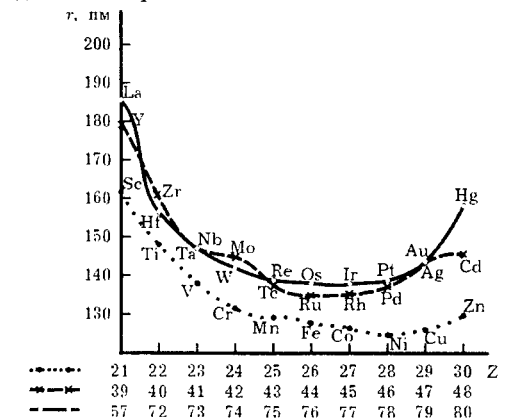


Рис. 7.1. Зміна радіусів *r* атомів *d*-металів залежно від їх порядкового номера *Z*

вертого періоду. Водночас при переході від елементів п'ятого періоду до елементів шостого періоду радіуси атомів мало змінюються, а іноді навіть трохи зменшуються. Це пояснюють тим, що d -елементи шостого періоду (від гафнію до ртуті), розміщені після f -елементів, зазнають наслідків ефекту f -стиснення, яке практично повністю компенсує очікуване зростання радіусів атомів внаслідок збільшення числа енергетичних рівнів (див. рис. 7.1).

Зменшення радіусів атомів у ряду d -елементів кожного періоду і збільшення їх атомної маси зумовлює зростання густини металів (рис. 7.2). Це зростання припиняється наприкінці ряду d -металів, коли радіус їхніх атомів починає зростати, а в останнього d -елемента кожного періоду густина менша, ніж у попередніх.

Температури плавлення d -металів підвищуються у першій половині ряду в кожному періоді (рис. 7.3), а далі починають знижуватися, причому останні елементи ряду є найбільш легкоплавкими. Для d -елементів першої половини ряду причиною цього є збільшення числа електронів, що беруть участь в утворенні металічного зв'язку, в міру зростання їх числа на d -під-

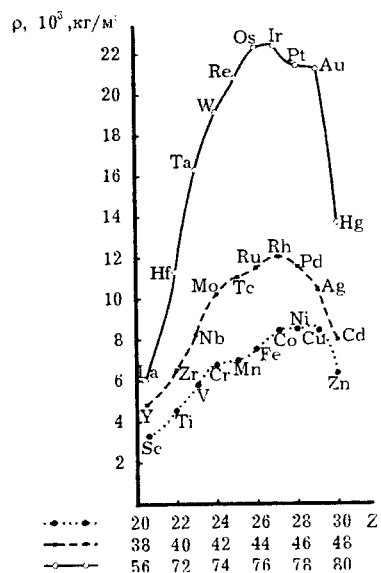


Рис. 7.2. Зміна густини ρ d -металів залежно від їх порядкового номера Z

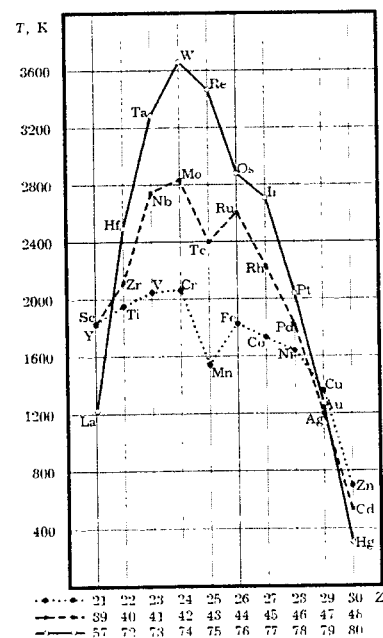


Рис. 7.3. Зміна температури T плавлення d -металів залежно від їх порядкового номера Z

рівні. У другій половині ряду в міру зростання числа d -електронів утворюються електронні пари, які беруть меншу участь в утворенні металічного зв'язку. Так можна пояснити лише головні тенденції у зміні температур плавлення. Однак слід зауважити, що міцність кристалічних ґраток металів, а отже, їх температури плавлення, залежать також від багатьох інших чинників.

У межах підгруп d -елементів температури плавлення найчастіше підвищуються зі збільшенням номера періоду (див. рис. 7.3). Це пов'язано з тим, що різниця енергій $(n-1)d$ - та ns -підрівнів у разі зростання n зменшується і в утворенні металічного зв'язку разом з ns -елекtrонами все більшу участь беруть $(n-1)d$ -електрони.

Зміцнення металічного зв'язку зі зростанням n у межах підгруп d -елементів зумовлює зменшення їх хімічної активності. Справді, в будь-якій реакції за участю металу спочатку треба розірвати зв'язки між його атомами, а витрати енергії на цей стадії зростають зі збільшенням n .

Зміна ступенів окиснення d -елементів у періодах і підгрупах. d -Елементи є металами, для них характерні лише додатні ступені окиснення, які виникають внаслідок віддавання атомами ns - і $(n-1)d$ -електронів. В утворенні хімічних зв'язків насамперед беруть участь s -електрони останнього енергетичного рівня і лише після цього частково або повністю — d -електрони передостаннього рівня. На ns -підрівні найчастіше перебуває два електрони, тому найнижчим ступенем окиснення є +2, найвищий ступінь окиснення відповідає сумарному числу ns і $(n-1)d$ -електронів, якщо d -електрони є неспареними. З цієї причини в першій половині ряду d -елементів найвищі ступені окиснення при збільшенні числа d -електронів зростають від +3 в елементів підгрупи скандію Sc ($(n-1)d^1ns^2$) до +7 в елементів підгрупи мангану Mn ($(n-1)d^5ns^2$) і відповідають номеру груп. У міру подальшого збільшення числа d -електронів число неспарених d -електронів зменшується, спостерігається тенденція до зниження ступенів окиснення (хоч у рутенію Ru та осмію Os найвищий ступінь окиснення досягає +8). В останніх d -елементів кожного періоду (підгрупа цинку, $(n-1)d^{10}ns^2$) найвищий ступінь окиснення становить +2, d -електрони не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків.

Провалювання електронів з ns - на $(n-1)d$ -підрівень істотно не впливає на значення ступенів окиснення за винятком d -елементів I групи. Для цих елементів, на відміну від інших d -елементів, відповідно до числа електронів на останньому енергетичному рівні ($(n-1)d^{10}ns^1$) і підвищеної стійкості повністю заповненого $(n-1)d$ -підрівня характерним стає ступінь окиснення +1.

В елементів кожної підгрупи в міру зростання номера періоду стійкість вищого ступеня окиснення підвищується.

Ця закономірність протилежна тій, що спостерігається у підгрупах p-елементів. Вона пояснюється тим, що в разі зростання головного квантового числа $(n-1)d$ - і ns -підрівні енергетично зближуються. Участь $(n-1)d$ -орбіталей в утворенні хімічних зв'язків зростає, стійкішими стають сполуки, в яких зв'язки утворюються $(n-1)d$ - і ns -орбіталами одночасно. Отже, у підгрупах d-елементів спостерігаються такі закономірності: зі зростанням номера періоду підвищуються температури плавлення металів, зменшується їх хімічна активність, зростає стійкість найвищих ступенів окиснення.

Цим закономірностям не підлягають елементи підгруп скандію і цинку. В атомах елементів підгрупи скандію d-підрівень тільки починає заповнюватись, єдиний d-електрон не дуже міцно утримується ядром атома. Ці елементи більш подібні до s-елементів, що розміщені перед ними в періодичній системі, ніж до решти d-елементів. В атомах елементів підгрупи цинку d-підрівень завершений і d-електрони не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків.

7.1. d-ЕЛЕМЕНТИ III ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів III групи

До d-елементів III групи належать скандій Sc, ітрій Y, лантан La та актиній Ac. Всі вони є першими членами рядів d-елементів у кожному періоді, на $(n-1)d$ -підрівні їхніх атомів з'являється один електрон: $(n-1)d^1ns^2$. Цей один електрон не дуже міцно зв'язаний з ядром атома, і в хімічних реакціях атоми легко віддають його разом із зовнішніми s-електронами, тому в сполуках ці елементи мають сталий ступінь окиснення +3 (у простих речовинах — 0).

Скандій Sc, ітрій Y, лантан La та актиній Ac у періодичній системі розміщені безпосередньо за лужноземельними металами і подібні до них більшою мірою, ніж до інших d-елементів. Як і в підгрупах s-елементів, збільшення радіусів атомів у міру зростання номера періоду зумовлює значне зростання активності металів, закономірну зміну властивостей їхніх сполук.

За розмірами атомів і хімічною активністю елементи підгрупи скандію поступаються лише лужним та лужноземельним металам. Певні відмінності від інших елементів цієї підгрупи виявляє скандій, який розміщений безпосередньо під алюмінієм і дещо подібний до цього елемента.

Деякі характеристики елементів підгрупи скандію порівняно з бором і алюмінієм наведено в табл. 7.1.

Таблиця 7.1. Характеристики елементів підгрупи скандію

Показник	B	Al	Sc	Y	La	Ac
Порядковий номер	5	13	21	39	57	89
Відносна атомна маса	10,81	26,88	44,96	88,91	138,91	[227]
Радіус атома, пм	91	143	164	181	187	203
Радіус іона Me^{3+} , пм	21	57	83	97	104	111
Вміст у земній корі, % (мол.)	$5 \cdot 10^{-4}$	5,5	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-15}$
Стабільні нукліди	$^{10}_5B$ (19,61 %) $^{11}_5B$ (80,39 %)	$^{27}_{13}Al$ (100 %)	$^{45}_{21}Sc$ (100 %)	$^{89}_{39}Y$ (100 %)	$^{139}_{57}La$ (99,91 %) $^{138}_{57}La$ (0,09 %)	—

Поширення в природі

Вміст скандію, ітрію та лантану в земній корі (див. табл. 7.1) не дуже великий, але більший, ніж, наприклад, йоду або ртуті. Елементи підгрупи скандію є розсіяними, вони як домішки містяться в багатьох мінералах.

Найважливішим мінералом скандію є *тортвейтит* $(Y, Sc)_2Si_2O_7$.

Ітрій та лантан у природі найчастіше трапляються разом з іншими лантаноїдами. Всі ці елементи були названі *рідкісноземельними*. Так, мінерал *монацит* містить суміш ортофосфатів цих елементів $MePO_4$ та ортосилікату торію $ThSiO_4$, *бастнезит* — суміші $MeFCO_3$. Рідкісноземельні елементи є постійною складовою фосфоритів та апатитів, тому розділення цих елементів і добування їх чистих сполук є досить складним і тривалим процесом.

Актиній у незначній кількості міститься в уранових рудах, він утворюється внаслідок радіоактивного розпаду нукліда урану $^{235}_{92}U$. Обидва його нукліди $^{237}_{89}Ac$ і $^{238}_{89}Ac$ радіоактивні, тому вміст актинію в земній корі незначний.

Історична донідка

Існування скандію було передбачене в 1871 р. Д. І. Менделєєвим, який, спираючись на періодичний закон і періодичну систему, досить точно описав властивості цього металу та його сполук. Він назвав цей ще не відкритий елемент *екабором*. Через 8 років шведський хімік Л. Ф. Нільсон (1840–1899) в одному з рідкісних мінералів знайшов новий елемент, вивчив його властивості і довів, що властивості нового елемента, якому було дано назву *скандій*, надзвичайно точно збігаються з властивостями передбаченого Д. І. Менделєєвим екабору.

Ітрій був відкритий у 1794 р. фінським хіміком Ю. Гадоліном (1760–1852) під час дослідження мінералу ітербіту, але лише через 34 роки в 1828 р. німецькому вченому Ф. Велеру вдалося добути металічний ітрій.

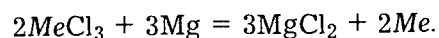
Лантан був відкритий у 1839 р. шведським хіміком К. Мосандером (1797–1858) після багатьох років вивчення так званої «церієвої землі», яку тривалий час вважали індивідуальною речовиною. К. Мосандер довів, що ця речовина містить два близьких за властивостями елементи. Один із них, невідомий раніше елемент, за пропозицією видатного шведського хіміка Й. Я. Берцеліуса був названий лантаном (від грец. слова λανθάνειν — «ховати», «таїти»).

Актиній був відкритий у 1894 р. французьким вченим А. Л. Деб'єрном (1874–1949) під час дослідження уранової руди в лабораторії М. Склодовської-Кюрі. Можна тільки дивуватися високій техніці експерименту наприкінці XIX ст., оскільки вміст актинію в урановій руді не перевищував $1,4 \cdot 10^{-6}$ %. Тільки в 1950 р. металічний актиній було добуто в міліграмовій кількості. Назва актинію походить від грец. слова ακτις — «промінь» і пов'язана з високою радіоактивністю цього елемента.

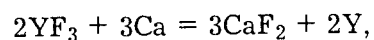
Прості речовини

Добування. Добування сполук скандію, ітрію і лантану з руд пов'язане з трудомісткими операціями — збагаченням і наступним розділенням сполук цих елементів. Деякі методи розділення рідкісноземельних елементів розглянуто в розділі 8 «f-Елементи періодичної системи». Кінцевими продуктами переробки зазвичай є оксиди Me_2O_3 або хлориди $MeCl_3$.

Як було зазначено вище, ці метали є досить активними, тому для їх добування із сполук необхідно застосовувати сильні відновники. Найчастіше металічні скандій, ітрій і лантан добувають магнійтермічним методом:



Зі сплаву металу з магнієм останній видаляють відгонкою у вакуумі. Використовують також взаємодію оксидів або фторидів з кальцієм, наприклад:



або електроліз розплавів фторидів чи хлоридів з добавлянням NaCl, KCl для зниження температури плавлення.

Оскільки La або Y важко відокремити від інших рідкісноземельних елементів, то часто добувають сплав цих елементів, в

якому переважають лантан і церій. Цей сплав називають *міш-металом* (з нім. — змішаний метал).

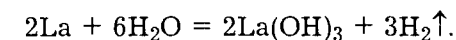
Фізичні властивості. Ітрій, лантан, актиній — сріблясто-білі метали, скандій має жовтуватий відтінок. Скандій та ітрій не змінюються на сухому повітрі за звичайних умов, а лантан і актиній швидко тьмяніють внаслідок утворення на їх поверхні плівки оксиду або гідроксиду. Радіоактивний актиній у темряві світиться характерним блакитним світлом.

Деякі властивості цих металів подано в табл. 7.2.

Таблиця 7.2. Фізичні властивості елементів підгрупи скандію

Властивість	Sc	Y	La	Ac
Густина, г/см ³	3,0	4,5	6,2	10,1
Температура плавлення, °C	1539	1509	920	1050
Температура кипіння, °C	2727	2927	3469	3300
E^0 , В ($Me^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Me$)	-2,08	-2,37	-2,52	-2,60

Хімічні властивості. Елементи підгрупи скандію є сильними відновниками, причому в міру зростання радіусів їхніх атомів у ряду Sc — Y — La — Ac, як і в s-елементів, їх хімічна активність збільшується. Скандій з водою не реагує, а лантан і актиній за звичайних умов витісняють водень з води:



Ці метали енергійно взаємодіють з кислотами, причому під дією розбавленого розчину азотної кислоти азот відновлюється до ступеня окиснення -3:



Вони також активно реагують з неметалами: з киснем утворюють оксиди Me_2O_3 , з азотом — нітриди MeN , з воднем — гідриди, склад яких проміжний між MeH_2 і MeH_3 , з вуглецем — карбіди MeC_2 .

Хімічну поведінку скандію, ітрію і лантану ілюструють наведені нижче таблиці:

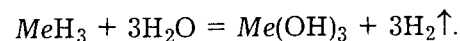
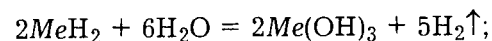
Скандій	Кімнатна температура	з HCl → $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ з H_2SO_4 → $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ з HNO_3 → $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$
	Нагрівання	з водою → $Sc(OH)_3$ або Sc_2O_3 з киснем → Sc_2O_3 з галогенами → ScX_3 (X — F, Cl, Br, I) із сіркою → Sc_2S_3 з азотом → ScN

Ітрій	Кімнатна температура	із хлором $\rightarrow YCl_3$
		з $HCl \rightarrow YCl_3 \cdot 6H_2O$
		з $H_2SO_4 \rightarrow Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$
		з $HNO_3 \rightarrow Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
	Нагрівання	з водою $\rightarrow Y(OH)_3$ або Y_2O_3
		з киснем $\rightarrow Y_2O_3$
з йодом $\rightarrow YI_3$		
		із сіркою $\rightarrow Y_2S_3$

Лантан	Кімнатна температура	з водою $\rightarrow La(OH)_3$
		з $HCl \rightarrow LaCl_3 \cdot 7H_2O$
		з $H_2SO_4 \rightarrow La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
		з $HNO_3 \rightarrow La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
		з киснем $\rightarrow La_2O_3$
		з галогенами \rightarrow галогеніди лантану
	Нагрівання	з водою $\rightarrow La_2O_3$
		із сіркою $\rightarrow La_2S_3$
		з азотом, фосфором, арсеном, стибієм $\rightarrow LaN, LaP, LaAs, LaSb$
		з воднем $\rightarrow LaH_3$

Сполуки

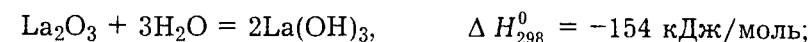
Гідриди металів MeH_2 утворюються під час взаємодії металів з воднем за умови нестачі останнього і мають структуру флюориту CaF_2 . Сполуки MeH_3 утворюються дією на метали надлишку водню і є фазами вкорінення атомів водню в структуру MeH_2 . Подібно до гідридів s-елементів (і на відміну від більшості гідридів інших d-елементів) вони легко окиснюються киснем, реагують з водою з виділенням водню:



Оксиди металів Me_2O_3 утворюються в реакціях металів з киснем, а також у реакціях розкладу відповідних нітратів, карбонатів тощо.

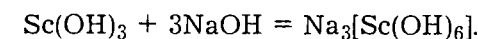
Подібно до оксидів лужноземельних металів оксиди скандію, ітрію та лантану реагують з водою, причому в міру збільшення радіусів атомів цих елементів зростають основний характер оксидів, швидкість їх взаємодії з водою і кількість теплоти, що виділяється в цих реакціях.

Тепловий ефект реакції La_2O_3 з водою навіть більший [-77 кДж на 1 моль $La(OH)_3$], ніж відповідної реакції за участю CaO :

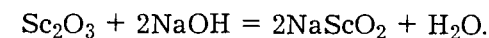


Гідроксиди металів $Me(OH)_3$ крім реакцій сполучення оксидів відповідних металів з водою можна добути також за реакціями обміну розчинних солей цих металів з лугами або з розчином аміаку.

У ряду $Sc(OH)_3 - Y(OH)_3 - La(OH)_3 - Ac(OH)_3$ основні властивості гідроксидів зростають, що пояснюють збільшенням розмірів іонів Me^{3+} і послабленням зв'язку між ними та іонами OH^- . Гідроксид $Sc(OH)_3$ має амфотерні властивості, під час взаємодії з лугами утворює гідроксокомплекс:

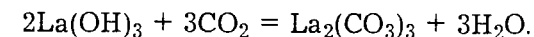


У разі сплавляння Sc_2O_3 або $Sc(OH)_3$ з лугами утворюються оксоскандати:



Оксиди і гідроксиди ітрію, лантану, актинію мають основні властивості.

Гідроксиди $Y(OH)_3$, $La(OH)_3$ погано розчинні у воді, але їх розчинена частина добре дисоціює на іони, зумовлюючи чітку слабколужну реакцію насичених розчинів цих речовин. Саме тому ці гідроксиди реагують не тільки із сильними, а навіть із слабкими кислотами. Так, насичений розчин $La(OH)_3$ вбирає вуглекислий газ із повітря:

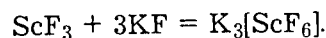


Солі елементів підгрупи скандію за розчинністю багато в чому аналогічні солям лужноземельних металів. Фториди MeF_3 , карбонати $Me_2(CO_3)_3$, фосфати $MePO_4$ практично не розчинні у воді, а хлориди $MeCl_3$, нітрати $Me(NO_3)_3$ та сульфати $Me_2(SO_4)_3$ розчиняються у воді. Відмінність у розчинності солей лужноземельних металів і металів підгрупи скандію спостерігається для сульфатів.

Утворення комплексних сполук найхарактерніше для скандію. В разі переходу від Sc^{3+} до La^{3+} стійкість комплексів

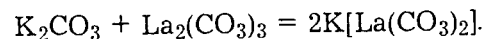
здебільшого зменшується, а координаційне число зростає. Так, у водних розчинах існують аквакомплекс $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

Фторид скандію на відміну від інших MeF_3 під дією фторид-іонів утворює розчинні комплексні сполуки:

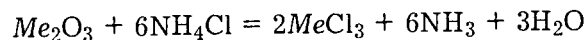


Фторокомплекс ітрію і лантану утворюються лише за сплавлення фторидів MeF_3 зі фторидами найактивніших лужних металів (Rb, Cs), у водних розчинах вони нестійкі.

Подібно до алюмінію скандій та його аналоги утворюють подвійні солі, які містять аніони $[\text{Me}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Me}(\text{CO}_3)_2]^-$, $[\text{Me}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$. Саме утворенням подвійних солей зумовлене розчинення карбонатів $\text{Me}_2(\text{CO}_3)_3$ у насичених розчинах карбонатів лужних металів та амонію:



Малорозчинні фториди елементів підгрупи скандію MeF_3 добувають за реакціями обміну розчинних солей і фторидів лужних металів. Хлориди MeCl_3 можна одержати дією HCl на сульфід Me_2S_3 , нагріванням суміші оксиду Me_2O_3 з хлоридом амонію:

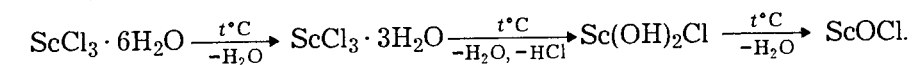


або дією хлору на метали, карбіди MeC_2 або на суміш Me_2O_3 з вуглецем.

Броміди MeBr_3 добувають дією газоподібного HBr на хлориди MeCl_3 або сульфід Me_2S_3 .

Йодиди MeI_3 утворюються внаслідок взаємодії металів з йодом, хлоридів MeCl_3 з газоподібним йодоводнем HI , оксидів Me_2O_3 з йодидом амонію NH_4I .

Хлориди, броміди, йодиди елементів підгрупи скандію розчинні у воді, утворюють кристалогідрати. Під час термічного розкладу такі кристалогідрати перетворюються на оксогалогеніди:



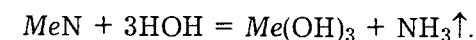
Сульфід Me_2S_3 утворюється внаслідок взаємодії металів із сіркою або $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ із вуглецем.

Сульфати $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ добувають дією сірчаної кислоти на оксиди Me_2O_3 , гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_3$ або карбонати $\text{Me}_2(\text{CO}_3)_3$; сульфати утворюють розчинні у воді кристалогідрати.

Нітрати $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ утворюються внаслідок взаємодії металів або оксидів Me_2O_3 з азотною кислотою. Кристалогідрати $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ під час нагрівання поступово втрачають воду і перетворюються на основні нітрати. Кінцевим продуктом термічного розкладу є оксиди Me_2O_3 .

Карбонати $\text{Me}(\text{CO}_3)_3$, які практично не розчинні у воді, можна одержати за реакціями обміну розчинних солей елементів підгрупи скандію з карбонатами лужних металів або дією CO_2 на гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_3$.

Нітриди MeN утворюються внаслідок взаємодії металів, гідридів MeH_3 або карбідів MeC_2 з азотом. Нітриди ітрію і лантану розкладаються водою:



Карбід лантану LaC_2 можна добути взаємодією La_2O_3 з вуглецем за високої температури. Він легко реагує з водою з утворенням $\text{La}(\text{OH})_3$, H_2 , C_2H_2 та інших вуглеводнів.

Застосування

Металічний скандій поєднує в собі такі цінні якості як легкість, значні корозійна та теплова стійкість, тому він дуже перспективний як конструкційний метал в авіації та ракетобудуванні, а також як легуюча добавка до металів.

Високочистий скандій використовують в електронній техніці, під час виготовлення кінескопів кольорових телевізорів, фотоелектричних матеріалів, у космічній техніці.

Обсяг світового виробництва скандію швидко зростає: в 1973 р. — 27 кг, у 1985 р. — 100 кг, у 1990 р. — 1000 кг. Швидко також зростають ціни на скандій та його сполуки у зв'язку зі збільшенням попиту на нього.

Ітрій використовують як компонент конструкційних матеріалів ядерних реакторів, а також як легуючу добавку до різних металів (хром, молибден, вольфрам).

Широко застосовуються також і сполуки елементів підгрупи скандію. Оксиди Me_2O_3 використовують як каталізатори, Y_2O_3 — як вогнетривкий матеріал. Оксиди Sc_2O_3 і Y_2O_3 застосовують для виготовлення магнітних матеріалів. Сполуки скандію та ітрію — компоненти лазерних матеріалів.

Інтерес до елементів підгрупи скандію істотно зріс після відкриття високотемпературної надпровідності. Вперше це явище було зафіксоване для кераміки, яка містила лантан, барій і мідь. Заміна лантану на ітрій спричинює підвищення температури переходу в надпровідний стан.

Ітрій і лантан часто використовують у суміші з лантанідами.

7.2. d-ЕЛЕМЕНТИ IV ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів IV групи

До d-елементів IV групи належать титан Ti, цирконій Zr, гафній Hf і штучно одержаний елемент №104 — резерфордій Rf.

На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщені 4 електрони: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^2ns^2$. Найнижчий ступінь окиснення +2 відповідає стану, коли атоми віддають зовнішні ns-електрони; за подальшого віддавання $(n-1)d$ -електронів ступені окиснення елементів зростають до +3 і +4. Елементи підгрупи титану розміщені на початку ряду d-елементів кожного періоду (другі елементи цих рядів), тому енергія $(n-1)d$ -електронів мало відрізняється від енергії ns-електронів. Найстійкішим є ступінь окиснення +4, коли в утворенні хімічних зв'язків одночасно беруть участь ns- і $(n-1)d$ -орбіталі.

Цим елементам властиві закономірності, характерні для інших підгруп d-елементів: в міру збільшення номера періоду в ряду Ti — Zr — Hf зростає стійкість вищого ступеня окиснення +4 (зменшується стійкість ступенів окиснення +3 і +2), підвищуються температури плавлення металів, зменшується їх хімічна активність.

Деякі характеристики елементів підгрупи титану наведено в табл. 7.3.

Таблиця 7.3. Характеристики елементів підгрупи титану

Показник	Ti	Zr	Hf
Порядковий номер	22	40	72
Відносна атомна маса	47,90	91,22	178,49
Радіус атома, пм	146	160	159
Радіус іона Me^{4+} , пм	68	79	78
Вміст у земній корі, % (мол.)	0,25	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Гафній має більше енергетичних рівнів, ніж цирконій, проте радіус атома гафнію менший, ніж атома цирконію, оскільки Hf розміщений після лантанодів і зазнає ефекту f-стиснення. Близькість атомних радіусів Zr і Hf зумовлює дуже велику подібність їхніх властивостей. У мінералах ці елементи завжди містяться разом.

Поширення в природі

Вміст титану в земній корі більший, ніж вуглецю, але цей елемент тривалий час вважали рідкісним у зв'язку із складністю його добування.

Головними мінералами титану є *ільменіт* $FeTiO_3$, *перовскіт* $CaTiO_3$ та *рутил*, який є однією з кристалічних модифікацій TiO_2 . Найважливішими мінералами цирконію є *бадалейт* ZrO_2 і *циркон* $ZrSiO_4$. Гафній самостійних мінералів не утворює, а є постійним супутником цирконію, його вміст у мінералах зазвичай становить 0,5—4% відносно цирконію.

Резерфордій у земній корі відсутній.

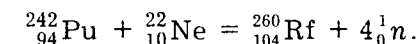
Історична довідка

Під час дослідження мінералу *менаканіту* англійський хімік У. Грегор (1761–1817) у 1791 р. виявив оксид нового елемента. Через 4 роки німецький хімік М. Г. Клапрот (1743–1817) також виділив сполуку нового металу і довів, що він тотожний елементу, відкритому У. Грегором. М. Г. Клапрот назвав новий елемент *титаном*. У чистому вигляді металічний титан було добуто лише в 1895 р. французьким хіміком А. Муассаном.

Цирконій також був відкритий М. Клапротом під час дослідження мінералу циркону в 1789 р. Лише через 24 роки шведський хімік Й. Я. Берцеліус добув металічний цирконій. У чистому вигляді (99,99 %) цирконій вдалося одержати лише в 40-х роках XX ст.

Властивості гафнію як аналога цирконію були передбачені датським фізиком Н. Бором на основі періодичного закону Д. І. Менделєєва. Досліджуючи цирконієві мінерали рентгеноспектральним методом, угорський хімік Д. Хевеші (1885–1966) спільно з голландським фізиком Д. Костером (1889–1950) у 1923 р. відкрили новий елемент і назвали його *гафнієм*.

104-й елемент був уперше одержаний у 1964 р. в м. Дубна групою радянських фізиків під керівництвом Г. Н. Флерова (1913–1994) за реакцією



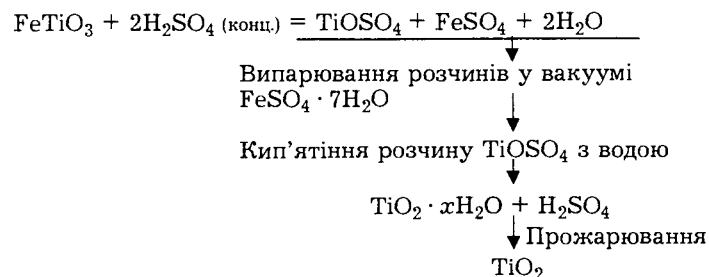
Для цього елемента було запропоновано назву *резерфордій*. Період напіврозпаду ${}_{104}^{260}\text{Rf}$ — 0,3 с.

Прості речовини

Добування. Добування металічних титану, цирконію і гафнію є досить складним з огляду на високу енергію зв'язку цих елементів з киснем, азотом, вуглецем. Ці метали не можна добути відновленням з оксидів, електролізом розчинів або розплавів їхніх сполук. Зазвичай їх одержують металотермічними методами із хлоридів або фторидних комплексів.

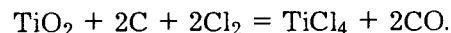
Титанові руди збагачують різними методами, втім числі гравітаційними та методами магнітної сепарації. Якщо сировиною є *ільменіт* FeTiO_3 , то його обробляють концентрованою сірчаною кислотою, в результаті чого утворюються FeSO_4 і TiOSO_4 . Гідролізом сульфату оксотитану TiOSO_4 виділяють TiO_2 .

Процес переробки концентрату *ільменіту* можна подати такою схемою:



Інший спосіб добування TiO_2 з *ільменіту* полягає в нагріванні FeTiO_3 з коксом і флюсами в електропечах, в результаті чого утворюються чавун і шлаки, багаті на TiO_2 .

Оксид титану(IV) TiO_2 переводять у TiCl_4 нагріванням суміші TiO_2 з коксом у середовищі хлору:

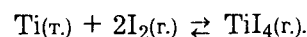


Після цього металічний титан добувають відновленням тетрахлориду титану магнієм або натрієм у середовищі аргону:



Рештки магнію, що не вступили в реакцію, і MgCl_2 видаляють їх випаровуванням за нагрівання у вакуумі за температури 1000°C , а натрій і NaCl — дією води з додаванням незначної кількості HCl .

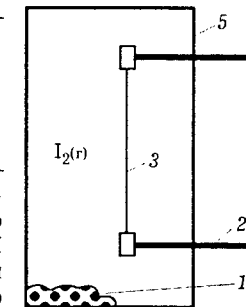
Титан утворюється у вигляді губчастої маси, яку плавлять в електродуговій печі. Метал високого ступеня чистоти добувають термічним розкладом йодиду титану за методом, запропонованим у 1924 р. голландськими вченими Н. ван-Аркелем (1894–1962) та Я. Х. де Буром (1899–1971). Цей метод використовують також для очищення інших простих речовин (Zr, Si, В та ін.), що утворюють з йодом леткі йодиди. В основу методу покладено реакцію



Рівновага цієї реакції зміщена в бік утворення TiI_4 за низьких температур, а за високих температур TiI_4 , навпаки, розкладається на прості речовини.

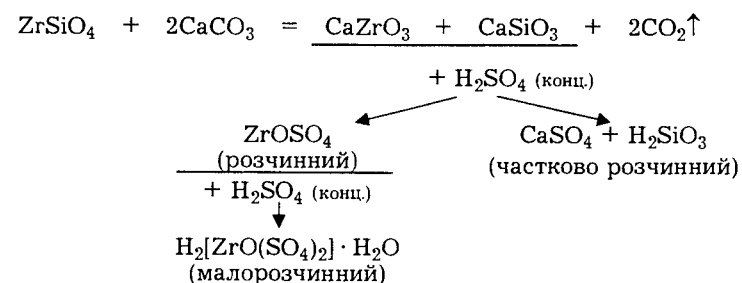
На рис. 7.4 подано схему пристрою для проведення йодидного очищення титану.

Рис. 7.4. Схема пристрою для очищення титану:
1 — порошок вихідного титану; 2, 4 — підведення струму; 3 — дріт із чистого титану;
5 — камера

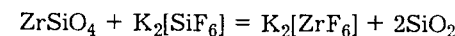


У камері, де підтримується температура близько 300°C , міститься титан, який потрібно очистити, і невелика кількість йоду. За такої температури утворюється легкий TiI_4 , який розкладається на дріт із чистого титану, що нагрівається до 1300°C електричним струмом. Внаслідок перебігу цього процесу на дріт відкладається чистий титан, а йод знову повертається в камеру і реагує з новими порціями вихідного титану. Високого ступеня чистоти титану добиваються тим, що домішки або не реагують з йодом, або утворюють з ним нелеткі продукти. Це приклад **транспортної реакції**, де відбувається начебто «перегонка навпаки», коли титан (або інший елемент) переноситься (хімічною реакцією) від менш нагрітих частин апарата до зони сильного нагрівання.

Концентрат циркону, який містить силікат цирконію, переробляють сплавленням з CaO або CaCO_3 з подальшою обробкою продукту сірчаною кислотою. Послідовність технологічних стадій можна подати такою схемою:



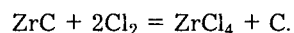
Цирконій одержують також спіканням циркону з фторосилікатом калію:



або нагріванням з коксом в електропечах:

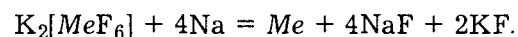
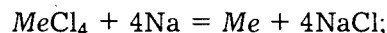


Карбід цирконію під дією хлору перетворюється на хлорид:



Розділити цирконій і гафній складніше, ніж суміш будь-яких інших елементів, що мають близькі хімічні властивості, зокрема складніше, ніж лантаноїди. Для розділення цирконію і гафнію застосовують дробну кристалізацію $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ і $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$, ректифікацію летких сполук, наприклад тетрахлоридів, іонний обмін, селективну екстракцію. Останній метод у промисловості застосовують найширше.

Металічні цирконій і гафній добувають натрійтермічним відновленням їхніх хлоридів або фторокомплексів:



Фізичні властивості. Титан, цирконій і гафній — блискучі сріблясто-білі метали. У чистому стані вони добре піддаються механічній обробці, проте в разі вбирання невеликої кількості кисню та азоту з повітря стають твердими і крихкими (це відбувається також під час нагрівання, тому зварювати метали підгрупи титану можна лише аргонодуговим способом).

За питомою міцністю титан перевищує всі інші метали: він має міцність легованої сталі за дуже невеликої густини.

Деякі властивості елементів підгрупи титану наведено в табл. 7.4.

Таблиця 7.4. Фізичні властивості титану, цирконію та гафнію

Властивість	Ti	Zr	Hf
Густина, г/см ³	4,51	6,51	13,3
Температура плавлення, °C	1668	1855	2222
Температура кипіння, °C	3330	4340	4600
Твердість (за шкалою Мооса)	4	4,5	—
Електропровідність (Hg = 1)	2,1	2,3	3,1
E ⁰ , В	-1,76 (Ti ³⁺ /Ti)	-1,43 (Zr ⁴⁺ /Zr)	-1,57 (Hf ⁴⁺ /Hf)

Ці метали є досить тугоплавкими, їх температура плавлення зростає в ряду Ti — Zr — Hf, як і в інших d-елементів, на відміну від залежності, характерної для елементів головної підгрупи IV групи.

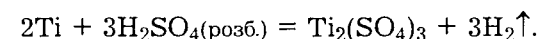
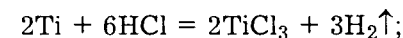
За звичайних умов стійкою є α-модифікація титану, цирконію і гафнію, яка має щільну гексагональну ґратку. В разі підвищення тем-

ператури збільшується ентропія і відбувається перехід до пухкої структури — β-модифікації з кубічною об'ємноцентрованою ґраткою.

Хімічні властивості. Незважаючи на досить високі від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги між металами та їхніми іонами, титан, цирконій і гафній за звичайних умов стійкі проти дії повітря, води, лугів та багатьох розбавлених розчинів кислот. Це пояснюють тим, що на поверхні металів утворюються тонкі, але хімічно дуже стійкі плівки оксидів металів MeO_2 .

При переході від титану до цирконію хімічна активність елементів зменшується, гафній за хімічними властивостями аналогічний цирконію. Так, із соляною, сірчаною та азотною кислотами реагує тільки титан.

У соляній і розбавленому розчині сірчаної кислоти титан розчиняється з виділенням водню та утворенням сполук титану(III):



Аквакомплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, що утворюється в цих розчинах, має фіолетове забарвлення.

Азотна кислота окиснює титан з утворенням гідратованого оксиду титану(IV):

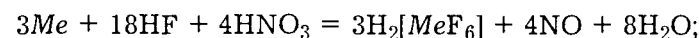


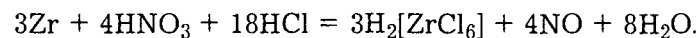
Усі метали підгрупи титану повільно реагують з плавиковою кислотою з витісненням водню та утворенням відповідно TiF_3 , $\text{H}_2[\text{ZrF}_6]$ і $\text{H}_2[\text{HfF}_6]$:



Здатність Zr і Hf реагувати з HF на відміну від HCl та H_2SO_4 (проти дії двох останніх кислот Zr та Hf стійкі) пояснюють тим, що плавикова кислота розчиняє оксидні плівки, перетворюючи відповідні оксиди на розчинні фторокомплекси.

Найшвидше Ti, Zr і Hf розчиняються в кислотах у тому разі, коли створюються умови одночасного їх окиснення та утворення аніонних комплексів $\text{Me}(\text{IV})$. Так, вони розчиняються не лише в HF, а й у суміші плавикової та азотної кислот, концентрованої сірчаної кислоти та царської горілки:





У першій реакції азотна кислота є окисником, плавикова кислота розчиняє оксидну плівку на металах, а іони F^- зв'язують Me^{4+} у стійкі розчинні комплекси.

Цирконій, гафній і меншою мірою титан стійкі в розчинах лугів. Це пояснюють слабо вираженими кислотними властивостями оксидів MeO_2 .

Під час нагрівання Ti, Zr і Hf енергійно реагують з галогенами, утворюючи галогеніди складу MeF_4 ($G = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), з киснем — оксиди MeO_2 , з воднем — гідриди, склад яких наближається до MeH_2 , з азотом — нітриди MeN , з графітом — карбіди MeC .

Хімічну поведінку титану, цирконію та гафнію ілюструють наведені нижче таблиці:

Титан	Кімнатна температура	з концентрованою HF $\rightarrow \text{TiF}_3$
		з концентрованою HCl $\rightarrow \text{TiCl}_3$
		з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$
		із царською горілкою $\rightarrow \text{H}_2[\text{TiCl}_6]$
	Нагрівання	з повітрям або киснем $\rightarrow \text{TiO}_2$
		з галогенами $\rightarrow \text{TiX}_4$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
		із сіркою, азотом, вуглецем $\rightarrow \text{TiS}_2, \text{TiN}, \text{TiC}$
		з розплавом NaOH \rightarrow титанати

Цирконій	Кімнатна температура	з концентрованою HF $\rightarrow \text{H}_2[\text{ZrF}_6]$
		із царською горілкою $\rightarrow \text{H}_2[\text{ZrCl}_6]$
	Нагрівання	з повітрям або киснем $\rightarrow \text{ZrO}_2$
		з галогенами $\rightarrow \text{ZrX}_4$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
		із сіркою, азотом, вуглецем $\rightarrow \text{ZrS}_2, \text{ZrN}, \text{ZrC}$
		з розплавом NaOH \rightarrow цирконати

Гафній	Кімнатна температура	з концентрованою HF $\rightarrow \text{H}_2[\text{HfF}_6]$
		із царською горілкою $\rightarrow \text{H}_2[\text{HfCl}_6]$
	Нагрівання	з киснем $\rightarrow \text{HfO}_2$
		з галогенами $\rightarrow \text{HfX}_4$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
		з азотом, вуглецем $\rightarrow \text{ZrN}, \text{ZrC}$
		з розплавом $\text{KHF}_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{HfF}_6]$

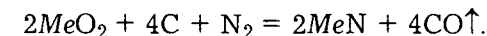
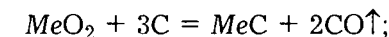
Сполуки

Сполуки з металічним зв'язком. У сполуках елементів підгрупи титану з воднем, вуглецем, азотом, бором реалізується металічний зв'язок. Ці сполуки найчастіше є нестехіометричними, тобто не мають сталого складу. Атомні співвідношення в

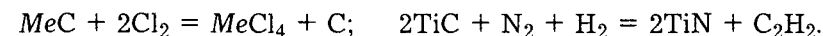
таких бінарних сполуках можуть змінюватися в певних межах. Навіть утворення оксидів включає проміжну стадію утворення нестехіометричних сполук.

Титан, цирконій і гафній під дією водню спочатку утворюють тверді розчини вкорінення, склад яких наближається до умовної формули Ti_2H (молярна частка водню 33 %). У міру підвищення температури вміст водню в гідриді зростає, виникає нова кристалічна структура з більш впорядкованим розміщенням атомів водню. За максимального вмісту водню склад гідридів відповідає формулі EH_2 з кристалічною структурою флюориту. За звичайних умов вузли кристалічної ґратки, де мають бути розміщені атоми водню, не всі заповнюються цими атомами, і тому склад гідридів змінюється від MeH до MeH_2 . Ці гідриди є порошками сірого або чорного кольору.

Карбіди і нітриди можна одержати не тільки взаємодією простих речовин, а й за реакціями



Карбіди MeC — металоподібні кристали, які добре проводять електричний струм, дуже тверді й тугоплавкі. За звичайних умов вони є хімічно інертними, тоді як за високих температур вступають у реакції з галогенами, киснем, азотом, наприклад:



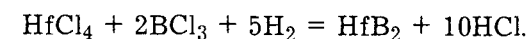
Нітриди MeN за своїми властивостями подібні до карбідів. Нагріванням ZrCl_4 з аміаком можна добути також нітрид складу Zr_3N_4 . Титан за цих самих умов утворює TiN . Нітриди MeN вступають у реакції лише за високих температур, наприклад:



Нітриди MeN і карбіди MeC — кристалічні речовини, дуже тверді, тугоплавкі (температура плавлення 3000–4000 °С), добре проводять електричний струм і хімічно інертні. Ці властивості визначають їх величезне значення для техніки. Наприклад, сплав, що містить 20 % HfC та 80 % TiC, є одним з найбільш тугоплавких (температура плавлення 4400 °С).

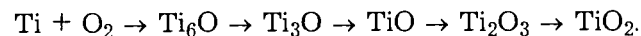
Силіциди і бориди елементів підгрупи титану мають склад MeSi_2 , MeB , MeB_2 . Ці сполуки можна добути прямим синтезом.

Борид гафнію HfB_2 було одержано за реакцією HfCl_4 з BCl_3 за наявності водню:



Силіциди та бориди, подібно до карбідів і нітридів, дуже тверді, тугоплавкі та хімічно інертні.

Реакції металів підгрупи титану з киснем також включають стадію утворення твердих розчинів вкорінення з молярною часткою кисню до 30 %. У міру збільшення вмісту кисню частка металічного зв'язку зменшується, а ковалентного зв'язку — зростає. Реакцію титану з киснем можна подати схемою



Оксиди Ti_6O і Ti_3O є сполуками з металічним зв'язком, TiO_2 — з переважно ковалентним зв'язком.

Сполуки титану(IV), цирконію(IV) і гафнію(IV). Ступінь окиснення +4 для титану, цирконію і гафнію є найстійкішим.

Оксиди MeO_2 — це тугоплавкі сполуки, температури плавлення TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 відповідно становлять 1870, 2850 і 2900 °С. Зазначені оксиди є малоактивними речовинами, що зумовлено їх полімерною будовою.

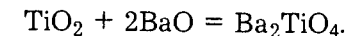
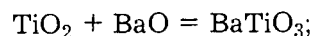
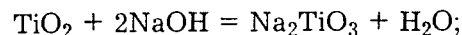
Оксид TiO_2 добувають газофазним окисненням TiCl_4 киснем повітря, ZrO_2 — нагріванням гідратованого оксиду, що утворюється під дією лугів на розчин солей цирконію(IV).

TiO_2 існує у вигляді трьох кристалічних модифікацій. У найважливішій із них — рутилі — координаційне число титану дорівнює 6, а кисню — 3, що відповідає октаедротрикутній структурі цієї сполуки.

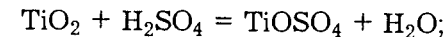
У кристалах ZrO_2 і HfO_2 має місце вже куботетраедрична координація атомів, тобто координаційні числа Zr і Hf дорівнюють 8, кисню — 4.

Наслідком полімерної будови оксидів MeO_2 , в яких реалізуються численні зв'язки між атомами металів і кисню, є їх висока стійкість (ΔG утворення TiO_2 , ZrO_2 і HfO_2 становить відповідно -889, -1025 і -1054 кДж/моль) та мала хімічна активність. Ці оксиди є амфотерними, але з лугами та кислотами (крім HF) за звичайних умов не реагують. Лише під час тривалого нагрівання MeO_2 повільно реагують з кислотами, а в разі сплавляння — також з лугами.

У ряду TiO_2 — ZrO_2 — HfO_2 послаблюються кислотні й посилюються основні властивості. TiO_2 — амфотерний оксид. З лугами та основними оксидами він вступає в реакції під час сплавляння й утворює *метатитанати* та *ортотитанати*, які містять відповідно аніони TiO_3^{2-} і TiO_4^{4-} :

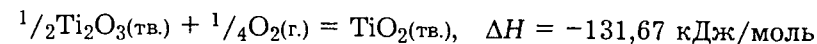
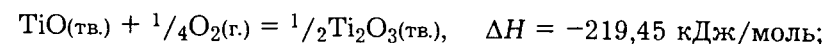


Під час нагрівання TiO_2 з концентрованою сірчаною кислотою, сплавляння з гідросульфатом KHSO_4 або піросульфатом калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ утворюється сульфат оксотитану (*титанілу*):



Оксиди d-елементів IV групи утворюються з виділенням великої кількості теплоти, причому в ряду TiO_2 — ZrO_2 — HfO_2 ентальпії утворення дещо зростають і становлять відповідно -915,4, -1094,0 і -1133,9 кДж/моль. Для цирконію і гафнію в їхніх оксидах характерні вищі ступені окиснення.

Величини теплових ефектів послідовного приєднання атомів кисню до атома титану:



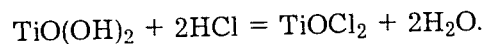
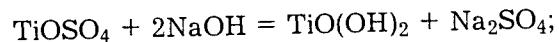
свідчать, що найміцніше з атомом титану зв'язаний один атом кисню, а реакціям подальшого приєднання атомів кисню відповідають значно менші енергетичні ефекти. Це зумовлює той факт, що і в разі утворення інших сполук атом титану міцно утримує лише один атом кисню.

Так, під час взаємодії оксиду титану(IV) TiO_2 з концентрованою сірчаною кислотою тільки один із двох атомів кисню повільно заміщується на сульфат-іон з утворенням сульфату оксотитану. Атом кисню, що залишився в сполуці, утримується набагато міцніше і не заміщується на сульфат-іон навіть за умови великого надлишку сірчаної кислоти. Угрупування TiO^{2+} (іон оксотитану) не тільки є характерним і для інших сполук титану, а й зберігається незмінним також у розчинах. Аналогічні сполуки утворюють цирконій(IV) і гафній(IV).

Титанати лужноземельних металів у воді не розчинні. До метатитанатів належать природні сполуки титану(IV) *перовскіт* CaTiO_3 та *ільменіт* FeTiO_3 . Титанати лужних металів під дією води піддаються повному гідролізу, в результаті якого утворюється полімерний гідратований оксид (або гідроксид) титану(IV) $(\text{TiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$.

Соли оксотитану(IV) існують у водних розчинах, реакціями обміну їх з лугами можна одержати гідроксид титану(IV). Цей

гідроксид розчиняється під дією сильних кислот, але практично не реагує з розчинами лугів. З огляду на домінування основних властивостей і з урахуванням того, що під дією кислот утворюються солі оксотитану, з можливих спрощених формул цього гідроксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$, H_2TiO_3 ($x = 1$, $y = 1$), $\text{Ti}(\text{OH})_4$, H_4TiO_4 ($x = 1$, $y = 2$) перевагу слід віддати першій. Тоді процеси утворення цього гідроксиду і розчинення його в кислоті можна подати рівняннями



Гідратований оксид титану називають *гідроксидом титану(IV)*, *гідроксидом оксотитану*, *титановою кислотою*. Останню назву не можна вважати вдалою, оскільки ця сполука має переважно основні властивості.

Гідратований оксид титану існує в α - і β -формах. α -Форма — це драглистий аморфний осад, який утворюється за реакціями обміну із солей титану(IV). Він розчиняється в кислотах. З часом (під час нагрівання цей процес відбувається швидше) він «стає», тобто перетворюється на менш активну β -форму, яка має мікрокристалічну структуру. β -Форма гідроксиду титану розчиняється тільки в плавиковій і в концентрованій сірчаній кислотах.

Свіжодобуті осадки гідратованого оксиду титану (α -форма) мають відносно велике число OH-груп, тому вони більш реакційноздатні, ніж осадки, що постаріли, або осаджені під час нагрівання (β -форма), в яких олові групи ($\text{Ti}^{\text{OH}}\text{Ti}$) заміщені на оксолові ($\text{Ti}^{\text{O}}\text{Ti}$).

Утворенню олових сполук (оляції) та їх перетворенню на оксосполуки (оксоляції) сприяють підвищення температури і концентрації розчину, а також тривале стояння розчину. Зворотне перетворення олових комплексів на мономерні іони відбувається надзвичайно повільно, а перетворення оксолових груп на олові групи майже неможливе. Одночасний перебіг цих процесів призводить до утворення ланцюгів з великим числом атомів титану. Далі поліядерні комплекси збільшуються до розмірів колоїдних часточок, в яких окремі ланцюги сполучені один з одним. Часточка, що утворилася, має певну структуру і заряд. Згодом розпочинаються коагуляція та осадження, які тривають доти, доки більша частина титану не виділиться у вигляді $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

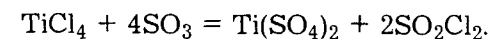
Галогеніди титану(IV) TiF_4 , TiCl_4 , TiBr_4 і TiI_4 тільки умовно можна назвати солями. Так, TiCl_4 — рідина, TiBr_4 і TiI_4 — лег-

коплавкі тверді речовини. Деякі властивості цих речовин подано нижче:

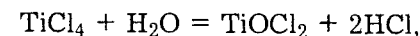
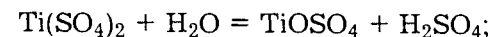
Властивість	TiF_4	TiCl_4	TiBr_4	TiI_4
Колір	Безбарвний	Безбарвний	Жовтий	Темно-червоний
Температура плавлення, °C	—	-23	39	150
Температура кипіння, °C	284	136	230	377

Ці галогеніди можна добути тільки за відсутності води взаємодією простих речовин, а також за реакціями карбиду титану з галогенами або нагріванням суміші оксиду титану(IV) і вуглецю в середовищі галогену.

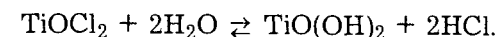
Сульфат титану(IV) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ можна добути за реакцією між TiCl_4 і сірчанним ангідридом SO_3 в розчині хлористого сульфурису SO_2Cl_2 :



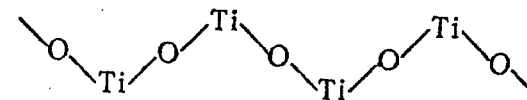
Сульфат титану $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, як і галогеніди титану (за винятком TiF_4), під дією води необоротно перетворюються на солі оксотитану:



тому з водних розчинів можна виділити тільки солі оксотитану: $\text{TiOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ці солі у водних розчинах також сильно піддаються гідролізу, але в цьому разі гідроліз є оборотним, тому додавання кислоти зміщує рівновагу в бік утворення вихідної солі:



У водних розчинах солей оксотитану виявлено полімерні катіони

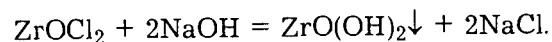


Дещо інакше поводить ся фторид титану TiF_4 , який під дією води перетворюється на комплексну кислоту $\text{H}_2[\text{TiOF}_4]$ і далі гідролізу не піддається.

Оксиди і гідроксиди цирконію(IV) та гафнію(IV) подібні до аналогічних сполук титану(IV), але виявляють сильніші основні властивості. Під час сплавлення з лугами або основними оксидами вони утворюють *мета-* та *ортоцирконати* (*оксогафнати*), під дією кислот — *оксоцирконати* (*оксогафнати*).

Гідроксиди цирконію і гафнію, як і гідроксиди титану, існують в α - і β -формах.

Аморфну α -форму гідроксиду цирконію(IV) $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ($x > 1$) можна добути на холоді взаємодією солей оксоцирконію з лугами:



У разі нагрівання за цією реакцією утворюється менш активна β -форма гідроксиду цирконію(IV).

Перетворення більш активних α -форм на менш активні β -форми супроводжується досить значним виділенням теплоти.

Галогеніди цирконію $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, і ZrI_4 є твердими речовинами, під час нагрівання сублімуються. Температури їх плавлення можна визначити лише за підвищеного тиску.

З водних розчинів можна виділити кристалогідрати оксогалогенідів, наприклад $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$. Насправді ж ці сполуки полімерні, іони цирконію(IV) сполучені оловими містками, їх будову подано на рис. 7.5.

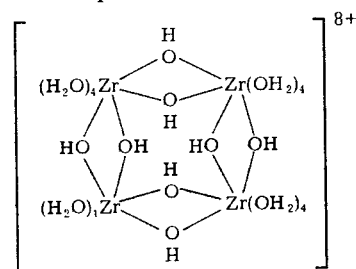


Рис. 7.5. Будова гідратованого іона цирконію

Титан, цирконій і гафній утворюють аніонні комплексні сполуки. У разі переходу від титану до цирконію координаційні числа елементів зростають. Так, відомі комплексні сполуки $Me_2^1[TiF_6]$, $Me_2^1[ZrF_6]$, $Me_3^1[ZrF_7]$, $Me_4^1[ZrF_8]$ (Me^1 — катіони одновалентних металів). Виділено також комплексні сполуки з іншими галогенід-іонами, але стійкість у ряду лігандів $F^- — Cl^- — Br^- — I^-$ зменшується.

У розчинах, що містять надлишок сульфат-іонів утворюються оксосульфатоконкомплекси $[TiO(SO_4)_2]^{2-}$ і $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$.

Синтезовано також сульфатоконкомплекси складу $Me_2^1[Ti(SO_4)_3]$, $Me_2^1[Zr(SO_4)_3]$ та $Me_4^1[Zr(SO_4)_4]$.

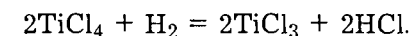
Під час додавання пероксиду водню до розчинів, що містять іони $(TiO)^{2+}$ або $(ZrO)^{2+}$, легко утворюються пероксосполуки $[Ti(O_2)OH]^+$, $[Zr(O_2)OH]^+$. Пероксокомплекс титану має інтенсивне жовте забарвлення. Утворення цієї сполуки використовують у хімічному аналізі для визначення титану.

Сполуки титану(III), цирконію(III), гафнію(III). Як уже зазначалося, ступінь окиснення +3 найхарактерніший для титану. Відоме велике число сполук титану(III), які досить легко утворюються під час відновлення сполук титану(IV) воднем при нагріванні, цинком у кислому середовищі або відновленням на катоді.

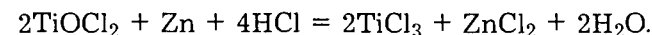
Водні розчини сполук титану(III) забарвлені у фіолетовий колір. Вони мають відновні властивості — легко окиснюються до титану(IV), тому зберігати ці розчини можна лише без доступу повітря, в середовищі інертного газу або CO_2 .

Фіолетове забарвлення розчинів солей титану(III), який існує в цих розчинах у вигляді аквакомплексів $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, пояснюють наявністю в атома титану(III) одного d -електрона ($3d^1$), можливістю переходу цього електрона з d_{ϵ} - на d_{γ} -орбіталь у разі поглинання квантів. Цим комплекси $Ti(III)$ відрізняються від переважно безбарвних комплексів $Ti(IV)$.

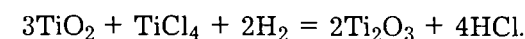
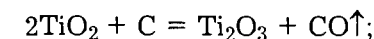
Солі титану(III) утворюються під час взаємодії металічного титану з соляною, розбавленим розчином сірчаної та плавиковою кислотами. Сполуки титану(III) можна також досить легко одержати відновленням відповідних сполук титану(IV). Так, хлорид $TiCl_4$ відновлюється воднем вже за температури $600^\circ C$:



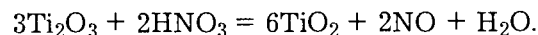
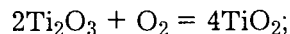
Розчин $TiCl_3$ можна добути за кімнатної температури відновленням розчину $TiOCl_2$ цинком:



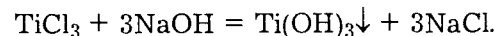
Темно-фіолетовий оксид Ti_2O_3 (температура плавлення близько $1900^\circ C$) одержують за реакціями



Цей оксид не реагує з водою, під час нагрівання на повітрі або кип'ятіння з азотною кислотою переходить у TiO_2 :

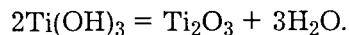


Відповідний гідроксид, що має вигляд темно-коричневого осаду, утворюється під дією лугів на розчини солей титану (III):



$Ti(OH)_3$ має тільки основні властивості і є сильнішою основою, ніж $TiO(OH)_2$, тому з лугами не реагує, але розчиняється в сильних кислотах.

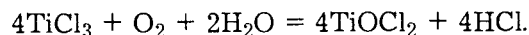
Під час нагрівання $Ti(OH)_3$ розкладається:



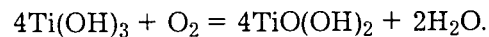
Солі титану(III) — хлорид, бромід, йодид — виділяються з водних розчинів у вигляді фіолетових кристалогідратів: $TiCl_3 \cdot 6H_2O$, $TiBr_3 \cdot 6H_2O$, $TiI_3 \cdot 6H_2O$. Безводний кристалічний сульфат титану(III) $Ti_2(SO_4)_3$ має зелений колір, а його розчин має звичайне для солей титану(III) фіолетове забарвлення.

Для титану(III) одержано також аніонні комплекси $Me_3^I[Ti\Gamma_5]$, $Me_3^I[Ti\Gamma_6]$, де Γ — F^- , Cl^- , Br^- , I^- , а також $Me^I[Ti(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$, $Me_3^I[Ti(SO_4)_3] \cdot 12H_2O$.

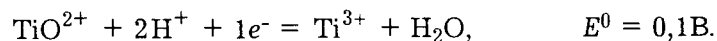
Всі сполуки титану(III) є досить сильними відновниками, розчини його солей на повітрі досить швидко знебарвлюються внаслідок перетворення їх на сполуки титану(IV):



Ще швидше окиснюється на повітрі $Ti(OH)_3$:



Солі титану(III) використовують як ефективні й м'які одноелектронні відновники:



Відоме досить обмежене число сполук цирконію(III) і гафнію(III). Для них характерні чорний колір, відновні властивості та набагато менша стійкість порівняно з аналогічними сполуками титану(III); у водних розчинах вони не існують.

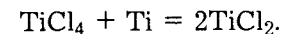
Галогеніди $Zr\Gamma_3$ утворюються під час нагрівання $Zr\Gamma_4$ з алюмінієм. Усі сполуки цирконію(III) є дуже сильними відновниками.

У разі нагрівання галогеніди $Ti(III)$, $Zr(III)$ і $Hf(III)$ диспропорціують, наприклад:

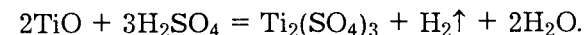


Сполуки титану(II), цирконію(II), гафнію (II). Сполуки титану(II) є досить нечисленними і можуть бути одержані енергійним відновленням сполук титану(III) або титану(IV). Вони нестійкі, легко окиснюються на повітрі з утворенням сполук вищого ступеня окиснення.

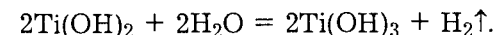
Хлорид титану(II) $TiCl_2$ можна добути відновленням $TiCl_4$ металічним титаном:



Золотисто-жовтий оксид титану(II) TiO утворюється внаслідок відновлення TiO_2 металічним магнієм або іншими відновниками (Zn , Ti , C) за високих температур. Синтезовано також галогеніди $ZrCl_2$, $ZrBr_2$, ZrI_2 і $HfBr_2$. Всі ці сполуки є надзвичайно сильними відновниками. Так, під час розчинення в сірчаній кислоті оксид TiO відновлює водень:

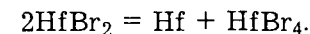


Гідроксид $Ti(OH)_2$ можна одержати у вигляді чорного осаду обробкою галогенідів титану(II) лугами. Цей гідроксид є активним відновником, він також досить легко відновлює водень води:



Безбарвний розчин $TiCl_2$ на повітрі швидко набуває бурого, далі фіолетового забарвлення (внаслідок утворення сполук Ti^{3+}), а згодом знову знебарвлюється (утворюється TiO^{2+}).

Чорний бромід гафнію(II) на повітрі самозаймається, а в разі нагрівання у вакуумі розкладається:



Застосування

Титан — важливий конструкційний матеріал сучасної техніки. Титан та його сплави мають таку саму міцність, як сплави заліза, але майже вдвічі легші. Крім того, ці сплави хімічно

стійкі, не піддаються корозії у вологому повітрі, морській воді, здатні працювати за високих і дуже низьких температур, тому сплави титану використовують у літако-, ракето- і кораблебудуванні.

Висока міцність титану та його стійкість проти речовин, які містяться в живих організмах, дає змогу використовувати його для виробництва протезів.

Титан — важлива легуюча добавка до сталей. Він зв'язує шкідливі домішки, які містяться в сталі (водень, кисень, азот та ін.) і переводить їх у шлаки. Для цього до сталі додають феротитан (сплав заліза з титаном), який добувають алюмінотермічним відновленням концентрату *ільменіту* FeTiO_3 .

Завдяки здатності Ti і Zr вбирати гази їх використовують як гетери в техніці високого вакууму: з них виготовляють деталі вакуумних приладів, які працюють за високої температури й одночасно вбирають гази під час роботи приладу.

Карбід титану TiC (разом з TiN) використовують для виготовлення твердих сплавів (свердла, різці та ін.).

Нітрид титану TiN використовують для шліфування коштовних каменів. Із бориду титану TiB_2 , що має високі міцність і термостійкість, виготовляють деталі турбін і ракет.

Оксид титану(IV) TiO_2 — каталізатор, який використовують у багатьох органічних синтезах. Його також застосовують для виготовлення високоякісних фарб (білил), що мають високі механічну і хімічну стійкість, пігментів для пластмас, емалей, домішок до кераміки, фарфору, ситалів.

Титанат барію BaTiO_3 має дуже високу діелектричну проникність, тому його використовують для виготовлення електричних конденсаторів. Солі титану(IV) використовують як протраву під час нанесення барвників на тканини, а також у разі виготовлення шкіри. Солі титану(III) — м'які одноелектронні відновники. У суміші з триетилалюмінієм їх використовують для виготовлення каталізаторів процесу полімеризації етилену.

Цирконій — конструкційний матеріал для ядерних реакторів. Це пов'язано з його високими міцністю, термостійкістю, корозійною стійкістю і малим перетином захоплення нейтронів, внаслідок чого він гальмує, але не вбирає нейтрони. Гафній, що завжди є домішкою до цирконію, навпаки, активно вбирає нейтрони, тому необхідне ретельне розділення цих елементів.

Оксид цирконію(IV) ZrO_2 — вогнетривкий матеріал (температура його плавлення 2850°C) має невеликий коефіцієнт розширення, дуже стійкий проти дії різних хімічних реагентів.

Карбід цирконію ZrC має високу твердість, його використовують для різання скла і для шліфування.

Гафній, що добре вбирає нейтрони, використовують для виготовлення регульовальних стержнів у захисних пристроях атомних реакторів.

Кристали, що складаються з ZrO_2 з домішкою HfO_2 , використовують для виготовлення штучних коштовних каменів *фіанітів*. Фіаніти мають високий показник заломлення світла, дуже тверді, тугоплавкі, хімічно стійкі.

7.3. d-ЕЛЕМЕНТИ V ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів V групи

До d-елементів V групи належать ванадій V, ніобій Nb і тантал Ta. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по п'ять електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^3ns^2$ (у ніобію — $4d^45s^1$ внаслідок «провалювання» електрона, що втім не впливає на значення ступеня окиснення). Найнижчий ступінь окиснення +2 виникає, коли атоми віддають зовнішні валентні ns-електрони. Далі в ході послідовного віддавання $(n-1)d$ -електронів ступені окиснення зростають: +3, +4, +5. Найвищий ступінь окиснення +5 відповідає кількості ns- і $(n-1)d$ -електронів. Як і в інших підгрупах d-елементів, зі зростанням номера періоду, тобто в ряду V — Nb — Ta зростає стійкість вищого ступеня окиснення +5. Цей ступінь окиснення є найхарактернішим для всіх цих елементів, у тім числі і для ванадію, однак у ванадію нижчі ступені окиснення +2, +3 і +4 реалізуються набагато легше, ніж у ніобію і танталу.

Деякі характеристики елементів підгрупи ванадію наведено в табл. 7.5.

Таблиця 7.5. Характеристики елементів підгрупи ванадію

Показник	V	Nb	Ta
Порядковий номер	23	41	73
Відносна атомна маса	50,942	92,906	180,948
Радіус атома, пм	134	146	146
Радіус іона Me^{5+} , пм	59	66	66
Вміст у земній корі, % (мол.)	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Близькість атомних радіусів ніобію і танталу пояснюють тим, що тантал у періодичній системі розміщений після елементів родини лантаноїдів і гафнію і тому зазнає наслідків ефекту f-стиснення. Цей ефект практично повністю компенсує очікуване збільшення розмірів атомів, пов'язане зі зростанням числа енергетичних рівнів у атома танталу порівняно з атомом ніобію.

Близькі атомні радіуси ніобію і танталу пояснюють подібність їхніх хімічних властивостей і спільну наявність в мінералах.

Поширення в природі

Ванадій у земній корі більш поширений, ніж мідь, цинк або свинець, але він є розсіяним елементом. Його сполуки рідко утворюють великі родовища. Ванадій міститься як домішка в залізних рудах, фосфоритах та апатитах. Найважливішими мінералами ванадію є *патроніт* $VS_{2-2,5}$, *ванадиніт* $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ (ця сполука ізоморфна *apatиту*), *сульваніт* Cu_3VS_3 , *алаїт* $V_2O_5 \cdot H_2O$.

Ніобій і тантал майже завжди в мінералах містяться разом. Найчастіше ці мінерали є ізоморфними сумішами $Fe(NbO_3)_2$ і $Fe(TaO_3)_2$. У цих сполуках Fe^{2+} може бути частково заміщений на Mn^{2+} . Якщо в цьому мінералі переважає ніобій, його називають *колумбітом*, а якщо тантал — *танталітом*.

Відоме велике число інших мінералів, які містять ванадій, ніобій і тантал. Самостійних родовищ, які б мали промислове значення, вони не утворюють. Серед таких поліметалічних мінералів, що містять Nb та Ta, слід назвати *пірохлор* $(Ca,Na)(Nb,Ta,Ti)O_3(OH,F)$ і *лопарит* $(Na,Ce,Ca)(Ti,Nb,Ta)O_3$.

У дуже невеликих кількостях ванадій міститься в живих організмах. Він є мікроелементом, необхідним для їх життєдіяльності.

Історична довідка

Історія відкриття *ванадію* розпочалася в 1801 р., коли мексиканський мінералог А. М. дель Ріо (1764–1849) виявив новий елемент в одній з мексиканських залізних руд. Назву елементу дав шведський вчений Н. Г. Сефстрьом (1787–1845), який у 1830 р. виявив ванадій у шведських залізних рудах. Металічний ванадій добув у 1867 р. англійський хімік Г. Е. Роско (1833–1915).

У 1801 р. під час дослідження мінералу колумбіту (цей мінерал був знайдений у штаті Колумбія, США) англійський хімік К. Хатчет (1765–1847) виявив сполуку нового елемента. Цей елемент К. Хатчет назвав *колумбієм*. Через рік (1802 р.) шведський хімік А. Г. Екеберг (1767–1813) у місцевих мінералах виявив новий елемент, який назвав *танталом*. Продовживши дослідження колумбіту, німецький хімік Г. Розе (1798–1873) у 1844 р. довів, що в цьому мінералі містяться два подібних елементи — ніобій і тантал; тобто елемент колумбій, відкритий у 1801 р. К. Хатчетом, є сумішшю цих двох елементів.

До 1950 р. використовували дві назви елемента № 41 — колумбій та ніобій, у 1950 р. введена єдина назва — *ніобій*.

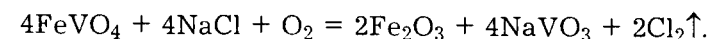
Прості речовини

Добування. Процеси добування металічних ванадію, ніобію і танталу є досить складними з огляду на необхідність відокремлення їх від багатьох домішок, труднощі розділення ніобію і танталу та відновлення цих металів з їхніх сполук.

Більшу частину ванадію отримують під час переробки залізних руд, що містять ванадій. Руду збагачують гравітаційним або магнітним методом, потім за допомогою доменного процесу добувають чавун, до складу якого переходить більша частина ванадію.

Під час добування сталі з ванадистого чавуну утворюються шлаки, які містять ванадій у вигляді ванадату $FeVO_4$.

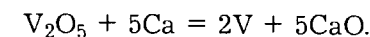
До шлаків додають $NaCl$ і прожарюють на повітрі, внаслідок чого ванадій переходить у розчинний ванадат натрію:



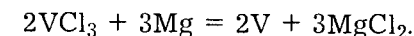
Ванадат натрію вилучають водою, а далі додаванням розбавленого розчину сірчаної кислоти добувають V_2O_5 .

Способи переробки ванадієвих руд залежать від їхнього складу, тобто наявності домішок та необхідності розділення металів, що містяться в руді. Однак незалежно від способу переробки кінцевим продуктом цього процесу найчастіше є оксид ванадію(V) V_2O_5 .

Для добування металічного ванадію з V_2O_5 його відновлюють алюмінієм або кальцієм:

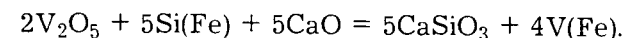


Використовують також взаємодію VCl_3 з металічним магнієм:



Найчистіший ванадій одержують термічним розкладом VI_2 за методом Н. ван Аркеля і Я. Х. де Бура (див. с. 543).

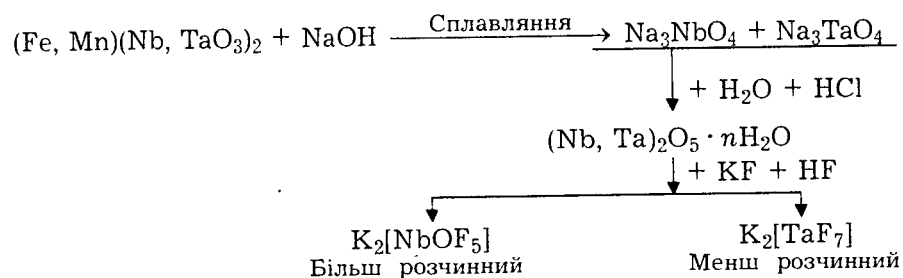
Оскільки металічний ванадій добути важко, то широко використовують *ферованадій*, для одержання якого застосовують дешевший відновник *феросиліцій* (сплав силіцію із залізом):



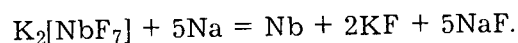
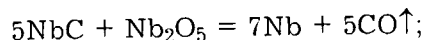
Процес проводять з додаванням CaO , який зв'язує SiO_2 , що утворюється, в силікат. Шар рідкого ферованадію відокремлюють від шлаку ($CaSiO_3$ та інші домішки).

Ніобій-танталові мінерали спочатку збагачують магнітним, флотаційним, гравітаційним або хімічним методами, внаслідок чого сполуки цих елементів очищують від більшості домішок. Концентрати згаданих мінералів піддають хімічній переробці, відокремлюючи сполуки заліза, свинцю, мангану, вольфраму та ін. Нарешті розділяють сполуки ніобію і танталу, використовуючи дробну кристалізацію фторидних комплексів, ректифікацію галогенідів, селективну екстракцію органічними розчинниками.

Процес переробки танталіто-колумбітових концентратів можна представити такою схемою:



Для добування металічного ніобію суміш NbC з Nb₂O₅ нагрівають до температури 1700 °C за зниженого тиску. Використовують також металотермічне відновлення K₂[NbF₇] (відновники натрій чи калій) або електроліз розплавів, що містять суміш K₂[NbF₇], Nb₂O₅, KCl і NaCl:



З порошку ніобію, що утворюється внаслідок перебігу цих процесів, добувають компактний метал. Для цього порошок пресують і переплавляють у вакуумно-дугових печах. Аналогічно добувають і металічний тантал.

Фізичні властивості. Ванадій, ніобій, тантал — сріблясто-білі метали, однак під час утворення на їх поверхні шару оксидів вони набувають темного забарвлення.

Ці метали мають високі механічні властивості, однак за наявності домішок неметалів (кисень, азот, вуглець, бор, водень та ін.) утворюють з ними сполуки змінного складу, внаслідок чого стають крихкими.

Метали підгрупи ванадію є тугоплавкими, причому в ряду V — Nb — Ta температури плавлення елементів зростають.

Визначення стандартних електродних потенціалів E⁰, які відповідають стану рівноваги між цими металами та їхніми катіо-

нами і характеризують активність металів, ускладнюється у зв'язку з утворенням на їх поверхні міцних інертних оксидних плівок. Крім того, у ніобію і танталу відсутні стійкі катіонні форми у розчинах.

Деякі властивості металічних ванадію, ніобію і танталу наведено в табл. 7.6.

Таблиця 7.6. Фізичні властивості елементів підгрупи ванадію

Властивість	V	Nb	Ta
Густина, г/см ³	6,11	8,57	16,6
Температура плавлення, °C	1920	2500	3014
Температура кипіння, °C	3450	4930	5425
Твердість (за шкалою Мооса)	6	6	6
Електропровідність (Hg = 1)	4,5	7,2	7,6

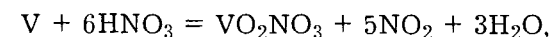
Хімічні властивості. Ці метали за високих температур є досить активними, про що свідчить аналіз способів добування металічних ванадію, ніобію і танталу. Із сполук їх не можна відновити вуглецем, воднем або металами середньої активності (наприклад, цинком). За хімічною активністю вони поступаються лужним, лужноземельним металам або алюмінію, які витісняють V, Nb і Ta з їхніх сполук.

Втім за кімнатної температури жоден із цих металів не витісняє водню із розчинів кислот, наприклад вони не реагують із соляною кислотою. Навіть з плавиковою кислотою, яка розчиняє оксидні плівки на цих металах з утворенням фторидних комплексів, ці метали реагують повільно (швидше за інші метали реагує ванадій).

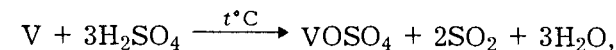
У ряду V — Nb — Ta хімічна активність елементів, як і в інших підгрупах d-елементів, зменшується.

Ванадій розчиняється:

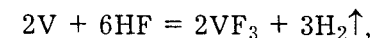
в концентрованій азотній кислоті:



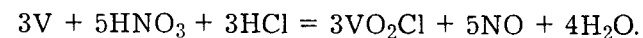
в концентрованій сірчаній кислоті:



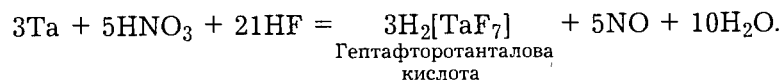
у плавиковій кислоті:



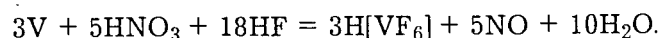
у царській горілці:



Ніобій і тантал розчиняються лише під дією суміші плавикової та азотної кислот, наприклад:

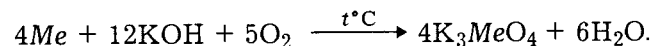


Внаслідок взаємодії ванадію зі згаданою вище сумішшю утворюється *гексафторованадієва кислота* $\text{H}[\text{VF}_6]$:

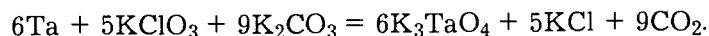
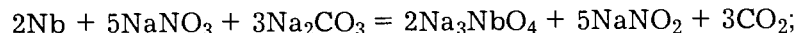


Азотна кислота в цих реакціях, зазвичай виступає в ролі окисника, а іони F^- зв'язують ванадій, ніобій і тантал у стійкі розчинні комплекси.

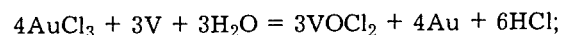
Ванадій, ніобій і тантал стійкі в розчинах лугів, але за наявності окисників реагують з ними, оскільки лужне середовище сприяє утворенню аніонних форм сполук, які характерні для високих ступенів окиснення цих елементів:



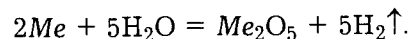
У цій реакції замість O_2 можна використовувати інші окисники (розплав KNO_3 або KClO_3), а замість KOH — розплав K_2CO_3 або Na_2CO_3 :



Металічний ванадій витісняє платину, іридій, родій та золото з розчинів їхніх солей, відновлює іони Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} відповідно до Hg_2^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} й утворює сполуки ванадію(IV), наприклад:



Ванадій, ніобій і тантал стійкі проти дії повітря, води, в тім числі морської, але за високих температур порошки цих металів реагують з водяною парою з витісненням водню:



У разі нагрівання металічні V, Nb і Ta взаємодіють з багатьма неметалами. Так, ванадій під дією галогенів утворює сполуки, в яких ступінь його окиснення зростає в міру посилення окис-

нювальних властивостей галогенів (VI_3 , VBr_3 , VCl_4 , VF_5), ніобій і тантал, за винятком реакцій з йодом, утворюють пентагалогеніди MeI_5 .

Під дією надлишку кисню утворюються оксиди Me_2O_5 , під дією сірки ванадій утворює сполуки змінного складу, ніобій і тантал — дисульфідів NbS_2 і TaS_2 .

З бором, вуглецем, азотом, воднем ці елементи утворюють нестехіометричні сполуки з металічним зв'язком, склад яких наближено передають формули MeB , MeB_2 , MeC , Me_2C , MeN , V_3N , Nb_2N , Ta_2N , Me_2H , MeH .

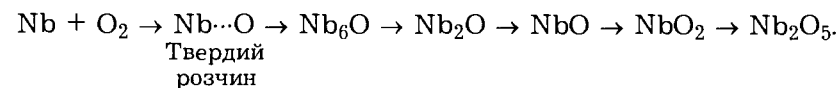
Хімічну поведінку ванадію ілюструє наведена нижче таблиця:

Ванадій	Кімнатна температура	з концентрованою $\text{HF} \rightarrow \text{VF}_3$
		з концентрованими HNO_3 , HClO_3 , $\text{HClO}_4 \rightarrow$ \rightarrow сполуки з іоном VO_2^+
		із царською горілкою $\rightarrow \text{VO}_2\text{Cl}$
	Нагрівання	із хлороводнем $\rightarrow \text{VCl}_2$
		з концентрованою $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{VOSO}_4$
		з киснем $\rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$
		з галогенами $\rightarrow \text{VF}_5$, VCl_4 , VBr_3 , VI_3
		із сіркою, азотом, вуглецем, силіцієм, бором \rightarrow $\rightarrow \text{V}_2\text{S}_3$, VN , V_2N , VC , V_2Si , VSi_2 , VB_2
		з розплавами лугів, карбонатів, нітратів лужних металів \rightarrow ванадати лужних металів

Сполуки

Сполуки з металічним зв'язком. Порошки ванадію, ніобію і танталу здатні вбирати значні кількості водню, кисню, азоту й утворювати спочатку тверді розчини вкорінення. З підвищенням температури вміст неметалів зростає, впорядкованість сполук підвищується, їм за цих умов уже можна приписати певні формули.

Так, окиснення ніобію (аналогічно ванадію і танталу) відбувається через такі стадії:



За своїми властивостями Nb_6O , Nb_2O і NbO є типовими металічними сполуками, які мають металічний блиск, високу електронну провідність і змінний склад. Наприклад співвідношення $\text{Nb} : \text{O}$ в NbO змінюється від 1 : 0,94 до 1 : 1,04 ($\text{NbO}_{0,94-1,04}$). Оксид ніобію(IV) теж має змінний склад $\text{NbO}_{1,9-2,09}$, але вже є напівпровідником. Нарешті Nb_2O_5 має сталий склад і є не-

провідником. Отже, в міру збільшення вмісту кисню у цих сполуках зменщується частка металічного зв'язку і зростає частка ковалентного.

Аналогічно відбуваються реакції з багатьма іншими неметалами. Так, під дією водню на ванадій, ніобій, тантал утворюються тверді розчини вкорінення, що мають, як і метали, структуру об'ємноцентрованого куба. З подальшим зростанням вмісту водню розміщення атомів водню стає більш впорядкованим, виникає нова кристалічна структура типу *сфалериту* ZnS. Максимальному вмісту водню відповідає формула MeH . За звичайних умов вузли кристалічної ґратки, що відповідають атомам водню, зайняті неповністю, тому склад гідридів змінюється від Me_2H до MeH . Гідриди — це порошки чорного кольору, за кімнатної температури вони стійкі проти дії води та повітря, NbH і TaH не реагують навіть із царською горілкою.

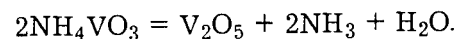
Бориди, карбід та нітриди цих металів також хімічно неактивні, корозійно стійкі, мають високу твердість.

Металічний зв'язок реалізується також у сполуках ванадію, ніобію і танталу з іншими металами. З металами, що близько розміщені до них у періодичній системі, вони утворюють тверді розчини. У міру зростання відмінності в електронній будові атомів металів зменщується їх здатність до утворення твердих розчинів, але зростає здатність до утворення інтерметалічних сполук: Co_3V , Fe_3V , Ni_3V , Al_3V та ін.

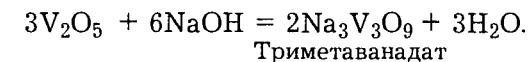
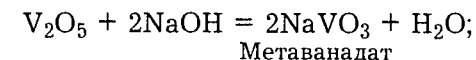
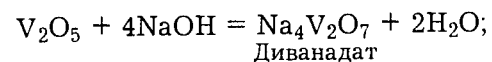
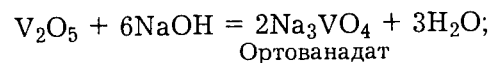
Металічні сполуки ванадію та його аналогів мають цінні фізико-хімічні та механічні властивості.

Сполуки ванадію(V), ніобію(V), танталу(V). Ступінь окиснення +5 для елементів підгрупи ванадію є найхарактернішим. Сполуки з нижчими ступенями окиснення найчастіше добувають відновленням сполук елементів(V).

Оксиди Me_2O_5 отримують прожарюванням металів у середовищі кисню, а також під дією кисню на деякі сполуки, наприклад MeC , MeN та ін. Найзручнішим способом добування Me_2O_5 є термічний розклад кисневмісних сполук, наприклад:



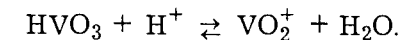
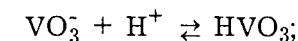
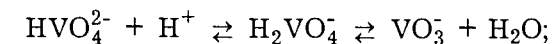
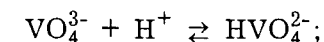
З цих оксидів тільки V_2O_5 дещо розчинний у воді (0,7 г/л за температури 25 °С). При цьому розчин забарвлюється у світло-жовтий колір, розчин має кислу реакцію. Оксид ванадію(V) V_2O_5 легко реагує з лугами з утворенням *ванадат-іонів*, склад яких залежить від співвідношення реагентів:



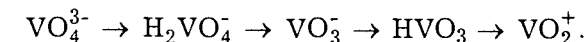
Метаванадати існують у вигляді полімерів, їхні формули часто записують спрощено, не зазначаючи ступеня полімеризації.

Склад ванадатів, що утворюються під час взаємодії V_2O_5 з лугами, аналогічні складу фосфатів (див. с. 340), тобто виявляється певна подібність властивостей ванадію і фосфору, які розміщені в різних підгрупах V групи. Водночас V_2O_5 , на відміну від P_2O_5 , реагує з концентрованими сильними кислотами, внаслідок чого утворюються солі *діоксованадію* VO^+ . Нітрат діоксованадію VO_2NO_3 , як зазначалось вище, утворюється також внаслідок реакції металічного ванадію з концентрованою азотною кислотою. Отже, V_2O_5 є амфотерним оксидом з переважаючим кислотних властивостей.

У водних розчинах склад ванадат-іонів залежить від їх концентрації і значення рН. У сильнокислих розчинах існують безбарвні *ортованадат-іони* VO_4^{3-} . У міру зменшення рН у розбавлених розчинах негативний заряд ванадат-іонів поступово зменшується: спочатку утворюється *метаванадієва кислота* (рН ≈ 4), а в сильноокислих розчинах — катіон VO^{2+} (рН $< 3,8$). При цьому встановлюються такі стани рівноваги:



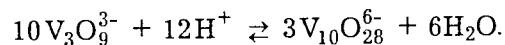
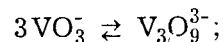
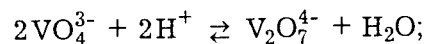
Ці перетворення для розбавлених розчинів можна подати такою загальною схемою:



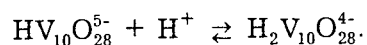
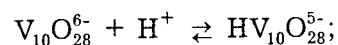
Отже, метаванадієва кислота, як і V_2O_5 , має амфотерні властивості з переважаючим кислотних властивостей:



У концентрованих розчинах відбуваються процеси полімеризації:



У міру подальшого зниження рН декаванадат-іони приєднують іони H^+ :



Діаграма стану ванадатів у водних розчинах, яка була складена у 1961 р. К. Шиллером (нар. 1932) і Е. Тіло (1898–1979) на основі результатів спектрофотометричних досліджень, наведена на рис. 7.6.

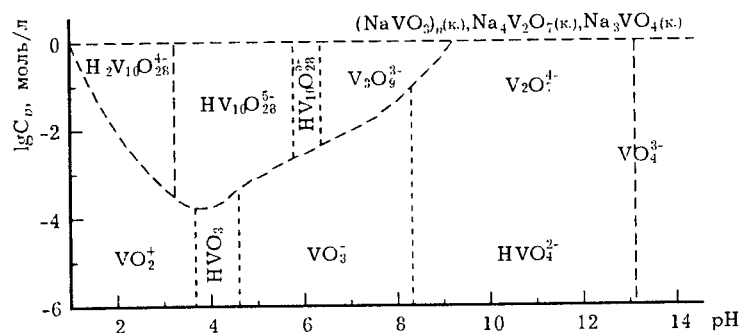
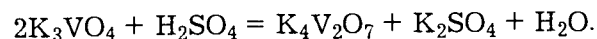


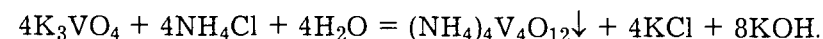
Рис. 7.6. Діаграма склад розчину — кислотність середовища (рН) для водних розчинів ванадатів

Полімерні ванадат-іони мають жовто-оранжеве забарвлення. У разі зниження рН приблизно до 6 з концентрованих розчинів може випасти осад гідратованого оксиду ванадію(V) $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

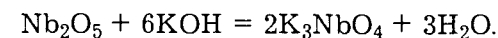
Солі, що кристалізуються з розчинів, також залежно від умов мають різний ступінь полімеризації оксованадат-іонів, наприклад: $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_4\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$. Так, *диванадати* одержують кристалізацією з підкислених водних розчинів ортованадатів:



Тетраметаванадат амонію у воді мало розчинний, його добувають за реакцією



Оксиди ніобію(V) і танталу(V) найчастіше добувають прожарюванням їхніх гідратованих форм (які називають відповідно *ніобієвою* і *танталовою кислотами*). Ці оксиди з водою і кислотами практично не реагують, а з лугами взаємодіють лише під час сплавлення, наприклад:



У цій реакції луг можна замінити на оксид або карбонат лужного металу. Отже, аналогічно сполукам ванадію(V) під дією надлишку лугу на оксиди Nb_2O_5 і Ta_2O_5 утворюються відповідно *ортоніобати* та *ортотанталати*. Одержано також *метаніобати* і *метатанталати* — Me^1NbO_3 і Me^1TaO_3 , *диніобати* і *дитанталати* — $\text{Me}_4^1\text{Nb}_2\text{O}_7$ і $\text{Me}_4^1\text{Ta}_2\text{O}_7$ (їх також називають *піросолями*) та *гексаніобати* і *гексатанталати* — $\text{Me}_8^1\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ і $\text{Me}_8^1\text{Ta}_6\text{O}_{19}$.

У водних розчинах найхарактерніші гексаніобат- $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ і гексатанталат-аніони $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

Рентгеноструктурним дослідженням солі $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ доведено, що в аніоні $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ шість атомів Та утворюють великий октаедр, в якому кожний атом танталу також оточений шістьма атомами кисню і міститься в центрі октаедра з атомів кисню. Іон $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ існує також і в лужних розчинах, він не піддається деполімеризації. Результати досліджень цього аніона методом інфрачервоної спектроскопії, а також невелика його здатність до приєднання протонів дають змогу припустити, що периферійні атоми кисню сполучені з атомами танталу кратними зв'язками.

Під дією сильних кислот на розчини ніобатів чи танталатів утворюються білі драглисті осаді гідратованих форм Nb_2O_5 і Ta_2O_5 . Вони мають полімерну структуру $((\text{Nb}_2\text{O}_5)_x(\text{H}_2\text{O})_y)$ або $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_x(\text{H}_2\text{O})_y$, їх називають відповідно *ніобієвою* і *танталовою кислотами*. Константи дисоціації цих кислот за першим ступенем оцінюють відповідно величинами 10^{-8} і 10^{-10} . Осаді ніобієвої та танталової кислот розчиняються в лугах або плавиковій кислоті.

У ряду ванадієва — ніобієва — танталова кислоти збільшується ступінь полімеризації, зменшується розчинність і послаблюються кислотні властивості.

Синтезовано багато пероксосполук ванадію(V), ніобію(V) і танталу(V). Під дією на розчини ванадатів пероксиду водню відбувається часткове або повне заміщення атомів кисню в аніоні на пероксогрупи. Зокрема одержано сполуки $\text{KNH}_2[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_3^1[\text{V}(\text{O}_2)_4]$. У лужному середовищі синтезовано сполуки ніобію і танталу $\text{Me}_3^1[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Me}_3^1[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Під дією на ці сполуки розбавленого розчину сірчаної кислоти утворюються пероксокислоти $\text{H}[\text{NbO}_2(\text{O}_2)]$ і $\text{H}[\text{TaO}_2(\text{O}_2)]$.

Ванадій, ніобій і тантал з галогенами утворюють низку сполук зі ступенями окиснення +5. Так, для ванадію існує тільки фторид VF_5 , а для ніобію і танталу — всі галогеніди NbF_5 та TaF_5 , що зумовлено зростанням стійкості ступеня окиснення +5 у ряду цих елементів.

Пентафториди ванадію, ніобію і танталу MeF_5 можна добути взаємодією простих речовин або дією фтору на їхні оксиди або пентагалогеніди. VF_5 — біла кристалічна легкоплавка речовина ($t_{\text{пл}} = 19,5^\circ\text{C}$), у рідкому стані має високу в'язкість, що пов'язано з утворенням між молекулами VF_5 асоціатів через місточкові атоми фтору. NbF_5 і TaF_5 — також білі кристалічні речовини (відповідно $t_{\text{пл}} = 80$ і 95°C), у твердому стані тетрамерні, окремі угруповання NbF_5 або TaF_5 сполучені через місточкові атоми фтору, координаційне число центральних атомів дорівнює 6 (рис. 7.7).

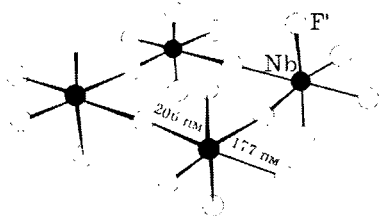


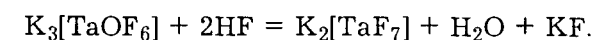
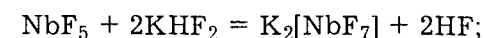
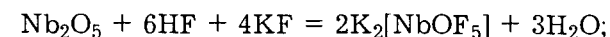
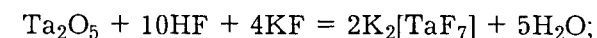
Рис. 7.7. Схема будови пентафториду ніобію NbF_5

Фториди у водних розчинах частково піддаються гідролізу, внаслідок чого в розчинах з невеликою концентрацією HF утворюються іони $[\text{MeO}_x\text{F}_y]^{5-2x-y}$, в разі додавання фторидів лужних металів і плавикової кислоти утворюються фторидні та оксофторидні комплексні сполуки.

Так, дією концентрованої HF на Nb_2O_5 і додаванням CsF можна добути кристали $\text{Cs}[\text{NbF}_6]$. Спектри ЯМР (на ядрах ^{19}F) показують, що в розчинах з високою концентрацією іонів F^- також містяться аніони $[\text{NbF}_6]^-$. Однак під час кристалізації комплексних сполук із розчинів можуть утворитися кристали $\text{Me}_3^1[\text{NbF}_7]$, в яких іон $[\text{NbF}_7]^{2-}$ стабілізується за рахунок енергії кристалічної ґратки.

Із слабкокислих розчинів кристалізуються оксофторидні комплекси, наприклад $\text{K}_2[\text{NbOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, а за високих концентрацій F^- — комплекси з аніоном $[\text{NbOF}_6]^{3-}$.

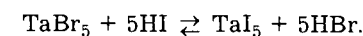
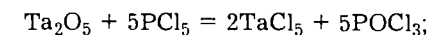
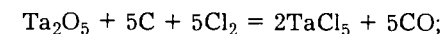
Фторидні комплекси танталу(V) відрізняються від аналогічних сполук ніобію(V) тим, що координаційне число Ta(V) у концентрованих фторидних розчинах може досягти 8. Відомі солі, які містять аніони $[\text{TaOF}_5]^{2-}$, $[\text{TaOF}_6]^{3-}$, $[\text{TaF}_6]^-$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$ і $[\text{TaF}_8]^{3-}$. Фторидні комплекси ніобію(V) та танталу(V) добувають за такими реакціями:



Комплекси $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ і $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, які одержують спільною дією плавикової кислоти та її солей на відповідні оксиди, мають велике значення для розділення й одержання ніобію і танталу, оскільки істотно різняться розчинністю у воді.

Фторидні комплекси в розчинах піддаються оборотному гідролізу.

Інші вищі галогеніди ніобію і танталу крім взаємодії простих речовин можна також добути такими способами:



Пентайодид танталу TaI_5 на відміну від інших пентагалогенідів не можна добути взаємодією простих речовин; для перетворення TaBr_5 на TaI_5 за наведеним вище рівнянням необхідна багаторазова обробка сполуки надлишком HI .

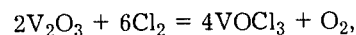
Галогеніди ванадію, ніобію і танталу — це легкоплавкі сполуки, розчиняються в різних органічних розчинниках, у воді швидко гідролізують з утворенням відповідних оксокислот, а в концентрованій соляній кислоті утворюють хлоридні комплекси. Синтезовано хлоридні комплекси $\text{Me}^1[\text{NbCl}_6]$ та $\text{Me}^1[\text{TaCl}_6]$.

Усі галогеніди MeF_5 є кислотами Льюїса, досить легко взаємодіють з донорними молекулами (наприклад, POCl_3 , етерами). Хлориди ніобію і танталу NbCl_5 і TaCl_5 — ефективні каталізатори багатьох органічних

реакцій (реакції Фріделя–Крафтса, полімеризації ацетиленових вуглеводнів).

Відомі також оксогалогеніди VOF_3 , VOCl_3 , VOBr_3 , NbOCl_3 , TaOCl_3 , TaOBr_3 , NbOI_3 , NbO_2I . Це — легкі тверді речовини, але їх температури кипіння вищі, ніж пентагалогенідів, тому їх домішки, які завжди утворюються під час синтезу пентагалогенідів, можна досить легко відокремити за допомогою фракційної сублимації.

Оксогалогеніди ванадію(V) можна добути за реакціями V_2O_3 з галогенами (Cl_2 , Br_2):

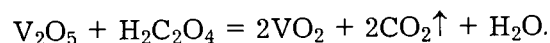


а оксофторид ванадію(V) — також за реакціями обміну VOCl_3 з HF , окисненням VF_3 киснем та ін.

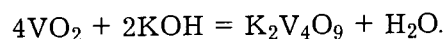
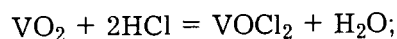
Оксогалогеніди MeO_3 гідролізують з утворенням гідратованих оксидів ніобію(V) і танталу(V). Реакціями MeO_3 з галогенідами лужних металів можна добути кристалічні комплекси, наприклад $\text{Me}^1[\text{NbOCl}_4]$, $\text{Me}_2^1[\text{NbOCl}_5]$.

Сполуки ванадію(IV), ніобію(IV), танталу(IV). Ступінь окиснення +4 є достатньо стійким для ванадію: ванадій(V) легко відновлюється, а ванадій(III) — легко окиснюється до ванадію(IV).

Темно-голубий оксид VO_2 можна добути дією м'яких відновників на V_2O_5 . Прикладом є реакція V_2O_5 із щавлевою кислотою:



Оксид VO_2 має амфотерні властивості і досить легко реагує з кислотами та лугами:



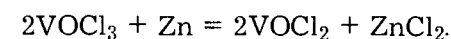
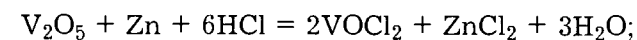
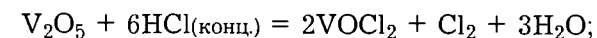
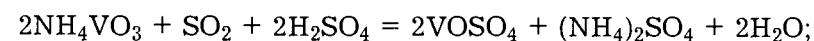
Крім тетраванадатів(IV) у сильнолужних розчинах існують інші оксованадат(IV)-іони. Під час сплавлення VO_2 з основними оксидами утворюються $\text{Me}^{\text{II}}\text{VO}_3$, $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{VO}_4$, $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{VO}_5$ (де Me^{II} — двовалентний метал). Із лужних водних розчинів зазвичай кристалізуються тетраванадати(IV), наприклад $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Для ванадію(IV) найхарактернішими є солі оксованадію(IV) (застаріла назва — *ванадили*), що містять угруповання VO^{2+} . У водних розчинах іон VO^{2+} утворює синьо-блакитний аквакомплекс $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Угруповання VO^{2+} зберігається в багатьох солях та комплексних сполуках, наприклад: $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Хімічний зв'язок в іоні VO^{2+} є подвійним, π -зв'язок виникає внаслідок

перекривання двохелектронної *p*-орбіталі атома кисню з вільною *d*-орбіталлю атома ванадію.

Під дією лугів на солі оксованадію(IV) утворюється осад $\text{VO}(\text{OH})_2$, який має амфотерні властивості, тому досить легко розчиняється в кислотах і лугах з утворенням відповідно іонів $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ і $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$.

Солі ванадію(IV) можна добути із сполук ванадію(V):



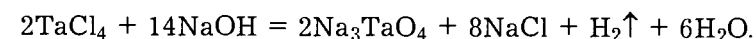
Тетрахлорид ванадію VCl_4 — рідина, його добувають взаємодією простих речовин або дією хлору на карбід чи нітрид ванадію. Тетрафторид ванадію VF_4 можна добути за реакцією обміну VCl_4 з HF . Сполуки VF_4 і VCl_4 у воді легко гідролізують з утворенням солей оксованадію VO_2 .

Сполуки ніобію(IV) і танталу(IV) значно менш стійкі порівняно зі сполуками ванадію(IV).

Оксид NbO_2 добувають під час сильного нагрівання Nb_2O_5 у середовищі водню, а TaO_2 — відновленням Ta_2O_5 вуглецем за високої температури. Оксиди NbO_2 і TaO_2 не взаємодіють з розчинами кислот і лугів, але TaO_2 під дією лугів і кисню перетворюється на танталат.

Тетрахлорид ніобію NbCl_4 добувають відновленням NbCl_5 дією металічного ніобію або алюмінію, а тетрахлорид танталу TaCl_4 — взаємодією TaCl_5 з алюмінієм.

На відміну від сполук ванадію(IV) сполуки ніобію(IV) і танталу(IV) є енергійними відновниками. Так, під дією на TaCl_4 водного розчину луку тантал(IV) відновлює водень:

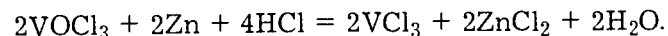


Сполуки ванадію(III), ніобію(III), танталу(III). Ці ступені окиснення більш характерні для ванадію, тоді як для ніобію і танталу вони здебільшого представлені галогенідами, склад яких є проміжним між $\text{Me}\Gamma_2$ і $\text{Me}\Gamma_3$ або наближається до $\text{Me}\Gamma_3$. Сполуки ніобію(III) і танталу(III) окиснюються набагато легше, ніж відповідні сполуки ванадію(III).

Оксид ванадію(III) V_2O_3 можна добути відновленням V_2O_5 воднем за температури 700 °С. Він має структуру корунду, але його склад змінний. Зазвичай в оксиді ванадію(III) спостерігається дефіцит кисню. Відомо, що структура сполуки не змінюється навіть за її складу $\text{V}_2\text{O}_{2.7}$.

V_2O_3 — основний оксид, він взаємодіє з кислотами з утворенням солей ванадію(III).

Сполуки ванадію(III) можна добути відновленням сполук ванадію(V), наприклад:



Іон V^{3+} у водних розчинах існує в формі аквакомплексів $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_4Cl_2]^+$ та ін. Відомі також аніонні комплекси: $[VF_6]^{3-}$, $[VCl_6]^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$.

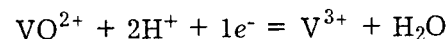
Усі комплекси V^{3+} ($3d^2$) забарвлені: аквакомплекси $[V(H_2O)_6]^{3+}$ мають зелений, $[VCl_6]^{3-}$ — фіолетовий, а $[V(CN)_6]^{3-}$ — червоний колір.

Солі ванадію(III) крім реакцій V_2O_3 з кислотами можна також добути відновленням сполук ванадію(V) і ванадію(IV). Так, під час електролізу розчину V_2O_5 у сірчаній кислоті на катоді виділяється зелена рідина, з якої кристалізується сполука зеленого кольору $H[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$. При нагріванні цієї сполуки утворюється жовтий сульфат ванадію(III) $V_2(SO_4)_3$, який із сульфатами лужних металів дає подвійні солі $MeV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Ці сполуки за складом і будовою кристалів аналогічні алюмінієвому або хромовому галууну. Сполуки $Me[V(SO_4)_2]$ мають різні відтінки фіолетового забарвлення, але в разі розчинення у воді дають зелені розчини внаслідок утворення аквакомплексів.

Хлорид ванадію VCl_3 можна добути термічним розкладом VCl_4 . Червоно-фіолетова сполука VCl_3 розчиняється у воді з утворенням зеленого розчину, з якого можна виділити зелений кристалогідрат $VCl_3 \cdot 6H_2O$. Відомі також сполуки ванадію(III) з іншими галогенами: VBr_3 і VI_3 утворюються під час взаємодії простих речовин, VF_3 — під час взаємодії V_2O_3 з плавиковою кислотою.

Реакціями обміну солей ванадію(III) з лугами можна добути зелений гідроксид ванадію $V(OH)_3$. Він легко окиснюється на повітрі, має основні властивості. Цей гідроксид є слабкою основою, тому солі ванадію(III) піддаються значному гідролізу.

Солі ванадію(III) мають відновні властивості. Для рівноваги

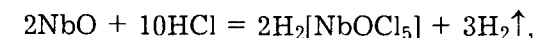


стандартний електродний потенціал становить 0,36 В.

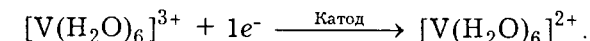
Солі ванадію(III) стійкіші проти дії повітря, ніж $V(OH)_3$, але також досить легко окиснюються киснем повітря до $V(IV)$.

Сполуки ванадію(II), ніобію(II), танталу(II). Оксид ванадію(II) VO добувають відновленням V_2O_5 або інших оксидів

(V_2O_3 , VO_2) воднем за температури $1700^\circ C$, оксиди NbO і TaO — відновленням Nb_2O_3 або Ta_2O_3 вуглецем за $1100^\circ C$ і зниженого тиску. Оксид ванадію VO — сполука змінного складу ($VO_{0,85-1,25}$), має основні властивості, розчиняється в розбавлених розчинах кислот з утворенням солей ванадію(II), тоді як NbO і TaO розчиняються в кислотах з виділенням водню й утворенням сполук ніобію і танталу в ступені окиснення +5, наприклад:



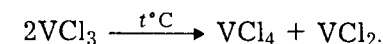
тобто іони Nb^{2+} , Ta^{2+} або їхні гідратовані форми у водних розчинах не існують. На відміну від цього іон V^{2+} у водних розчинах утворює фіолетовий октаедричний аквакомплекс $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Сполуки ванадію(II) утворюються в кислих водних розчинах під час відновлення цинком сполук ванадію з вищими ступенями окиснення. Солі ванадію(II) добувають також електролітичним відновленням сполук ванадію(III):



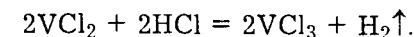
Цікаво, що деякі солі ванадію(II) ізоморфні відповідним сполукам хрому(II) або заліза(II). Так, $VSO_4 \cdot 7H_2O$ і $(NH_4)_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ізоморфні залізноmu купоросу ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) і солі Мора ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). Під дією лугів на солі ванадію(II) утворюється осад ймовірного складу $V(OH)_2$, але властивості його не вивчено, оскільки він дуже швидко окиснюється.

Солі ванадію(II) також досить швидко окиснюються на повітрі, за відсутності кисню іон $[V(H_2O)_6]^{2+}$ повільно відновлює водень води.

Галогеніди $V\Gamma_2$ (де Γ — Cl, Br, I) добувають термічним розкладом $V\Gamma_3$, наприклад:



Хлорид VCl_2 є сильним відновником, у водному розчині легко окиснюється:



Галогеніди ніобію і танталу з низькими ступенями окиснення добувають відновленням пентагалогенідів воднем, алюмінієм або відповідним металом (ніобієм чи танталом) за високих температур. Їх склад змінюється від $Me\Gamma_2$ до $Me\Gamma_3$. Зокрема, відомі сполуки $NbBr_2$, $NbCl_{2,33}$, $NbF_{2,5}$, $Nb\Gamma_{2,67}$ (де Γ — Cl, Br, I), $Nb\Gamma_3$ (Γ — F, Cl, Br, I); $Ta\Gamma_{2,33}$ (Γ — Br, I), $Ta\Gamma_{2,5}$ (Γ — Cl, Br), $Ta\Gamma_3$ (Γ — Cl, Br, I).

Усі перелічені сполуки мають складну будову. Атоми металів утворюють угруповання, в яких сполучені ковалентними зв'язками. Кожен з цих атомів додатково утворює ковалентні зв'язки з кількома атомами галогену; кожен атом галогену утворює кілька зв'язків з атомами металу, що входять до центрального угруповання. Отже, виникає угруповання атомів металу (Nb або Ta), оточене угрупованням атомів галогену. Такі сполуки називають **кластерами**, або **кластерними сполуками** (від англ. cluster — рій, група).

Так, склад сполук $NbCl_{2,33}$, $TaCl_{2,33}$ точніше можна описати формулами Nb_6Cl_{14} і Ta_6Cl_{14} . Відомі також їх гідратовані форми $Me_6G_{14} \cdot 7H_2O$. Ці сполуки розчинні у воді і спиртах, під дією солей срібла(I) спочатку осаджуються (у вигляді AgG) тільки два іони G^- . Інші атоми галогенів сполучені з центральним угрупованням атомів металів, утворюючи іон $Me_6G_{12}^{2+}$. Існування такого іона підтверджено рентгеноструктурним дослідженням (рис. 7.8).

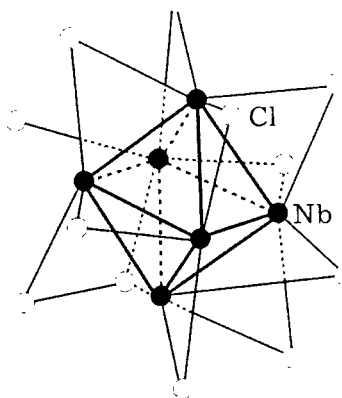


Рис. 7.8. Схема будови іона $Nb_6Cl_{12}^{2+}$

Кристалічна структура сполук $MeG_{2,5}$ також включає угруповання Me_6G_{12} , які сполучені місточками з атомів галогенів.

У сполуках $MeG_{2,67}$ (точніше Me_3G_8) трикутник атомів металу оточений угрупованням атомів галогену.

Усі галогеніди складу від MeG_2 до MeG_3 в розчинах легко окиснюються киснем повітря.

Застосування

Ванадій, ніобій, тантал та їхні сплави — важливі матеріали сучасної техніки. Ванадій широко застосовують як легуючу добавку до спеціальних сталей. Близько 95 % ванадію, що добувається у світі, використовують у металургійній промисловості. Добавки ванадію до сталі надають їй високого опору до ударних навантажень, розриву і стирання.

Сталі, що містять ванадій, широко використовують в автомобілебудуванні, тому зрозумілий вислів «автомобільного короля» Г. Форда (1863–1947): «якби не було ванадію, не було б і автомобіля».

Ванадій — складова частина деяких інших сплавів. Так, сплав ванадію та алюмінію характеризується не тільки високими механічними властивостями, а й високою корозійною стійкістю в морській воді, тому його використовують для обшивки морських суден.

Добавка ніобію до спеціальних сортів сталей значно підвищує стійкість зварних швів до корозії. Сталі, що містять від 1 до 5 %

ніобію, мають надзвичайно високу жаростійкість, їх використовують для виготовлення реактивних двигунів і котлів високого тиску.

Металічні ніобій і тантал застосовують завдяки їх винятково цінним властивостям: високій температурі плавлення, значній корозійній стійкості, механічній міцності. Ніобій використовують у радіотехніці, для виготовлення рентгенівської та радіолокаційної апаратури. Тантал є надзвичайно корозійно стійким металом, його використовують для виготовлення «вічної» хімічної апаратури, а також протезів, які добре вживлюються в людський організм. Зі сплавів ніобію з оловом виробляють матеріали, що мають надпровідникові властивості.

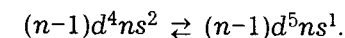
Сполуки ванадію використовують як каталізatori у виробництві сірчаної кислоти, під час окиснення спирту, гідрогенізації олефінів, добування фталевого ангідриду, оцтової кислоти.

Карбіди ніобію й танталу є дуже твердими і термостійкими матеріалами. Вироби з них виготовляють методами порошкової металургії.

7.4. d-ЕЛЕМЕНТИ VI ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів VI групи

До d-елементів VI групи належать хром Cr, молібден Mo і вольфрам W. Внаслідок можливого «провалювання» одного електрона на $(n-1)d$ -підрівень в атомах цих елементів реалізуються дві близькі за енергією конфігурації:



Наприклад, для атома W цей перехід потребує затрат енергії всього 33 кДж/моль.

Друга з цих електронних конфігурацій стійкіша для атомів хрому і молібдену, перша — для вольфраму. «Провалювання» електрона не впливає істотно на значення ступенів окиснення чи на інші властивості цих елементів. Ступені окиснення, як і в інших d-елементів, змінюються від +2 до значення, яке дорівнює сумі $(n-1)d$ - та ns -електронів, тобто до 6. Ступені окиснення цих елементів мають значення +2, +3, +4, +5 і +6. Для хрому найхарактерніші ступені окиснення +2, +3 і +6, причому два останні з них є досить стійкими; для молібдену і вольфраму найхарактернішим є ступінь окиснення +6.

У міру зростання номера періоду, тобто в ряду Cr — Mo — W внаслідок зближення енергій $(n-1)d$ - та ns -підрівнів зростає стійкість вищого ступеня окиснення елемента +6, зменшується хімічна активність металів, зростають їх температури плавлення.

Деякі характеристики елементів підгрупи хрому наведено в табл. 7.7.

Таблиця 7.7. Характеристики елементів підгрупи хрому

Показник	Cr	Mo	W
Порядковий номер	24	42	74
Відносна атомна маса	51,996	95,94	183,85
Радіус атома, пм	127	139	140
Радіус іона Me^{6+} , пм	52	62	62
Вміст у земній корі, % (мол.)	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$

У ряду Cr — Mo — W збільшується енергія іонізації, тобто ущільнюються електронні оболонки атомів, особливо сильно при переході від Mo до W. Вольфрам, розміщений після f-елементів, гафнію і танталу, зазнає наслідків ефекту f-стиснення, тому, незважаючи на більше число енергетичних рівнів, радіус його атома майже не відрізняється від радіуса атома молибдену. Однак ці елементи, на відміну від пар Zr — Hf, Nb — Ta не є хімічними близнюками; в земній корі вони трапляються окремо один від одного, крім того помітно відрізняються і їх властивості.

Поширення в природі

У природі хром, молибден і вольфрам трапляються винятково у вигляді сполук у різних мінералах: хром — у хромітах, хроматах, дихроматах, силікатах; молибден — у дисульфіді або молибдатах; вольфрам — вольфраматах і дисульфіді.

Найважливішими рудами хрому, молибдену і вольфраму, які мають промислове значення, є *хромистий залізняк* (або *хроміт*) $FeO \cdot Cr_2O_3$, *крокоїт* $PbCrO_4$, *молибденіт* MoS_2 , *шееліт* $CaWO_4$ і *вольфраміт* $(Mn, Fe)WO_4$. У різновиді вольфраміту, який має назву *ферберит*, переважає залізо, а вміст мангану не перевищує 20 %, і навпаки, у різновиді, який має назву *гюбнерит*, переважає манган, а вміст заліза не перевищує 20 %. Молибден часто міститься в різних поліметалічних рудах.

Історична довідка

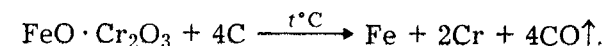
У 1797 р. французький хімік Л. Н. Воклен, досліджуючи мінерал *крокоїт*, виявив сполуку невідомого в той час елемента. Вражений різноманітністю забарвлення сполук цього елемента, Л. Н. Воклен назвав його *хромом* (від грец. χρῶμα — колір, забарвлення). Металічний хром добув у 1854 р. німецький хімік Р. В. Бунзен.

Молибден був відкритий у 1778 р. шведським хіміком К. Шеєле під час дослідження мінералу *молибденіту*. У 1790 р. шведський хімік Я. Гьєльм (1746–1813) одержав металічний молибден.

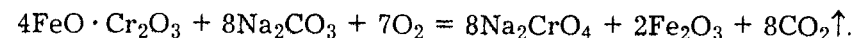
Вольфрам також був відкритий К. Шеєле у 1781 р. під час дослідження мінералу *тунгстену*, який згодом було названо *шеелітом*. Металічний вольфрам одержали у 1783 р. іспанські хіміки брати Ф. де Елуяр (1755–1833) та Х. де Елуяр (1757–1828).

Прості речовини

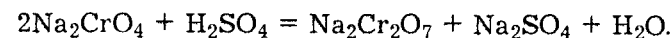
Добування. Хром використовують переважно для легування сталей, тому його зазвичай добувають у вигляді сплаву із залізом (*ферохрому*) відновленням хромистого залізняку:



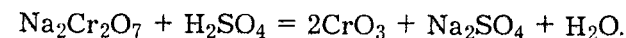
Потрібні для добування металічного хрому сполуки хрому добувають сплавлянням хромистого залізняку із содою Na_2CO_3 (або поташем K_2CO_3) за доступу повітря:



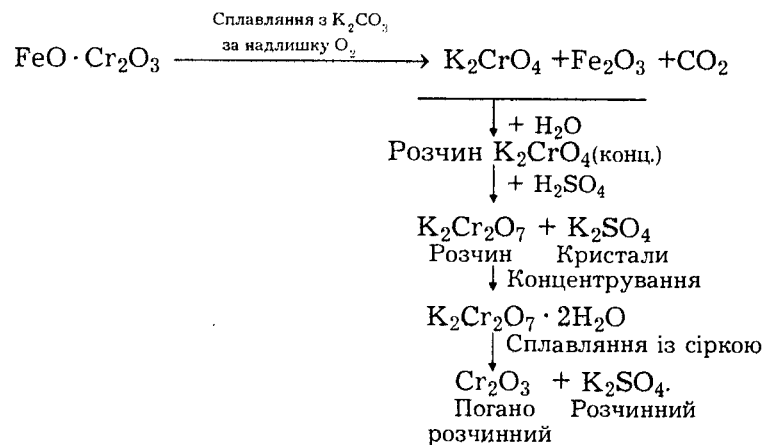
Хромат натрію (або калію), що утворився, розчиняють у воді і перетворюють на дихромат під дією розбавленого розчину сірчаної кислоти:



Дією концентрованої сірчаної кислоти на одержаний дихромат добувають оксид хрому(VI):

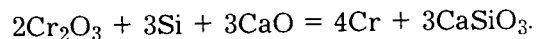


Процес переробки хроміту можна подати такою схемою:

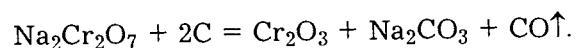


Чистий металічний хром виділяється у вигляді блискучого осаду на катоді під час електролізу розчину, що містить близько 25 % оксиду хрому(VI) і 0,2 % сірчаної кислоти. Цей метод використовують також для нанесення хромових покриттів на різні вироби.

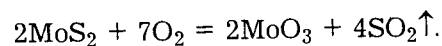
Інший спосіб добування хрому полягає в тому, що оксид хрому(III) Cr_2O_3 відновлюють алюмінієм або силіцієм:



Потрібний для цього оксид хрому(III) Cr_2O_3 добувають у результаті взаємодії дихромату натрію з вугіллям (коксом) або сіркою:

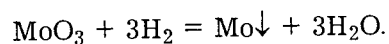


Для добування молибдену молибденові руди спочатку збагачують флотаційними методами. Концентрат випалюють, при цьому сульфід молибдену(IV) перетворюється на оксид молибдену(VI):



Продукт випалювання, крім MoO_3 , містить домішки сполук силіцію, заліза та ін. Чистий оксид молибдену(VI), потрібний для добування молибдену, одержують сублімацією за температури 950–1100 °С або хімічним способом. Зміст хімічного способу полягає в додаванні розчину аміаку до залишку після випалювання. Внаслідок взаємодії MoO_3 з аміаком утворюється гептамолибдат амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, який кристалізується з розчину. Термічним розкладом цієї солі добувають оксид MoO_3 , який містить не більш ніж 0,05 % домішок.

Оскільки молибден є тугоплавким металом, то очистити його переплавлянням дуже важко, тому оксид MoO_3 попередньо очищують. З цієї самої причини не використовують відновники (Al, Mg), продукти окиснення яких важко відокремити від молибдену. Металічний молибден добувають у вигляді порошку відновленням MoO_3 сухим воднем:



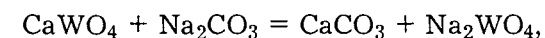
Процес проводять у трубчастих печах у дві стадії: спочатку за температури 550–700 °С, потім — за температури 900–1000 °С.

Молибденовий порошок перетворюють на компактний метал методом порошкової металургії або переплавлянням у дуговій чи електронно-променевої печі.

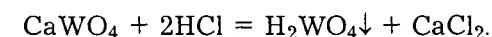
Добування компактного металу методом порошкової металургії включає операції пресування порошку під тиском, попереднього спікання за температури 1000–1200 °С у середовищі водню, високотемпературного спікання за температури 2200–2400 °С та обробки тиском (кування, протягування, прокатування).

Феромолибден (сплав молибдену із залізом, що містить 55–70 % Mo) використовують як легуючу добавку до сталі; його добувають відновленням випаленого молибдену (MoO_3 з домішками) феросиліцієм з додаванням залізної руди і сталі стружки.

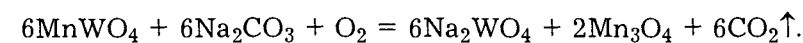
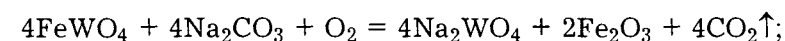
Під час добування вольфраму руди збагачують флотацією, а також гравітаційним, електростатичним або магнітним методами. Концентрати шесліту обробляють розчином соди за температури 180–200 °С (за підвищеного тиску), при цьому вольфрам переходить у розчин у вигляді вольфрамату натрію:



або дією соляної кислоти добувають осад вольфрамової кислоти:



Концентрати вольфрамату обробляють розчином лугу або спікають з Na_2CO_3 за умови надлишку кисню, що окиснює залізо(II), манган(II) і переводить їх у нерозчинні оксиди:

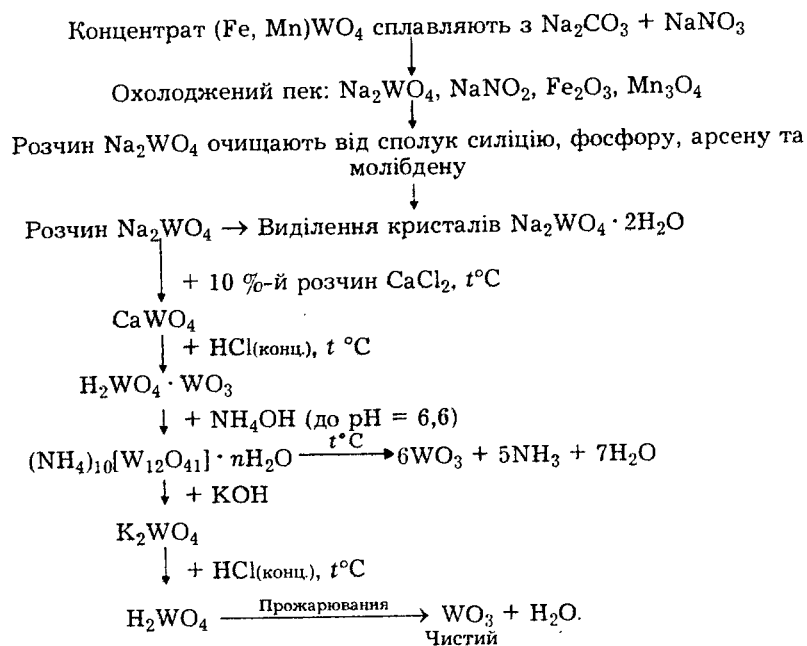


Під дією води (з додаванням лугу) на продукти спікання утворюється розчин Na_2WO_4 , з якого за реакцією обміну з кислотами осаджують вольфрамову кислоту.

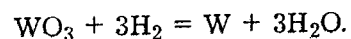
Для того щоб отримати більш крупнокристалічний осад вольфрамової кислоти, вольфрамат натрію спочатку перетворюють на нерозчинний вольфрамат кальцію, з якого під дією соляної кислоти осаджують вольфрамову кислоту. Вольфрамову кислоту висушують, а далі шляхом її дегідратації за температури 700–800 °С одержують оксид вольфраму(VI) WO_3 .

Під час добування вольфраму сполуки вольфраму додатково очищують. Для цього на вольфрамову кислоту діють водним розчином аміаку. Із розчину, що утворюється, викристалізовують *паравольфрамат* амонію $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У разі термічного розкладу цієї солі утворюється чистий WO_3 .

Процес переробки концентратів вольфрамітових руд можна подати такою схемою:



Порошок вольфраму одержують відновленням оксиду WO_3 воднем (у разі використання вольфраму в чорній металургії як відновник можна використати і кокс) за температури $700\text{—}850^\circ\text{C}$:



Металічний вольфрам добувають порошку, як і молібден, методом порошкової металургії.

Останню стадію термічної обробки — нагрівання до температури 3000°C проводять у спеціальних апаратах у середовищі водню під час пропускання електричного струму крізь штабель спресованого вольфраму. Зі штабелів вольфраму методом безтигельної електронно-променевої плавки добувають монокристали вольфраму.

Феровольфрам, який використовують для легування сталей (вміст вольфраму $65\text{—}80\%$), виплавляють безпосередньо з концентрату вольфраміту.

Фізичні властивості. Хром, молібден і вольфрам — білі блискучі, дуже тверді метали. Всі вони є тугоплавкими. Вольфрам має найвищу температуру плавлення серед усіх відомих металів.

Механічні властивості металів значною мірою залежать від наявності домішок. Як і в підгрупах інших d-елементів, зі зростанням номера періоду, тобто в ряду $\text{Cr} — \text{Mo} — \text{W}$ зростає температура плавлення, зменшується хімічна активність елементів.

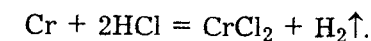
Деякі властивості металічних хрому, молібдену і вольфраму наведено в табл. 7.8.

Таблиця 7.8. Фізичні властивості елементів підгрупи хрому

Властивість	Cr	Mo	W
Густина, г/см ³	7,19	10,22	19,35
Температура плавлення, °C	1890	2620	3420
Температура кипіння, °C	2642	4830	5930
Твердість (за шкалою Мооса)	5	5,5	4,5
Електропровідність (Hg = 1)	7,2	16,4	19,5
$E^0, \text{В} (\text{Me}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Me})$	-0,74	-0,20	-0,15

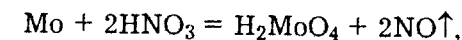
Хоча станам рівноваг між хромом, молібденом і вольфрамом та їхніми іонами Me^{3+} відповідають від'ємні стандартні електродні потенціали, за звичайних умов вони корозійно стійкі завдяки утворенню на їхніх поверхнях тонких, але дуже міцних інертних оксидних плівок.

Хімічні властивості. Хром додатково пасивується азотною кислотою, але розчиняється в соляній і розбавленому розчині сірчаної кислоти. Реакції йдуть із самоприскоренням, що пояснюють поступовим руйнуванням оксидної плівки. Хром витісняє водень і переходить у найнижчий ступінь окиснення +2:



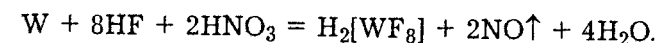
Молібден і вольфрам не витісняють водню з кислот, незважаючи на від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги $\text{Me}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Me}$. Молібден і особливо вольфрам стійкі проти дії багатьох кислот.

Молібден повільно реагує з азотною кислотою:



швидше — з царською горілкою та сумішшю азотної і сірчаної кислот. В усіх цих випадках молібден окиснюється до сполук молібдену(VI).

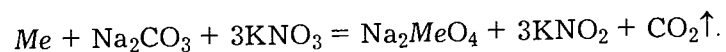
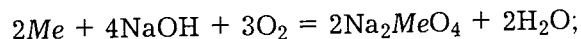
Вольфрам з цими кислотами не реагує, але взаємодіє із сумішшю азотної і плавикової кислот:



Аналогічно із сумішшю цих кислот реагує і молібден.

У наведених реакціях азотна кислота є окисником, а іони F⁻ зв'язують Mo(VI) або W(VI) у стійкі розчинні комплекси.

Хром, молібден і вольфрам досить швидко реагують з розплавами лугів за наявності окисників, оскільки лужне середовище сприяє утворенню аніонних форм елементів, характерних для вищого ступеня їх окиснення, наприклад:



Хром, молібден і вольфрам під час нагрівання реагують з багатьма неметалами (галогенами, киснем, сіркою, азотом, вуглецем тощо), причому зміна складу продуктів реакцій за участю Cr, Mo і W часто відбиває тенденцію до зростання в цьому ряду стійкості вищих ступенів окиснення. Так, у реакціях зазначених металів з киснем утворюються відповідно Cr₂O₃, MoO₃ і WO₃, із хлором — CrCl₃, MoCl₅ і WCl₆; зі фтором за звичайного тиску — CrF₄, MoF₆, WF₆; з вуглецем, азотом, силіцієм, бором — сполуки з металічним зв'язком, склад яких змінюється залежно від температури і співвідношення реагентів.

Хімічну поведінку хрому, молібдену і вольфраму ілюструють наведені нижче таблиці:

Хром	Нагрівання	з киснем або водою → Cr ₂ O ₃
		із фтором → CrF ₄ , CrF ₅
		із хлором, бромом, сіркою → CrCl ₃ , CrBr ₃ , Cr ₂ S ₃
		з йодом → CrI ₃ , CrI ₂
		з HF, HCl, HBr, HI → CrF ₂ , CrCl ₂ , CrBr ₂ , CrI ₂
		з H ₂ S → CrS
		з N ₂ , P, C, Si, B → CrN, Cr ₃ P, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ Si, CrB
		з окисно-лужними розплавами → хромати лужних металів
Молібден	Кімнатна температура	з водою (дуже повільно) → молібденова синь
		із царською горілкою → H ₂ MoO ₄ · H ₂ O
	Нагрівання	на повітрі або з киснем → MoO ₃ і MoO ₂
		з галогенами → MoF ₆ , MoCl ₅ , MoCl ₄ , MoCl ₃ , [Mo ₆ Cl ₈]Cl ₄ , MoBr ₄ , MoBr ₃ , [Mo ₆ Br ₈]Br ₄ , [Mo ₆ I ₈]I ₄
		з COCl ₂ → [Mo ₆ Cl ₈]Cl ₄
		із S, Se, Te → MoS ₂ , Mo ₂ S ₃ , Mo ₂ S ₅ , MoS ₃ , MoSe ₂ , MoTe ₂
		з N ₂ , P, As, C → Mo ₃ N, Mo ₂ N, MoN, MoP, MoP ₂ , Mo ₃ P, MoAs ₂ , Mo ₂ C, MoC, MoC ₂
		із CO за тиску 20 МПа → Mo(CO) ₆
		із розплавом NaOH + NaNO ₃ → Na ₂ MoO ₄

Вольфрам	Кімнатна температура	із фтором → MoF ₆
		із сумішшю HF + 2HNO ₃ → H ₂ [WF ₆]
	Нагрівання	на повітрі або з киснем → WO ₃
		з водяною парою → WO ₂
		із Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ → WCl ₆ , WBr ₅ , [W ₆ I ₈]I ₄
		із S, Se, Te → WS ₂ , WS ₃ , WSe ₂ , WTe ₂
		з N ₂ , P, C, вуглеводнями → WN ₂ , WP, WP ₂ , W ₂ C, WC
		із Si, B → WSi ₂ , W ₃ Si ₂ , W ₂ B, WB, W ₂ B ₅
		із розплавом NaOH + NaNO ₃ → Na ₂ WO ₄
		з аміаком → W ₂ N

Сполуки

Сполуки з металічним зв'язком. Хром, молібден і вольфрам утворюють дуже тверді тугоплавкі хімічно інертні сполуки з азотом, вуглецем, силіцієм і бором. Ці сполуки можна одержати взаємодією простих речовин за високої температури в середовищі інертного газу або водню, нітриди, крім того, можна добути нагріванням металу в аміаку.

З азотом всі ці метали утворюють сполуки складу Me₂N і MeN, з вуглецем — Me₂C і MeC (де Me — Mo, W).

Хром з вуглецем дає складніші сполуки — Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂. У сполуках Me₂N і Me₂C, MeN, MeC атоми C і N розміщені в октаедричних порожнинах гексагональної або кубічної упаковки металів.

Із силіцієм хром, молібден і вольфрам утворюють низку сполук, склад яких змінюється від Me₃Si до MeSi₂.

У сполуках Me₃Si атоми металу утворюють кубічну щільну упаковку, в порожнинах якої розміщені окремі атоми силіцію. В MeSi₂ атоми силіцію розміщені в гексагональній сітці, яка утворює поліедр, що складається із квадратних призм з пірамідальними кінцівками; в центрі кожного поліедра міститься один атом металу.

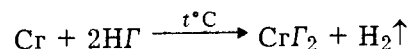
Склад боридів металів можна подати формулами Me₂B, MeB, MeB₂, Me₂B₅.

У сполуках Me₂B окремі атоми бору розміщені між атомами металу, в сполуках MeB зигзагоподібні ланцюги атомів бору проходять крізь ґратку атомів металу. У фазах MeB₂ та Me₂B₅ двомірна гексагональна ґратка атомів бору пронизує ґратку атомів металу.

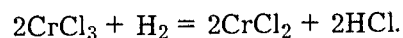
Сполуки хрому(II), молібдену(II), вольфраму(II). Як зазначалося вище, сполуки хрому(II) утворюються під дією сильних кислот на металічний хром. Сполуки хрому(II) досить швидко окиснюються киснем, тому їх можна виділити з цих розчинів в інертному середовищі, яке запобігає окисненню іонів Cr²⁺ (N₂,

CO₂, Ag та ін.). Солі хрому(II) виділяють у вигляді кристалогідратів, наприклад CrSO₄ · 5H₂O, CrCl₂ · 4H₂O, CrBr₂ · 6H₂O. За реакціями обміну, наприклад під час додавання ацетату натрію до концентрованого розчину CrCl₂, можна добути червоні кристали ацетату хрому(II) Cr(CH₃COO)₂ · 2H₂O.

Безводні галогеніди хрому CrГ₂ добувають дією відповідного галогеноводню на металічний хром:



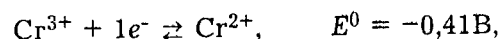
або відновленням CrГ₃ (де Г - Cl, Br) воднем під час нагрівання, наприклад:



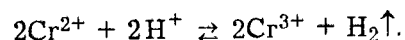
Чорний оксид CrO можна добути внаслідок термічного розкладу карбонілу Cr(CO)₆ у вакуумі, а жовтий гідроксид Cr(OH)₂ — під дією лугів на розчині солей хрому(II).

Оксид хрому CrO і гідроксид хрому Cr(OH)₂ мають основні властивості, розчиняються в кислотах з утворенням солей хрому(II) і є дуже сильними відновниками. CrO виявляє пірофорні властивості, Cr(OH)₂ теж швидко окиснюється; продуктом взаємодії обох сполук з киснем є Cr₂O₃.

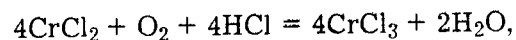
Солі хрому(II) у розчинах є сильними і швидкодіючими відновниками, оскільки значення стандартного електродного потенціалу є від'ємним:



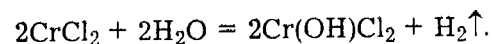
тому хром(II) у кислих розчинах відновлює водень:



Солі хрому(II) легко окиснюються на повітрі:



а за відсутності окисника навіть відновлюють воду:



Солі хрому(II) застосовують для вбирання кисню із газових сумішей.

Для хрому(II) характерні реакції комплексоутворення. У водних розчинах утворюються сині аквакомплекс [Cr(H₂O)₆]²⁺, таке саме забарвлення найчастіше мають і кристалогідрати солей хрому(II).

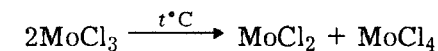
Ацетат хрому(II) Cr(CH₃COO)₂ · 2H₂O насправді є димером, біядерним комплексом, в якому координаційне число хрому дорівнює 6. Цікаво, що ця речовина є діаманітною, тобто всі чотири d-електрони кожного атома хрому(II) є спареними. В цьому комплексі реалізується зв'язок Cr—Cr, тому його можна вважати кластером. Схему будови цієї сполуки наведено на рис. 7.9.

Сполуки молібдену(II) і вольфраму(II) представлено переважно дигалогенідами MeГ₂ (де Г — Cl, Br, I).

Для їх добування використовують різні методи. Наприклад, MoCl₂ можна добути нагріванням металічного молібдену в середовищі фосгену:



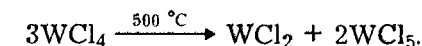
за реакціями диспропорціювання:



або відновленням вищих галогенідів:



Дихлорид WCl₂ добувають термічним розкладом WCl₄ у середовищі CO₂:



Рентгеноструктурним дослідженням сполук MeГ₂ встановлено, що вони є кластерними. Так, MoCl₂ містить групи [Mo₆Cl₈]⁴⁺, інші чотири іони Cl⁻ є місточками, що сполучають групи [Mo₆Cl₈]⁴⁺. У цій сполуці угруповання із шести атомів молібдену утворює ковалентні зв'язки з атомами Cl й іонні зв'язки — ще з чотирма іонами Cl⁻: [Mo₆Cl₈]⁴⁺ + 4Cl⁻. У кожного з атомів молібдену на утворення зв'язків Mo—Mo використовуються чотири електрони, а чотири вільні орбіталі беруть участь в утворенні донорно-акцепторних зв'язків з іонами Cl⁻ (рис. 7.10).

У кластерному іоні [Mo₆Cl₈]⁴⁺ (див. рис. 7.9) атоми хлору розміщені у вершинах куба, атоми молібдену — в центрах граней з деяким зміщенням всередину.

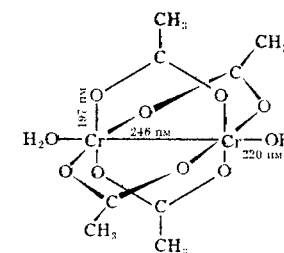


Рис. 7.9. Схема будови комплексної сполуки Cr(CH₃COO)₂ · 2H₂O

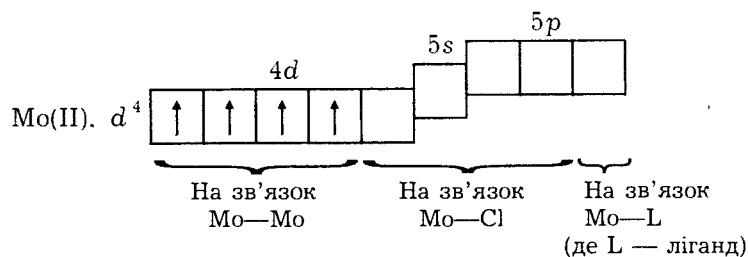


Рис. 7.10. Утворення донорно-акцепторних зв'язків в молекулі MoCl_2

Угрупування $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ існує не тільки в кристалічному стані, а й у розчині. Цим пояснюють те, що із щойно виготовлених розчинів $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+} + 4\text{Cl}^-$ (або $(\text{MoCl}_2)_6$) іони Ag^+ осаджують у вигляді AgCl тільки чотири іони Cl^- (тобто 1/3 загальної їх кількості). Іони Cl^- , що не входять до складу кластерного угруповання, можуть бути замінені на інші іони. Наприклад, із $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ одержано сполуки: $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Br}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{I}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{ClO}_4)_4 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ та ін.

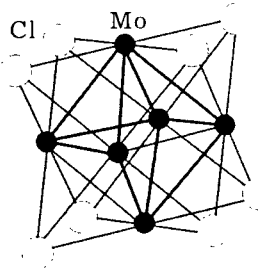


Рис. 7.11. Схема будови іона $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

Сполуки вольфраму(II) — дуже сильні відновники. У разі додавання до WCl_2 води швидко виділяється водень.

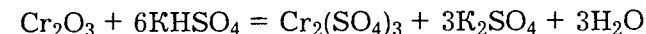
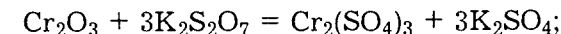
Сполуки хрому(III), молібдену(III), вольфраму(III). Ступінь окиснення +3 для хрому є найстійкішим. Відомо багато простих і комплексних сполук хрому(III). Число сполук молібдену(III) і вольфраму(III) невелике, в основному це — галогеніди.

Оксид хрому(III) добувають під час термічного розкладу кисневмісних сполук хрому(III) [гідроксиду хрому(III), нітрату хрому(III) та ін.], сполук хрому(VI) [оксиду хрому(VI), дихромату амонію], а також за реакцію дихромату калію (або натрію) з вуглецем чи сіркою.

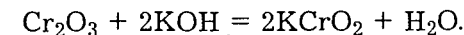
Оксид хрому(III) Cr_2O_3 — темно-зелений порошок, дуже тугоплавка речовина ($t_{\text{пл}} = 2265^\circ\text{C}$). У кристалічному стані має чорне забарвлення і металічний блиск. Структура Cr_2O_3 аналогічна будові Al_2O_3 (див. с. 181) і відповідає октаедротетраедричній координації атомів.

Кристалічний оксид хрому(III) хімічно інертний: з водою, розчинами кислот і лугів не взаємодіє. Його амфотерні властивості виявляються під час сплавляння з відповідними сполука-

ми. Так, у разі сплавляння його з дисульфатом або гідросульфатом калію:



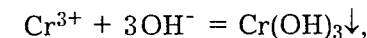
виявляються його основні, а з лугами — кислотні властивості:



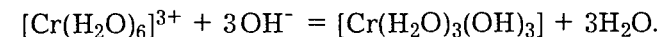
Оксохромати d-елементів $\text{Me}^{\text{II}}(\text{CrO}_2)_2$ — координаційні полімери: атоми Me^{II} перебувають у тетраедричному, а атоми Cr^{II} — в октаедричному оточенні атомів кисню. Таку саму структуру має природний хромат(III) заліза(II) — *хромистий залізняк* $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

Сіро-синій гідроксид хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3$ утворюється під дією лугів на розчині солей хрому(III). Цей осад є полімерним полімером, в якому групи OH^- відіграють роль місточків між атомами хрому.

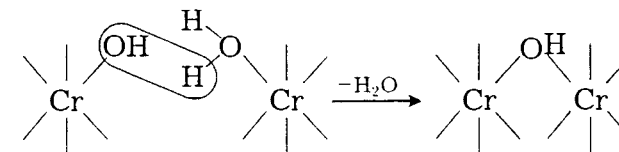
Процес утворення гідроксиду хрому(III) із солей хрому(III), який подають спрощеною схемою



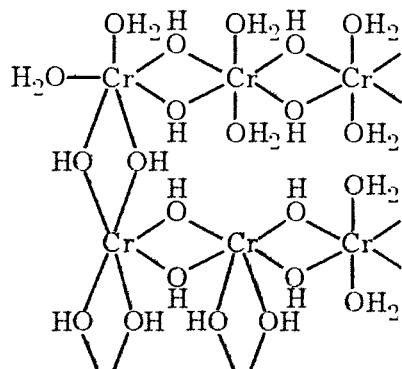
насправді включає стадії перетворення аквакомплексу на гідроксоаквакомплекс та його подальшої поліконденсації. Справді, вихідні солі хрому(III) — це аквакомплекси $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Під дією лугів іони OH^- зв'язують протони координованої води, внаслідок чого послідовно утворюються комплекси складу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ і $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$. Заряд комплексу зменшується до нуля. Ці стадії можна подати таким сумарним рівнянням:



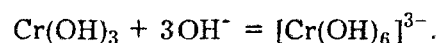
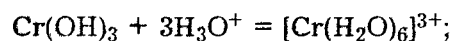
Після утворення незарядженого комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ сили відштовхування між його частинками зменшуються і починається процес поліконденсації:



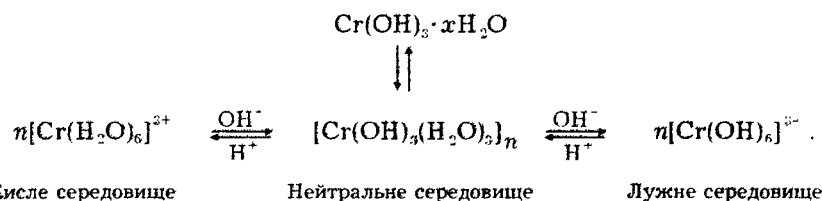
з утворенням місточків —OH— між атомами хрому та виникненням полімеру:



Цей осад досить легко розчиняється під дією сильних кислот і лугів:

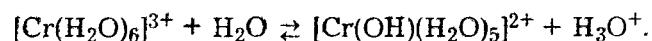


Іони $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ забарвлені в смарагдово-зелений колір. Гідроксохромати(III) стійкі у твердому стані, а в розчинах — лише за умови великого надлишку лугу. В чистій воді вони легко руйнуються. Рівноваги між гідроксо- та аквакомплексами хрому(III) можна подати схемою

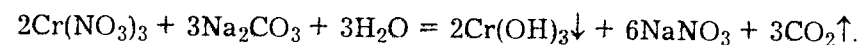


З часом осад Cr(OH)_3 втрачає свою активність, оскільки відбувається подальша поліконденсація з повним відщепленням координованої води й утворенням координаційного полімеру, в якому кожен атом хрому координує шість груп OH^- , а кожна з цих груп — два атоми хрому.

У розчині солі хрому (III) більшою чи меншою мірою гідролізовані. На першій стадії гідролізу відбувається такий процес:



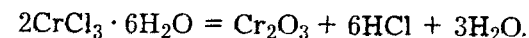
Солі слабких кислот гідролізують повністю, тому добути з водного розчину сульфід, карбонат, силікат хрому(III) не можна, наприклад:



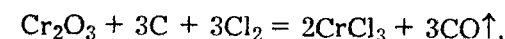
Солі хрому(III), що виділяються з водних розчинів, майже завжди є кристалогідратами, наприклад $\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Під час взаємодії Me^ISO_4 (де Me^I — іони лужних металів або іон амонію) із $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ у водному розчині утворюються кристали хромового галуни $\text{Me}^I\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ця сполука, як і кристалогідрати солей хрому(III), є аквакомплексом хрому(III). Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, галуни мають структуру подвійної солі $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O)}_6] \cdot [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O)}_6](\text{SO}_4)_2$.

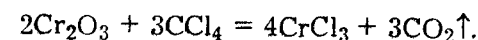
Одержати безводні солі зневодненням гідратів солей хрому(III) неможливо, оскільки під час нагрівання вони розкладаються:



Безводні солі хрому(III) CrCl_3 , CrBr_3 , Cr_2S_3 та інші можна добути із простих речовин під час нагрівання. Для одержання CrCl_3 можна використати також дію Cl_2 на суміш Cr_2O_3 та вуглецю:



або реакцію Cr_2O_3 із CCl_4 :

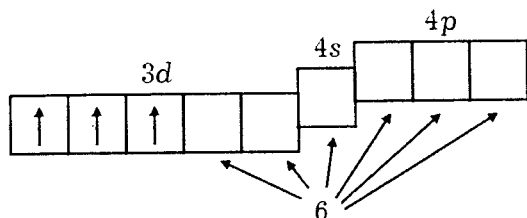


Безводний CrCl_3 має червоно-фіолетове забарвлення, сублимується за температури 600°C і наявності надлишку Cl_2 . За відсутності Cl_2 під час нагрівання CrCl_3 розкладається на CrCl_2 і Cl_2 . Хлорид хрому CrCl_3 — полімерна речовина, у воді розчиняється дуже повільно. Швидкість розчинення значно зростає в разі додавання іонів Cr^{2+} .

Для добування сульфідів хрому Cr_2S_3 , крім взаємодії хрому із сіркою, можна застосувати нагрівання CrCl_3 у середовищі H_2S . Сульфід хрому Cr_2S_3 — речовина чорного кольору, не розчиняється у воді і розбавлених розчинах кислот-неокисників.

Оксид, гідроксид і гідратовані солі хрому(III) мають координаційну структуру. Хром(III) утворює численні катіонні, аніонні, моно- та багатоядерні комплексні сполуки. Координа-

ційне число хрому(III) дорівнює шести, що відповідає d^2sp^3 -гібридизації:

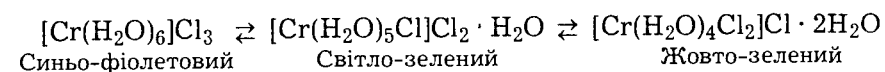


Комплексні сполуки хрому(III) мають октаедричну конфігурацію, їх особливістю є низька лабільність, тобто повільне заміщення лігандів у внутрішній координаційній сфері. Це дає змогу синтезувати велике число різнолігандних комплексних сполук, ізомерних форм навіть у тому разі, коли ці сполуки є термодинамічно нестійкими.

Наявність трьох непарних електронів на $3d$ -підрівні іона Cr^{3+} пояснює його парамагнітні властивості, наявність забарвлення. Причиною низької лабільності сполук хрому(III) є досить висока енергія стабілізації іона Cr^{3+} (d^3) в октаедричному полі лігандів.

Катіонний аквакомплекс $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ має синє-фіолетове забарвлення. Таке саме забарвлення мають здебільшого кристалогідрати солей хрому(III).

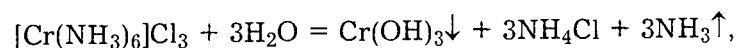
Кристалогідрати $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ залежно від розміщення молекул води та іонів Cl^- можуть мати такі ізомерні форми:



Стан рівноваги між цими ізомерами встановлюється залежно від концентрації та температури розчину. В розбавленому розчині на холоді стійким є синьо-фіолетовий ізомер, а в разі нагрівання в концентрованому розчині — зелені ізомери. За молекулярною електропровідністю та кількістю хлору, який осаджується $AgNO_3$ на холоді, можна визначити склад ізомеру.

Крім аквакомплексів синтезовано катіонні комплексні сполуки хрому(III) з аміаком та органічними амінами.

Аміачний комплекс фіолетового кольору $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ стійкий у кристалічному стані, а у водних розчинах з часом руйнується:



тому аміачні комплекси синтезують у неводних розчинах або в рідкому аміаку.

Стойкішими, звичайно, є комплекси з етилендіаміном (*En*), наприклад: $[CrEn_3]^{3+}$, *цис*- і *транс*- $[CrEn_2Cl_2]^+$, $[CrEn_2(NCS)_2]^+$.

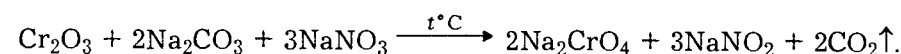
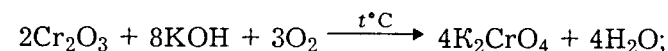
Синтезовано численні аніонні комплексні сполуки хрому(III), наприклад $K_3[Cr(OH)_6]$ (зелений), $K_8[CrCl_6]$ (червоний), $K_3[Cr(CN)_6]$ (жовтий).

Ступінь окиснення +3 для хрому є найстійкішим, але під дією сильних відновників і окисників хром(III) може змінювати ступінь окиснення.

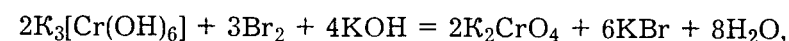
Як зазначалося вище, за високих температур під дією алюмінію, силіцію, вуглецю сполуки хрому(III) відновлюються до металічного хрому, під дією водню — до сполук хрому(II). У цих реакціях хром(III) є окисником.

Під дією сильних окисників хром(III) найчастіше переходить у хром(VI). Реакції окиснення хрому(III) до хрому(VI) мають промислове значення, їх також використовують в аналітичній хімії. Ці реакції можуть відбуватися в розплавах або у водних розчинах.

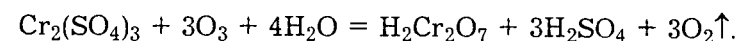
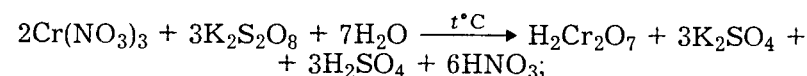
Під час проведення реакцій у розплавах до сполук хрому(III) додають луги або соду, як окисники використовують кисень, нітрати або хлорати лужних металів:



Під час окиснення хрому(III) у водних розчинах в лужному середовищі як окисники використовують галогени (хлор, бром), гіпохлорити або пероксид водню, наприклад:

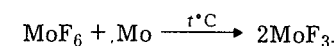


у кислому середовищі — ще сильніші окисники (пероксодисульфати, озон та ін.):

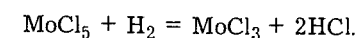


Сполук молібдену(III) і вольфраму(III) відомо дуже мало. Вони мають переважно відновні властивості.

Фторид MoF_3 утворюється під дією металічного молібдену на MoF_6 під час нагрівання:



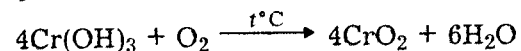
Хлорид $MoCl_3$ утворюється в разі відновлення $MoCl_5$ металічним молібденом або воднем:



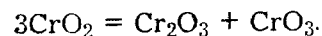
Бромід MoBr_3 і йодид MoI_3 утворюються внаслідок взаємодії металічного молібдену з бромом або йодом. Відомі також оксогалогеніди $\text{MoOG} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і галогенокомплекси $\text{Me}_3^1[\text{MoG}_6]$ (де G — F^- , Cl^- , I^-). Хлорид WCl_3 , можливо, утворюється одночасно з іншими галогенідами вольфраму під час відновлення WCl_6 воднем.

Сполуки хрому(IV), молібдену(IV), вольфраму(IV). Ступінь окиснення +4 для хрому є нестійким, у разі переходу до молібдену і вольфраму стійкість цього ступеня окиснення дещо зростає, але число сполук Mo(IV) та W(IV) досить обмежене.

Оксид хрому(IV) можна добути під час нагрівання гідроксиду хрому(III) в середовищі кисню під тиском:

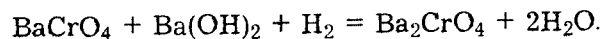


або внаслідок термічного розкладу нітрату хрому(III) за температури, нижчої від 400°C . За вищих температур він диспропорціює:



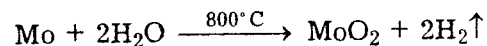
Цей оксид має феромагнітні властивості, металічну електропровідність.

Одержано солі, які містять хром(IV) в кислотному залишку:



У кислому середовищі хромати(IV) розкладаються з утворенням сполук хрому(III) і хрому(IV).

Оксид молібдену(IV) утворюється внаслідок перебігу реакції металічного молібдену з водяною парою за температури 800°C :

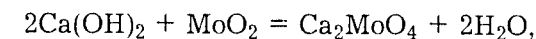
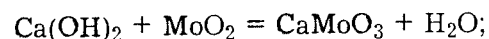


або під час відновлення MoO_3 воднем чи аміаком за температур, нижчих від 470°C . За високих температур MoO_2 розкладається з утворенням металічного молібдену та оксиду молібдену(VI):



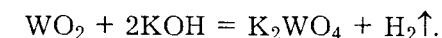
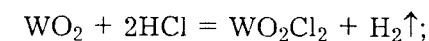
причому, на відміну від реакції розкладу CrO_2 , сполука Mo(III) не утворюється внаслідок меншої стійкості ступеня окиснення +3 у молібдену.

Під час нагрівання MoO_2 з гідроксидами лужноземельних металів утворюються молібдати(IV) відповідних металів, наприклад:



тобто MoO_2 , як і CrO_2 , виявляє кислотні властивості.

Оксид вольфраму(IV) WO_2 є досить стійкою сполукою, він розкладається лише за температури 1852°C . Його можна одержати внаслідок взаємодії WO_3 з металічним вольфрамом або з воднем за відповідних умов. Оксид WO_2 має сильні відновні властивості: під дією кисню перетворюється на WO_3 , під дією розчинів кислот і лугів відновлює водень і переходить у сполуки вольфраму(VI):

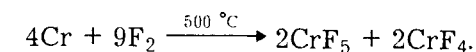


Галогеніди, що відповідають ступеню окиснення елементів +4, найменш стійкі для хрому. Фторид CrF_4 утворюється внаслідок взаємодії хрому або CrF_3 зі фтором; хлорид CrCl_4 і бромід CrBr_4 існують тільки в газовій фазі за наявності надлишку галогену. Для молібдену і вольфраму одержано сполуки MeG_4 з усіма галогенами. Хлорид MoCl_4 добувають дією CCl_4 на MoO_3 за температури 250°C , MoBr_4 — з простих речовин, WCl_4 — дією алюмінію на WCl_6 . Усі ці галогеніди розкладаються під дією води.

Сульфіди MeS_2 відомі для молібдену і вольфраму. Сульфід MoS_2 є природною сполукою молібдену — найважливішою молібденовою рудою. Його можна добути як із простих речовин, так і взаємодією MoO_2 із сірководнем H_2S . Сульфід WS_2 добувають взаємодією простих речовин, а також за реакціями WO_3 із сіркою або сірководнем H_2S . Обидва сульфіди у воді не розчинні і з нею не реагують. За нагрівання у кисні (або на повітрі) вони окиснюються з утворенням оксидів MeO_3 .

Сполуки хрому(V), молібдену(V), вольфраму(V). Число відомих сполук хрому(V) дуже незначне, причому всі вони порівняно нестійкі і дуже легко відновлюються до стійкіших сполук хрому(III) або диспропорціують з утворенням сполук хрому(III) і хрому(VI). Значно стійкішими і різноманітнішими є сполуки молібдену(V), які одержують зі сполук молібдену(VI) контрольованим електрохімічним відновленням або відновленням йодоводневою кислотою в кислому середовищі. Сполук вольфраму(V) відомо також небагато, вони стійкіші, ніж аналогічні сполуки молібдену(V).

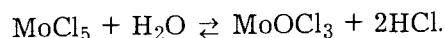
Єдиним прикладом бінарної сполуки хрому(V) є фторид хрому CrF_5 , який утворюється під дією фтору на метал за підвищених температури і тиску:



Це — тверда речовина червоного кольору, що миттєво розкладається водою.

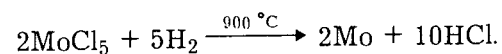
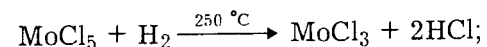
Синтезовано також оксогалогеніди хрому CrOF_3 і CrOCl_3 . Стійкішим є CrOF_3 , він утворюється під час взаємодії CrO_3 з трифторидом хлору ClF_3 (або BrF_3 , BrF_5). Цим оксофторидам відповідають комплексні сполуки, наприклад: $\text{K}[\text{CrOF}_4]$, $\text{Ag}[\text{CrOCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{CrOCl}_5]$. Остання з цих сполук утворюється в разі обробки на холоді соляною кислотою суміші розчину KCl і концентрованого розчину CrO_3 , насиченого хлороводнем.

Бінарні сполуки молібдену(V) і вольфраму(V) представлені їхніми галогенідами: $(\text{MoF}_5)_4$, $(\text{MoCl}_5)_2$, $(\text{WCl}_5)_x$, $(\text{WBr}_5)_x$. Хлорид MoCl_5 утворюється внаслідок перебігу реакції свіжовідновленого порошкоподібного металічного молібдену із сухим хлором (за відсутності кисню і води) за температури 650–700 °С. Це — зеленкувато-чорна тверда сполука ($t_{\text{пл}} = 194$ °С, $t_{\text{кип}} = 268$ °С). У парі ця сполука є мономером, у кристалах існують димери, в яких атоми молібдену сполучені місточками з атомів хлору. Координаційне число молібдену дорівнює шести. Димер $(\text{MoCl}_5)_2$ розчиняється в бензолі і деяких полярних розчинниках, легко гідролізує у воді:

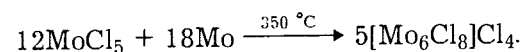


Під час зберігання на повітрі кристали MoCl_5 руйнуються, набувають сірого забарвлення, далі розпливаються в рідину, з якої виділяється HCl , і колір послідовно змінюється від чорного через жовтий, зелений до синього. Для запобігання гідролізу хлорид MoCl_5 зберігають у герметичних посудинах або запаяних ампулах.

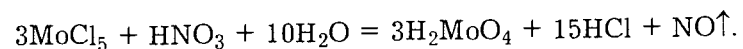
Хлорид MoCl_5 воднем відновлюється спочатку до MoCl_3 , а за вищої температури — до металічного молібдену:



Під час відновлення MoCl_5 молібденом утворюється хлорид молібдену(II):

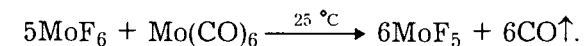


Азотна і концентрована сірчана кислоти окиснюють MoCl_5 до молібденової кислоти, наприклад:



Хлорид молібдену MoCl_5 є вихідною речовиною для синтезу багатьох інших сполук молібдену(V).

Фторид молібдену MoF_5 можна одержати відновленням MoF_6 металічним молібденом, дією суміші фтору з інертним газом на молібден або за реакцією



Фторид молібдену MoF_5 є тетрамером, атоми молібдену сполучені місточками з атомів фтору, його будова аналогічна будові NbF_5 або TaF_5 (див. с. 568).

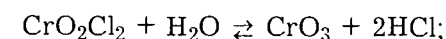
Фторид вольфраму WF_5 не одержано, а хлорид WCl_5 можна добути відновленням WCl_6 воднем за певного співвідношення реагентів і певної температури або термічним розкладом WCl_6 . Хлорид вольфраму WCl_5 гідролізує аналогічно MoCl_5 , під час його окиснення утворюється WOCl_4 . Бромід вольфраму WBr_5 одержують синтезом з простих речовин або відновленням WCl_5 бромоводнем.

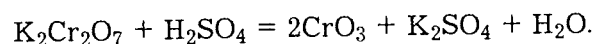
Багато сполук молібдену(V) існує у водних розчинах. Склад продуктів реакції залежить від природи аніонів, величини рН розчину і концентрації реагентів. У разі відновлення Mo(VI) в розчинах, які містять надлишок соляної кислоти, утворюються комплексні сполуки, що містять аніони $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ зеленого кольору. Кристалічний $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ виділяється під час взаємодії MoCl_5 з водним розчином, який містить хлорид калію і концентровану соляну кислоту. В разі зменшення концентрації HCl іон $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ піддається гідролізу з послідовним утворенням іонів $[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{MoOCl}_4\text{OH}]^{2-}$, а далі — димерів з угрупованнями Mo_2O_3 та Mo_2O_4 . Одержано численні комплексні сполуки молібдену(V) з органічними лігандами, що також містять угруповання MoO , Mo_2O_3 , Mo_2O_4 .

Менш стійкими у водних розчинах є сполуки вольфраму(V). В середовищі концентрованої соляної кислоти одержано кристалічні комплексні сполуки $\text{Me}^I[\text{WOCl}_4]$ і $\text{Me}^I[\text{WOCl}_4\text{H}_2\text{O}]$.

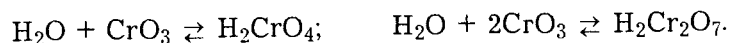
Сполуки хрому(VI), молібдену(VI), вольфраму(VI). У ряду хром — молібден — вольфрам стійкість ступеня окиснення цих елементів +6 помітно зростає. Цей ступінь окиснення є найважливішим для молібдену і вольфраму; синтезовано дуже багато сполук молібдену(VI) і вольфраму(VI). Для хрому ступінь окиснення +6 має таке саме значення, як і інший стійкий ступінь окиснення +3.

Оксид хрому(VI) CrO_3 добувають непрямим способом — дією концентрованої сірчаної кислоти на дихромати натрію (або калію) чи води на *хлористий хроміл* CrO_2Cl_2 :

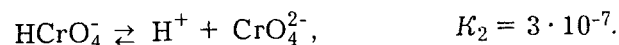
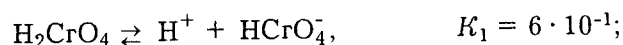




Оксид хрому(VI) — це червоні (із фіолетовим відтінком) кристали, які розпливаються на повітрі, добре розчинні у воді. Під час розчинення CrO_3 у воді утворюються дуже кислі розчини, які залежно від концентрації мають жовте, оранжеве або червоне забарвлення. Ці розчини містять *хромові кислоти* загальної формули $\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CrO}_3$ або $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$, де n залежить від концентрації CrO_3 і може мати значення від 1 до 5: H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_2\text{Cr}_5\text{O}_{16}$. Хромові кислоти як індивідуальні речовини з водних розчинів не виділено, що зумовлено їх нестійкістю, тобто зміщенням рівноваг у бік утворення вихідних речовин:

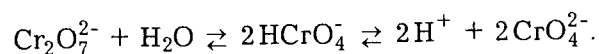


Дихромовою кислотою $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, як і інші поліхромові кислоти, є сильною кислотою, серед хромових кислот вона настійкіша. *Хромовою кислотою* H_2CrO_4 практично повністю дисоціює за першим ступенем і слабо за другим:



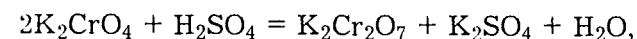
Солі хромових кислот за звичайних умов є досить стійкими сполуками. У кристалічному стані виділено солі від хроматів до тетрахроматів, наприклад: *хромат* калію K_2CrO_4 — жовта кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 975 \text{ }^\circ\text{C}$); *дихромат* калію — оранжеві кристали ($t_{\text{пл}} = 398 \text{ }^\circ\text{C}$), розкладається за температури понад $500 \text{ }^\circ\text{C}$; *трихромат* калію $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ — червоні кристали, розкладається за температури $243 \text{ }^\circ\text{C}$; *тетрахромат* калію $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{10}$ — коричневі кристали, розкладається за температури $210 \text{ }^\circ\text{C}$.

Найбільше значення мають хромати та дихромати. Розчини дихроматів виявляють слабкокислоу реакцію. Це свідчить про взаємодію іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з водою з утворенням гідрохроматів та їх подальшу дисоціацію:

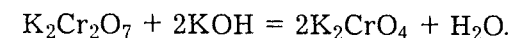


У кислому середовищі, тобто зі зростанням концентрації іонів H^+ рівновага зміщується в бік утворення вихідного дихромат-іона, в лужному середовищі, тобто зі зменшенням концентрації

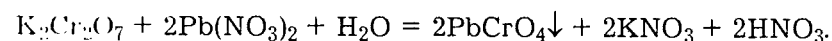
іонів H^+ стан рівноваги зміщується в бік утворення хромат-іонів. Отже, в кислому середовищі стійкі дихромат-іони, в лужному — хромат-іони; під дією кислот на хромати вони перетворюються на дихромати:



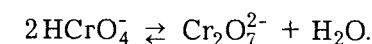
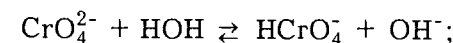
під дією лугів на дихромати утворюються хромати:



Стан рівноваги можна змістити також введенням у розчин солей, які утворюють малорозчинні хромати, добуток розчинності яких менший, ніж відповідних дихроматів, наприклад:

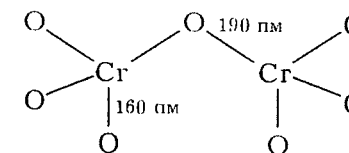


Хромати металів — це жовті кристалічні речовини, здебільшого добре розчинні у воді (за винятком BaCrO_4 , $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ag_2CrO_4). Хромати лужних металів у водних розчинах мають слабколужну реакцію внаслідок гідролізу за схемою

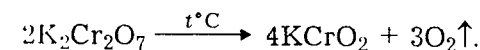


Дихромати металів — це оранжеві кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Згідно з наведеними вище рівняннями реакції дихромат-іонів з водою їх можна розглядати як гідрохромати (тобто кислі солі), що втратили воду.

У дихромат-іоні атоми хрому сполучені кисневим місточком:

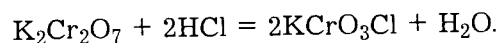


Під час сильного нагрівання дихромати розкладаються:



У разі змішування концентрованих розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та HCl на холоді відбувається часткове заміщення атомів кисню в ки-

слотному залишку дихромату на іони Cl^- й утворення оранжевих кристалів *хлорохромату калію* KCrO_3Cl (*сіль Пеліго*):



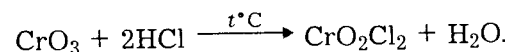
Ежен Мелькйор
Пеліго

Ежен Мелькйор Пеліго (1811–1890) — французький хімік. Основний напрям наукових робіт — органічна хімія. Спільно з Ж. Б. Дюма досліджував деревний спирт та співставив його склад зі складом винного спирту, заклав перші уявлення про клас спиртів. Вони ж одержали першу фторорганічну сполуку — метилфторид (1834) та трихлороцтову кислоту. Синтезував низку комплексних сполук, а також одержав уран (1841) у металічному стані шляхом відновлення безводного хлориду урану металічним калієм у закритому тиглі під час нагрівання до температури кольору жару.

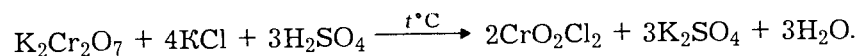
Аналогічно можна отримати солі з аніонами CrO_3F^- , CrO_3Br^- , CrO_3I^- . Водною ці солі розкладаються з утворенням вихідного дихромату.

Слід зауважити, що дихромат-іон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ здатний окиснювати іони галогенідів Cl^- , Br^- та I^- , але ці реакції окиснення під час охолодження відбуваються дуже повільно, тому можливе утворення галогенохромат-іонів $\text{CrO}_3\text{Г}^-$.

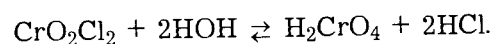
Під час нагрівання хлороводень реагує з CrO_3 , в результаті атом кисню в цьому оксиді заміщується на два атоми хлору:



Цю сполуку можна одержати також із дихроматів:



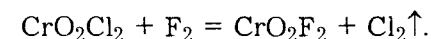
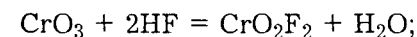
Хлористий хроміл, або *діоксохлорид хрому(VI)*, CrO_2Cl_2 — це червона рідина ($t_{\text{кип}} = 117^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = -97^\circ\text{C}$). Він нестійкий в разі освітлення та нагрівання, під дією води піддається повному й практично необоротному гідролізу з утворенням двох кислот:



Отже, цю сполуку слід вважати галогеноангідридом.

Хлористий хроміл CrO_2Cl_2 є сильним окисником, окиснює сірку, фосфор та більшість органічних речовин, спричинюючи їх займання.

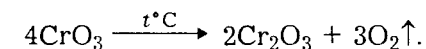
Аналогічні властивості виявляє і газоподібний *діоксофторид хрому(VI)* CrO_2F_2 , який можна одержати за реакціями



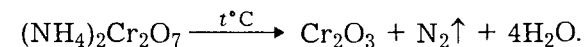
Фторид хрому(VI) CrF_6 можна добути разом із CrF_5 дією фтору на металічний хром за підвищених тиску та температури. Це дуже нестійка сполука, легко розкладається, перетворюючись на CrF_5 .

Усі сполуки хрому(VI) є досить сильними окисниками. Як окисник, хром(VI) найчастіше перетворюється на хром(III). Так, у разі додавання до CrO_3 спирту відбувається настільки бурхлива реакція окиснення спирту, що останній на повітрі займається.

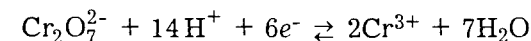
Під час нагрівання понад температуру плавлення (197°C) CrO_3 розкладається, Cr(VI) окиснює кисень (-2):



За аналогічних умов відбувається бурхлива реакція розкладу дихромату амонію, внаслідок якої хром(VI) окиснює азот (-3):



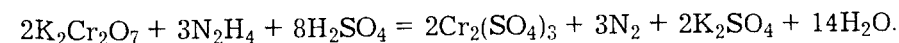
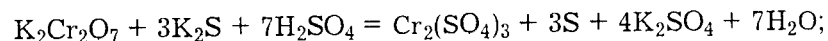
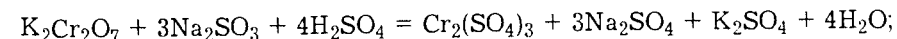
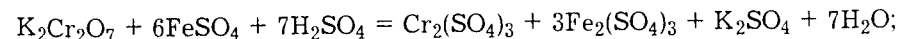
У водних розчинах окиснювальні властивості сполук хрому(VI) великою мірою залежать від кислотності розчину і значно підсилюються в кислому середовищі. Справді, у водних розчинах у кислому середовищі перетворенню



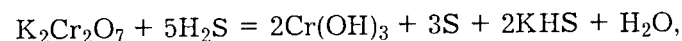
відповідає значення стандартного електродного потенціалу $E^0 = 1,33$ В. На стан рівноваги між іонами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і Cr^{3+} , а отже, на значення стандартного електродного потенціалу E^0 великою мірою впливає концентрація іонів H^+ . Так, величина електродного потенціалу в разі підвищення концентрації іонів водню значно зростає:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}.$$

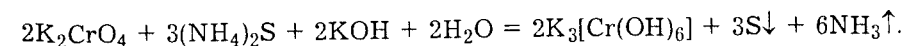
Отже, кисле середовище сприяє зниженню, а лужне — підвищенню ступеня окиснення хрому. При цьому в кислому середовищі утворюються похідні катіонного комплексу $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, наприклад:



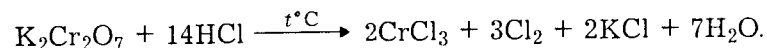
У нейтральному середовищі утворюється гідроксид хрому(III), наприклад:



а в лужному — похідні аніонного комплексу $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



У концентрованій соляній кислоті величина стандартного електродного потенціалу E^0 підвищується настільки, що дихромати під час нагрівання окиснюють іони Cl^- :



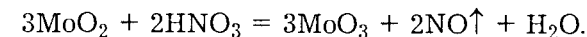
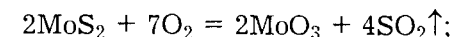
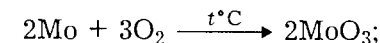
Ця реакція є зручним лабораторним способом добування хлору. Слід зауважити, що характер продуктів взаємодії $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ з HCl істотно змінюється залежно від умов проведення реакції: продуктами реакції можуть бути, як зазначалось вище, хлорид хрому(III) CrCl_3 , хлорохромат калію $\text{K}_3\text{CrO}_3\text{Cl}$, хлористий хроміл CrO_2Cl_2 .

Зі зменшенням концентрації іонів водню окиснювальні властивості хрому(VI) значно послаблюються і в лужному середовищі Cl_2 навпаки (і навіть Br_2) легко окиснюють $\text{Cr}(\text{III})$ до $\text{Cr}(\text{VI})$.

У лабораторній практиці для миття хімічного посуду використовують *хромову суміш* — суміш однакових об'ємів насиченого на холоді розчину дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та концентрованої сірчаної кислоти. Під час взаємодії цих речовин як проміжний продукт утворюється дихромова кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, від якої концентрована H_2SO_4 відбирає воду, внаслідок чого утворюється CrO_3 . Цей оксид як сильний окисник легко окиснює органічні речовини і відновлюється при цьому до сполук хрому(III), наприклад $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Саме тому в процесі використан-

ня хромової суміші її початковий червоно-оранжевий колір змінюється на зелений, що є ознакою необхідності її оновлення.

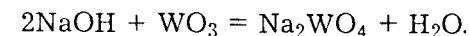
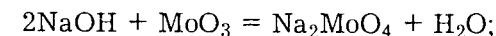
Оксид молібдену(VI) MoO_3 утворюється під дією надлишку кисню на молібден під час нагрівання, його також отримують окисненням MoS_2 киснем або азотною кислотою, термічним розкладом молібденової кислоти чи її амонійної солі, наприклад:



Оксид вольфраму(VI) WO_3 утворюється під дією надлишку кисню на металічний вольфрам, а також під час термічного розкладу вольфрамової кислоти чи її амонійної солі.

Оксиди MoO_3 і WO_3 — тверді стійкі речовини відповідно білого і жовтого кольору, плавляться за температур 715 ° і 1200 °C, без розкладу переходять у рідкий і навіть у газоподібний стан.

MoO_3 погано розчиняється у воді, WO_3 у воді практично не розчинний. Обидва оксиди не реагують з розбавленими розчинами кислот, але вступають у реакції з розчинами чи розплавами лугів. Із лужних розчинів кристалізуються прості або нормальні молібдати і вольфрамати:

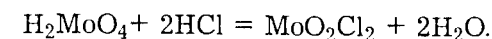
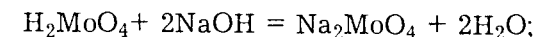


Ці солі містять тетраедричні іони MoO_4^{2-} і WO_4^{2-} .

Молібдати і вольфрамати лужних металів, амонію, магнію розчинні у воді, солі майже всіх інших металів нерозчинні.

У разі додавання кислот до розчинів молібдатів та вольфраматів утворюються полімерні аніони, кінцевими продуктами взаємодії в сильноокислих розчинах є білі осадки молібденової та вольфрамової кислот. Склад цих кислот передають найпростіші формули $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Насправді ж ці речовини є полімерами, що містять шари з октаедрів MoO_6 або WO_6 , сполучених між собою спільними вершинами з атомів кисню.

Молібденова кислота досить легко розчиняється в сильних лугах і кислотах, тобто виявляє амфотерні властивості:

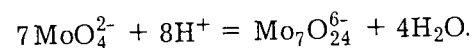


Вольфрамова кислота має меншу розчинність у воді, ніж молібденова, тому її розчинення відбувається під дією більш концентрованих розчинів лугів і кислот.

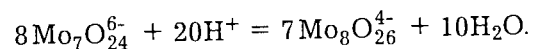
У разі додавання кислот до молібдатів або під час взаємодії лугів з надлишком MoO_3 утворюються сполуки, що містять у кислотному залишку від двох до восьми атомів молібдену, наприклад $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Цим солям відповідають кислоти, які містять змінну кількість кислотного оксиду і води $(\text{H}_2\text{O})_x(\text{MoO}_3)_y$. Такі кислоти називають *ізополікислотами*, а відповідні солі — *ізополімолібдатами*. Складну будову мають і солі *ізополівольфрамових* кислот, серед яких найбільш вживаним є *паравольфрамат* амонію $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$.

У ряду $\text{Cr(VI)} - \text{Mo(VI)} - \text{W(VI)}$ ступінь полімеризації в оксоаніонах зростає.

Так, у не дуже концентрованих розчинах, що містять сполуки хрому(VI), практично існують тільки хромат- та дихромат-іони (CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Дослідженням водних розчинів молібдатів встановлено, що внаслідок перебігу головної реакції іонів MoO_4^{2-} з іонами H^+ утворюються *гептамолібдат-іони* (їх називають також *парамолібдат-іонами*):



За нижчих значень рН утворюються *октамолібдат-іони*:



Ці поліаніони можуть існувати також у частково протонованих формах. Димолібдати і тримолібдати насправді є сумішами нормальних молібдатів з гептамолібдатами.

У розчинах, що містять вольфрамат-іони, також утворюються полімерні форми в разі зниження рН середовища. Із розчинів виділено різні форми вольфраматів, склад яких відповідає загальною формулою $\text{Me}_2^1\text{O} \cdot n\text{WO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (або $\text{Me}_2^1\text{W}_n\text{O}_{3n+1} \cdot m\text{H}_2\text{O}$).

За даними вивчення рентгеноструктурним методом будови сполук, що містять ізополімолібдат- та ізополівольфрамат-іони, можна дійти висновку, що в усіх цих сполуках атоми молібдену і вольфраму розміщені в центрі октаєдрів, утворених атомами кисню. Октаєдри MoO_6 або WO_6 сполучені між собою спільною вершиною або спільним ребром, але ніколи — спільною гранню. На рис. 7.12 наведено схеми будови іонів $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (а) та $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ (б).

У центрі іона $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ розміщений октаєдр MoO_6 , він оточений шістьма іншими октаєдрами і має з ними спільні ребра; атоми кисню

розміщені на цих ребрах, є місточками між атомами молібдену. В аніоні $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ містяться чотири групи, які складаються з трьох октаєдрів WO_6 зі спільними ребрами з атомів кисню; ці групи сполучені спільними вершинами.

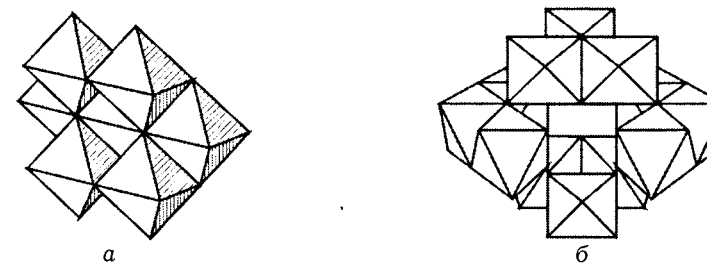
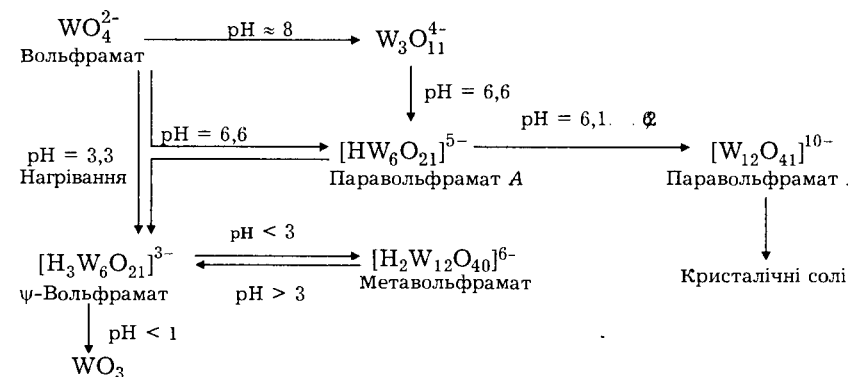


Рис. 7.12. Структура деяких ізо- та гетерополіаніонів, побудованих з октаєдрів MoO_6 і WO_6

Процеси, що відбуваються в разі додавання кислот до розчинів, що містять іони WO_4^{2-} , можна подати такою схемою:



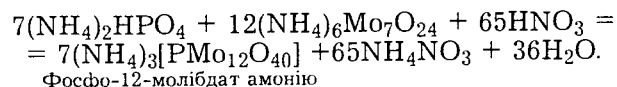
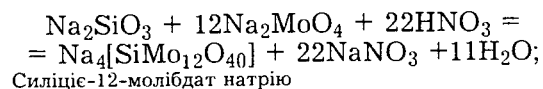
Зростання ступеня полімеризації в ряду оксоаніонів $\text{Cr(VI)} - \text{Mo(VI)} - \text{W(VI)}$ пов'язане зі зміною здатності центрального атома до гібридизації. Справді, в оксоаніонах хрому(VI) атоми хрому перебувають у тетраєдричному оточенні атомів кисню, причому тетраєдри (CrO_4^{2-}) можуть існувати окремо або мати спільні вершини, в яких розміщені атоми кисню ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$). У цих сполуках відбувається sp^3 -гібридизація орбіталей атома хрому(VI), $3d$ -орбіталі беруть участь в утворенні π -зв'язків.

У разі переходу до Mo(VI) і W(VI) $(n-1)d$ -орбіталі енергетично наближаються до ns - і np -орбіталей, вигіднішою стає d^2sp^3 -

гібридизація та утворення октаедрів MoO_6 і WO_6 , які є структурними одиницями поліаніонів. Оскільки співвідношення $\text{Mo} : \text{O}$ (або $\text{W} : \text{O}$) в цих аніонах не перевищує $1 : 4$, атоми кисню частково мають бути сполучені принаймні з двома атомами d-елемента, тобто утворюються місточкові атоми кисню, спільні вершини або ребра, що зв'язують октаедри MoO_3 чи WO_6 .

Для Mo(VI) і W(VI) характерним є також утворення *гетерополікислот* та їхніх солей, тобто сполук, які містять в аніоні ще й інший елемент — B , Si , P , Te та ін. Більш ніж 30 елементів здатні брати участь спільно з Mo(VI) або W(VI) в утворенні гетерополіаніонів.

Такі сполуки утворюються під час додавання кислоти до розчину, який містить, наприклад, іони MoO_4^{2-} (WO_4^{2-}) та SiO_3^{2-} або PO_4^{3-} :



Утворення яскраво-жовтого осаду фосфо-12-молібдату амонію $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ є якісною реакцією на фосфорну кислоту та її солі. Цю реакцію використовують в аналітичній хімії для визначення наявності іонів PO_4^{3-} або фосфорної кислоти.

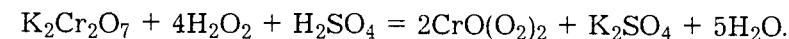
У гетерополіаніонах може міститись 12, 11, 9, 6, 5 атомів Mo або W .

Будова гетерополіаніонів є досить складною. Детальніше вивчено будову аніонів, що містять 12 атомів Mo або W .

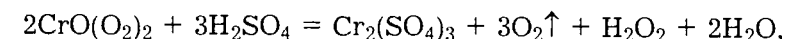
Гетероатом $[\text{B(III)}, \text{P(V)}, \text{Si(IV)}]$ міститься в центрі тетраедра, у вершинах якого розташовані чотири атоми кисню. Кожен такий атом кисню є спільним також для угруповання із трьох октаедрів MoO_6 чи WO_6 . Отже, чотири угруповання, кожне з яких складається із трьох октаедрів MoO_6 чи WO_6 , оточує центральний гетероатом. Як і в ізополівольфраматах (ізополівольфраматах) октаедри MoO_6 (WO_6) сполучені між собою спільними вершинами або ребрами, в яких розміщені атоми кисню.

Для елементів підгрупи хрому характерне утворення пероксидних сполук, які містять пероксидну групу $-\text{O}-\text{O}-$ або O_2^{2-} . Так, під дією пероксиду водню на хромати чи дихромати в кислому середовищі відбувається заміщення атомів кисню на пе-

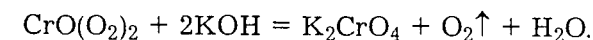
роксигрупи O_2^{2-} , внаслідок чого утворюється пероксид хрому(VI) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ синього кольору:



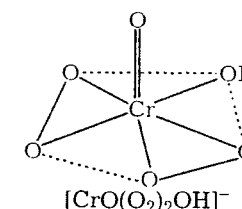
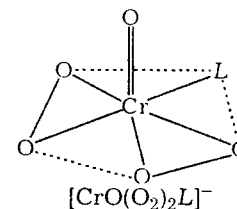
У водних розчинах $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ за звичайних умов не стійкий і досить швидко розкладається з утворенням у кислому середовищі солей хрому(III):



а у лужному — хромат-іонів:



Якщо до реакційного середовища ввести діетиловий ефір, то пероксид хрому(VI) $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ перейде в ефірний шар, в якому зберігається значно довше. Ефірна фаза при цьому забарвлюється в інтенсивний синій колір. Пероксидні комплекси мають форму пентагональної піраміди з атомом кисню у вершині:



З ефірного розчину можна виділити сполуку $2\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Реакцію утворення $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ використовують у хімічному аналізі для виявлення в розчинах сполук хрому.

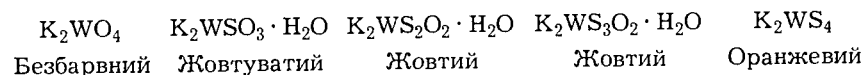
Якщо пероксид водню додавати до концентрованого розчину дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, то утворюються синьо-фіолетові кристали $\text{K}[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Під дією H_2O_2 на лужні розчини хроматів відбувається повне заміщення атомів кисню на пероксигрупи й утворюються червоно-коричневі кристали $\text{Me}_3^1[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ (де Me^1 — Na , K , NH_4^+), причому хром відновлюється до ступеня окиснення +5. Пероксосополуки хрому досить стійкі за звичайних умов, але в разі нагрівання розкладаються з вибухом.

Під дією пероксиду водню на молібдат натрію в насиченому розчині за температури 0°C утворюються червоні кристали *тетрапероксомолібдату* натрію $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$ (на відміну від хрому молібден зберігає свій ступінь окиснення +6). $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$ під час нагрівання

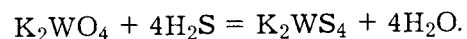
розкладається з вибухом, за кімнатної температури повільно відщеплює кисень, перетворюючись на жовтий *дипероксомолібдат* натрію $\text{Na}_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]$. Ця сполука в разі нагрівання до температури 200°C вибухає. Одержані також пероксовольфраматні складу $\text{Me}_2^I[\text{W}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^I[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]$.

Усі пероксосполуки оксоаніонів Cr(VI), Mo(VI) та W(VI) у водних розчинах досить швидко розкладаються з відщепленням кисню.

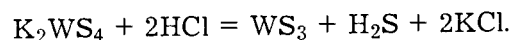
Сульфідні елементів(VI) одержано тільки для молібдену і вольфраму. Під час пропускання сірководню крізь розчини молібдатів(VI) і вольфраматів(VI) відбувається поступове заміщення атомів кисню на атоми сірки. В результаті утворюється низка тіосполук, наприклад:



Сумарна реакція взаємодії вольфрамату калію K_2WO_4 з сірководнем H_2S відповідає рівнянню

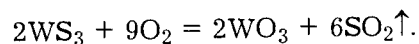


Усі наведені вище тіосоли добре розчинні у воді, тому осад під час пропускання сірководню крізь розчини вольфраматів і молібдатів не утворюється, але в разі додавання сильних кислот до розчинів *тіомолібдатів* чи *тіовольфраматів* утворюються коричневі нерозчинні сульфідні MoS_3 , WS_3 , наприклад:

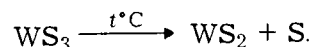


Це свідчить про те, що тіокислоти H_2MoS_4 і H_2WS_4 у вільному стані не існують.

Під час нагрівання на повітрі сульфідні MoS_3 та WS_3 перетворюються на відповідні оксиди MoO_3 і WO_3 , наприклад:



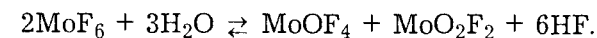
У разі нагрівання без доступу повітря ці сульфідні розкладаються:



Молібден(VI) і вольфрам(VI) утворюють низку галогенідів і оксогалогенідів.

Єдиною бінарною сполукою молібдену(VI) з галогенами є фторид MoF_6 , який утворюється під дією фтору на молібден. Це

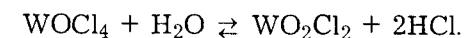
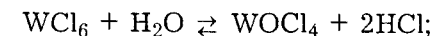
дуже легкоплавка і летка сполука ($t_{\text{пл}} = 17,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 35^\circ\text{C}$), яка є досить сильним окисником. Вона добре розчиняється в аміаку та лугах і дуже швидко гідролізує у воді з утворенням оксофторидів за рівнянням



Фторид вольфраму WF_6 , який утворюється під дією фтору на вольфрам, є газоподібною речовиною ($t_{\text{пл}} = 2,3^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 17^\circ\text{C}$). Це найважчий з усіх відомих газів (відносна молекулярна маса 297,8). Він стійкіший за MoF_6 , але також легко вступає в реакції з водою та відновниками.

Дією галогенів на вольфрам одержано також хлорид WCl_6 ($t_{\text{пл}} = 275^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 346^\circ\text{C}$) та бромід WBr_6 . Аналогічні сполуки хрому і молібдену відсутні.

Галогеніди вольфраму(VI) швидко реагують з водою з утворенням оксогалогенідів, наприклад:

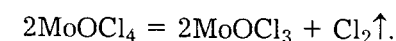


Фторид MoF_6 , а також галогеніди вольфраму(VI) мають окиснювальні властивості, під дією відновників утворюються нижчі галогеніди. Так, під час відновлення MoF_6 металічним молібденом залежно від температури і співвідношення реагентів утворюються $(\text{MoF}_5)_4$ і MoF_3 , під дією бензолу на фторид вольфраму WF_6 утворюється WF_4 , під дією водню на хлорид WCl_6 послідовно утворюються хлориди WCl_5 , WCl_3 та металічний вольфрам, під дією алюмінію на WCl_6 утворюється WCl_4 .

Для добування оксогалогенідів молібдену(VI) і вольфраму(VI) застосовують різні способи.

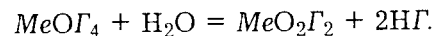
Оксотетрахлорид молібдену MoOCl_4 найзручніше добувати дією SOCl_2 на оксид MoO_3 . Оксофториди MoOF_4 та WOF_4 добувають дією фтору на MoO_3 чи WO_3 або за реакцією обміну оксохлоридів MoOCl_4 і WOCl_4 з HF. Діоксохлорид MoO_2Cl_2 найкраще добувати дією Cl_2 на MoO_3 , а кристалогідрат $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — дією хлороводню на MoO_3 . MoO_2F_2 можна добути за реакцією обміну MoO_2Cl_2 з HF. Суміш WOCl_4 і WO_2Cl_2 утворюється під час нагрівання WO_3 в парі CCl_4 , COCl_2 або PCl_5 . Їх легко розділити, оскільки WOCl_4 значно більш леткий, ніж WO_2Cl_2 .

Оксохлорид молібдену MoOCl_4 — це зелені кристали ($t_{\text{пл}} = 102^\circ\text{C}$), за звичайних умов розкладається з виділенням оксохлориду молібдену:

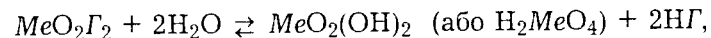


MoOF_4 , WOF_4 , MoO_2Cl_2 — білі леткі речовини, WOCl_4 — червоні кристали, WO_2Cl_2 — тверда речовина, що має жовте забарвлення.

Сполуки MeOG_4 (де Me — Mo, W) піддаються практично необоротному гідролізу:



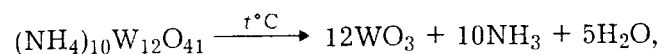
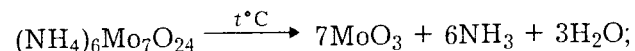
Гідроліз MeO_2G_2 — оборотний процес:



тому молібденова і вольфрамова кислоти розчиняються під дією сильних кислот.

Основні закономірності зміни властивостей сполук у ряду Cr(VI) — Mo(VI) — W(VI). У ряду кислот хромова — молібденова — вольфрамова зменшується розчинність, що зумовлено зростанням ступеня полімеризації в ізополіаніонах. Тенденція до зростання ступеня полімеризації зберігається і для солей цих кислот. У ряду зазначених кислот послаблюються основні властивості. Якщо хромова кислота є сильною кислотою (у разі дисоціації за першим ступенем), то молібденова і вольфрамова кислоти є амфотерними сполуками, які розчиняються (тобто утворюють розчинні сполуки) в лугах і кислотах. У зв'язку з цим зменшується здатність до гідролізу сполук MeO_2G_2 . Наприклад, якщо хлористий хроміт CrO_2Cl_2 під дією води практично повністю перетворюється на хромову і соляну кислоти, тобто є галогенангідридом, то гідроліз MoO_2Cl_2 і WO_2Cl_2 є оборотним процесом.

Стійкість ступеня окиснення +6 у ряду хром — молібден — вольфрам зростає, тому окиснювальні властивості в ряду сполук цих елементів(VI) значно послаблюються. Справді, як зазначалося вище, під час нагрівання CrO_3 утворюються Cr_2O_3 і O_2 тобто хром(VI) є окисником відносно кисню (-2). На відміну від цього MoO_3 і WO_3 термічно стійкі і без розкладу переходять у газоподібний стан. Фторид CrF_6 вже за температур понад -100°C розкладається на CrF_5 і F_2 (тобто Cr(VI) окиснює іони F^-), тоді як фториди MoF_6 і WF_6 є термічно стійкими сполуками. У разі термічного розкладу хромату або дихромату амонію хром(VI) окиснює азот (-3) (при цьому утворюються оксид хрому Cr_2O_3 і вільний азот), а в разі термічного розкладу молібдатів і вольфраматів амонію ступені окиснення елементів не змінюються:



тому наведені реакції використовують для добування хімічно чистих оксидів MoO_3 і WO_3 .

Дихромати в кислому середовищі здатні окиснювати іони Cl^- , Br^- , сірководень, а молібден(VI) та вольфрам(VI) утворюють діоксохлориди, тіосоли без зміни ступеня окиснення.

Водночас відомо достатньо прикладів, коли Mo(VI) і W(VI) є окисниками. Так, оксиди MoO_3 і WO_3 відновлюються воднем послідовно спочатку до оксидів MoO_2 і WO_2 , а потім — до металічних Mo і W. Галогеніди MoF_6 , WF_6 , MoCl_6 відновлюються воднем, алюмінієм, відповідними металами (Mo або W) до нижчих галогенідів. При цьому слід зазначити, що Mo(VI) має дещо сильніші окиснювальні властивості, ніж W(VI) : сполуки Mo(VI) у кислому середовищі значно легше за W(VI) відновлюються до сполук Mo(V) , оксотетрахлорид молібдену MoOCl_4 за звичайних умов розкладається на оксидхлорид MoOCl_2 і Cl_2 , тоді як оксотетрахлорид вольфраму WOCl_4 є термічно стійкою сполукою.

У разі часткового відновлення вольфраматів лужних або лужноземельних металів, наприклад воднем під час нагрівання, утворюються *вольфрамові бронзи*. Склад вольфрамової бронзи, що утворюється внаслідок відновлення вольфрамату натрію, можна передати формулою Na_xWO_3 ($0,3 < x < 0,9$). Бронзи — це нестехіометричні сполуки, в яких на кожен атом вольфраму припадає один електрон, що делокалізується в межах усєї кристалічної ґратки, подібно електрону в металічній кристалічній ґратці. Цим пояснюють наявність у вольфрамових бронз металічного блиску, високих електро- і теплопровідності, тобто властивостей, які є характерними для металів. Зовнішній вигляд цих сполук нагадує бронзу, що й пояснює їх назву.

Застосування

Головне застосування хрому — це легування сталей. Сталі, які містять понад 13 % Cr, є *нержавіючими*. За меншого вмісту хрому сталь стає дуже твердою і міцною, тому інструментальні й жаростійкі сталі зазвичай містять хром. Сплав, що містить 30 % Cr, 5 % Al, 0,5 % Si (решта — залізо), стійкий на повітрі до температури 1300°C . Сплав нікелю з хромом (20 % Cr) використовують для виготовлення електронагрівних приладів.

Для захисту сталі від корозії і надання виробам красивого дзеркального блиску використовують процес хромування, тобто нанесення шару хрому на поверхню виробів.

Молібден і вольфрам є також цінними легуючими добавками до сталей. Вони настільки підвищують її твердість і міцність, що їх використовують для виготовлення броні та гарматних стволів.

Металічний молібден — цінний матеріал для електровакуумної техніки. Значну кількість вольфраму, що добувається, використовують для виготовлення ламп та іншої освітлювальної

апаратури. Щорічно в світі виготовляють кілька мільярдів електричних ламп.

Молібден і вольфрам застосовують для виготовлення нагрівальних приладів. Трубчасті печі з молібденовою обмоткою в безкисневому середовищі здатні підтримувати температуру 1400 °С, а з вольфрамовим нагрівником — 2500 °С.

Карбіди WC і MoC дуже тверді, їх додають до інструментальних сталей. Сплав WC з кобальтом, виготовлений методом порошкової металургії (*побідит*), є надтвердим сплавом, що за твердістю наближається до алмазу. Цей сплав використовують для виготовлення різальних інструментів.

Дедалі більшого практичного значення набувають композиційні матеріали, наприклад *кермети* (кераміка + метал), зокрема матеріал, що містить 72 % Cr і 28 % Al₂O₃.

Широко застосовують сполуки хрому, молібдену і вольфраму. Дихромат калію використовують як окисник в органічних синтезах і хімічному аналізі.

Оксид хрому CrO₃ використовують для добування чистого хрому, а також як компонент самотвердіючих формувальних сумішей з технічними лігносульфонатами в ливарному виробництві. Дихромат Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O застосовують як протраву перед нанесенням барвників на тканини, галун KCr(SO₄)₂ · 12H₂O — при дубленні шкіри. Солі хрому(II) використовують як відновники в газовому аналізі, а також при кубовому фарбуванні. Оксид хрому(III) і деякі нерозчинні хромати застосовують під час виготовлення пігментів для лаків і фарб.

Багато сполук хрому, молібдену і вольфраму використовують як каталізатори.

Сульфід молібдену MoS₂ є дуже важливим напівпровідниковим матеріалом, крім того, його застосовують як тверде мастило для рухомих електричних контактів, а також деталей, що працюють за підвищених температур.

7.5. d-ЕЛЕМЕНТИ VII ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів VII групи

До d-елементів VII групи належать манган Mn, технецій Tc та реній Re. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по 7 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^5ns^2$.

Найнижчий характерний ступінь окиснення +2 виникає, коли атом віддає два ns-електрони з останнього енергетичного рівня, далі в міру віддавання $(n-1)d$ -електронів ступінь їх окиснення поступово зростає до +7. Як і в підгрупах інших d-елементів, з

підвищенням номера періоду стійкість вищих ступенів окиснення елементів зростає. Для мангану найстійкішими ступенями окиснення є +2, +4 та +7. Відомі також менш стійкі сполуки, що відповідають ступеням його окиснення +3, +5, +6.

Великий вплив на стійкість сполук мангану у розчинах має кислотність розчину: в кислому середовищі стійкий нижчий (+2), у нейтральному — проміжний (+4), а в лужному — вищі (+6 і +7) ступені окиснення. Для технецію і ренію найхарактернішим є вищий ступінь окиснення +7, а стійкість ступенів окиснення +5 і +6 значно зростає порівняно з манганом.

У найвищому ступені окиснення +7 елементи підгрупи мангану виявляють певну аналогію з елементами головної підгрупи, особливо з хлором.

Слід зазначити, що елементи підгрупи мангану утворюють також сполуки, в яких ступені їх окиснення формально дорівнюють 0 та +1.

Деякі характеристики елементів підгрупи мангану наведено в табл. 7.9.

Таблиця 7.9. Характеристики елементів підгрупи мангану

Показник	Mn	Tc	Re
Порядковий номер	25	43	75
Відносна атомна маса	54,9381	98,918	186,22
Радіус атома, пм	130	136	137
Радіус іона Me^{7+} , пм	46	56	56
Вміст у земній корі, % (мол.)	0,03	—	$8,0 \cdot 10^{-9}$

Реній, як і попередні d-елементи VI періоду, зазнає наслідків ефекту f-стиснення, що пояснює близькість атомних радіусів Tc і Re, тому технецій за властивостями значно ближчий до ренію, ніж до мангану.

Поширення в природі

Манган є відносно поширеним елементом у земній корі. Технецій у земній корі практично відсутній, оскільки він є радіоактивним, період напіврозпаду найстійкішого нукліда ⁹⁹₄₃Tc становить $2,2 \cdot 10^5$ років. Тому його сліди виявлено в незначній кількості лише в уранових рудах (10^{-10} г на 1 т руди). Реній є дуже рідкісним елементом.

Найважливішими рудами мангану є *піролюзит* MnO₂ і *гаусманіт* Mn₃O₄. Крім того, для добування мангану використовують інші мінерали: *псиломелан* $mMnO \cdot nMnO_2 \cdot pH_2O$, *манганіт* MnO₂ · Mn(OH)₂, *вернадит* MnO₂ · H₂O, *брауніт* Mn₂O₃, *родохрозит* MnCO₃, *родоніт* (Mn,Ca)SiO₃ та ін.

Реній є домішкою в *молібденіті* (0,05–21 г на 1 т руди), в деяких інших мінералах (сульфідах міді, *колумбіті*, *циркона-тах* та ін.). Наявність ренію в *молібденіті* пояснюють ізоморфізмом MoS_2 і ReS_2 .

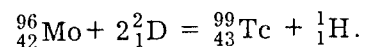
Історична довідка

Мінерали мангану відомі з давніх часів. У 1774 р. шведський хімік К. В. Шеєле, досліджуючи піролюзит, довів що він є оксидом невідомого металу, а інший шведський хімік Ю. Г. Ган (1745–1818) вперше добув цей метал (з домішками вуглецю, карбідів та ін.) під час нагрівання суміші піролюзиту з деревним вугіллям.

Існування елемента з порядковим номером №43 було передбачене Д. І. Менделєєвим, який назвав цей елемент екаманганом. Вчені намагалися виявити цей елемент у різних мінералах, але численні повідомлення про його відкриття були помилковими.

Деякі вчені висловлювали припущення, що елемента № 43 у природі не існує. І справді, з розвитком ядерної фізики і встановленням правила Шукарева—Маттауха вчені дійшли висновку, що стійкі ізотопи елемента № 43 відсутні, всі вони є радіоактивними і тому з моменту утворення до нашого часу могли повністю розкластися.

Тому перед фізиками постало завдання добути цей елемент штучно. І в 1937 р. після бомбардування молібденової пластинки ядрами дейтерію на циклотроні італійські вчені Е. Серге (1905–1989) і К. Перр'є (1886–1948) виявили в ній мільярдні частки грама нового елемента. Це був перший елемент, добутий штучно за ядерною реакцією, і тому на честь ядерної техніки його було названо *технецієм*:

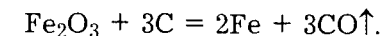
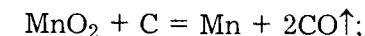


Існування елемента з порядковим номером № 75 було передбачене Д. І. Менделєєвим у 1871 р. Потім з'явилось багато повідомлень про відкриття цього елемента, які також виявилися помилковими. Лише в 1925 р. німецькі хіміки І. Ноддак (1896–1978) та В. К. Ф. Ноддак (1893–1960) виявили новий елемент рентгеноспектральним аналізом як домішку в мінералі колумбіті $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ і дали йому назву *реній*.

Прості речовини

Добування. Манган здебільшого використовують як легуючу добавку до чавунів і сталей, тому більшу частину металічного мангану добувають у вигляді його сплаву із залізом — *феро-*

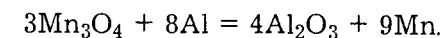
мангану (70–80 % Mn). Для цього суміш манганових і залізних руд відновлюють вуглецем (коксом) в електричних печах:



Металічний манган (з домішками карбідів, силіцидів та ін.) добувають також відновленням піролюзиту вуглецем або силіцієм за високих температур в електричних печах.

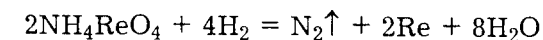
Найчистіший манган добувають електролізом розчину MnSO_4 з додаванням $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Процес ведуть з анодом зі свинцю і катодами з нержавіючої сталі або титану. Манган (разом з воднем) виділяється на катоді.

Невеликі кількості менш чистого мангану можна добути алюмінотермічним методом:



Технецій (нуклід ${}_{43}^{99}\text{Tc}$) є одним із продуктів радіоактивного поділу ядер урану (6,2 % загальної маси продуктів ланцюгової реакції поділу ядер урану). Після хімічної переробки відпрацьованого ядерного палива технецій виділяють у вигляді сульфіду Tc_2S_7 . Металічний технецій добувають дією водню на Tc_2S_7 за температури 1100 °С або осадженням на катоді під час електролізу водних розчинів сполук технецію.

Головним джерелом ренію є молібденові руди. Під час випалювання молібденових концентратів реній у вигляді легкого оксиду Re_2O_7 концентрується в пилоочисних апаратах. В результаті хімічної переробки пилу, що містить Re_2O_7 , добувають NH_4ReO_4 . Внаслідок відновлення цієї сполуки воднем



одержують порошок ренію, який методом порошкової металургії перетворюють на метал.

Фізичні властивості. Манган, технецій, реній — сріблясто-сірі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали. Реній серед металів за тугоплавкістю поступається лише вольфраму. Дуже чистий манган є досить пластичним металом, але за наявності домішок стає крихким.

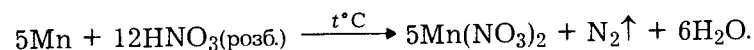
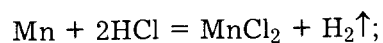
Кристалічні ґратки металічних технецію і ренію побудовані за типом щільної гексагональної упаковки.

Деякі властивості мангану, технецію і ренію подано в табл. 7.10.

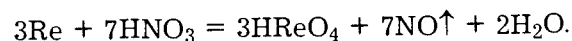
Таблиця 7.10. Фізичні властивості елементів підгрупи мангану

Властивість	Mn	Tc	Re
Густина, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Температура плавлення, °C	1245	2200	3190
Температура кипіння, °C	2150	—	5630
Твердість (за шкалою Мооса)	5-6	—	7,4
Електропровідність (Hg = 1)	5,5	—	3
E ⁰ , В	-1,18	0,47	0,37
	(Mn ²⁺ /Mn)	(TcO ₄ ⁻ /Tc)	(ReO ₄ ⁻ /Re)

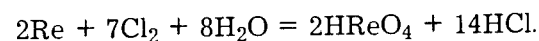
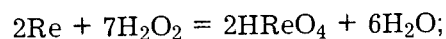
Хімічні властивості. У ряду Mn — Tc — Re хімічна активність елементів значно послаблюється. Манган є сильним відновником, активним металом, у ряду електрохімічних потенціалів розміщений до водню, і навіть до цинку. При цьому його хімічні властивості значною мірою залежать від ступеня чистоти, оскільки навіть незначна кількість домішок істотно змінює його реакційну здатність. Він швидко реагує із солянкою і розбавленим розчином сірчаної кислоти з витісненням водню і повільно — з азотною кислотою, що зумовлено утворенням на поверхні металу захисної оксидної плівки. В усіх випадках утворюються солі мангану(II):



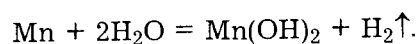
Технецій і реній не витісняють водень з кислот, розчиняються в кислотах-окисниках, які переводять ці метали в найстійкіший ступінь окиснення +7, наприклад:



Реній, на відміну від мангану і технецію, здатний також під час нагрівання розчинятися в концентрованому розчині пероксиду водню (*пергідролі*) та хлорній або бромній воді:



Чистий металічний манган не реагує з водою за кімнатної температури, але повільно взаємодіє з водяною парою:



Реній за нормальних умов стійкий проти дії води.

Під час нагрівання ці метали реагують з багатьма неметалами, причому склад продуктів взаємодії змінюється у зв'язку зі зростанням стійкості вищих ступенів окиснення від мангану до ренію. Так, під дією фтору утворюються MnF₂ (або MnF₃) і ReF₆, під дією хлору — MnCl₂ і ReCl₅ (або ReCl₆), під дією кисню — Mn₃O₄ і Re₂O₇. Бром та йод легко переводять манган у MnBr₂ і MnI₂, реній з бромом утворює ReBr₅, а з йодом не реагує. У разі нагрівання до температури 1200 °C манган згоряє в азоті з утворенням Mn₃N₂; менш активний реній з азотом не реагує. Обидва метали вступають у реакцію із сіркою й утворюють MnS (або MnS₂) і ReS₂. Манган під час нагрівання активно реагує також з вуглецем, силіцієм, фосфором, бором. З воднем елементи підгрупи мангану не реагують.

Хімічну поведінку мангану і ренію ілюструють наведені нижче таблиці:

Манган	Нагрівання	з водою → Mn(OH) ₂
		з киснем → MnO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
		із фтором → MnF ₂ і MnF ₃
		із Cl ₂ або HCl → MnCl ₂
		з Br ₂ або HBr → MnBr ₂
		із S, N ₂ , P, C → MnS, MnS ₂ , Mn ₃ N ₂ , MnP ₂ , MnP, Mn ₃ C
		з NH ₃ → Mn ₃ N ₂
		із CO або CO ₂ → MnO
		із CO ₂ + H ₂ → MnO + Mn ₃ C
		з розбавленими розчинами HCl, HNO ₃ → → MnCl ₂ · 6H ₂ O, Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O
з концентрованою H ₂ SO ₄ → MnSO ₄		
з розплавом KClO ₃ → KMnO ₄		

Реній	Кімнатна температура	у вологому повітрі → HReO ₄
		з HNO ₃ → HReO ₄
	Нагрівання	на повітрі або з киснем → Re ₂ O ₇ , ReO ₂
		із F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ → ReF ₆ , ReCl ₆ , ReCl ₅ , Re ₃ Cl ₉ , Re ₃ Br ₉
		з P, As, Si, Ge → Re ₂ P, ReP, ReP ₂ , ReP ₃ , Re ₃ As ₇ , ReSi ₂ , ReSi, Re ₃ Si, ReGe ₂
		з концентрованими H ₂ SO ₄ , HClO ₄ → HReO ₄
з пергідролем, хлорною або бромною водою → → HReO ₄		
з окисно-лужним розплавом → метаперренати		

Сполуки

Сполуки мангану(0), технецію(0), ренію(0). Формально ступінь окиснення 0 манган, технецій і реній мають у сполуках з металічним зв'язком (боридах, карбідах, силіцидах, нітридах, фосфідах) та карбонілах.

Сполуки з металічним зв'язком мають досить складну будову. Співвідношення елементів у цих сполуках може змінюватися в широких межах. Так, манган залежно від температури і співвідношення реагентів з вуглецем утворює карбіди Mn_3C , $Mn_{23}C_6$, Mn_7C_3 , з азотом — нітриди Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 , з фосфором — фосфіди Mn_2P , MnP .

Сполуки цих елементів з оксидом вуглецю(II) — карбоніли мають склад $Me_2(CO)_{10}$ (де Me — Mn, Tc, Re). Карбоніл $Mn_2(CO)_{10}$ — жовта кристалічна речовина ($t_{пл} = 154$ °C), яка є біядерним комплексом, де реалізується зв'язок між атомами мангану. Крім того, кожний атом мангану сполучений з п'ятьма молекулами CO. Будову комплексу $Mn_2(CO)_{10}$ наведено на рис. 7.13.

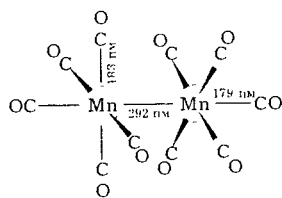
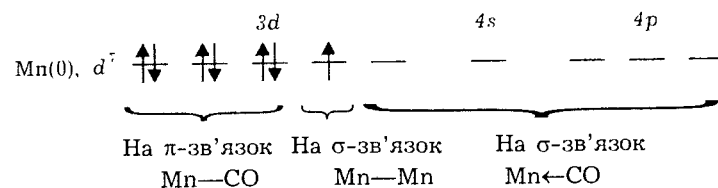


Рис. 7.13. Схема будови комплексної сполуки $Mn_2(CO)_{10}$

Аналогічну будову мають $Tc_2(CO)_{10}$ і $Re_2(CO)_{10}$. Карбоніл ренію $Re_2(CO)_{10}$ — біла кристалічна речовина ($t_{пл} = 177$ °C), стійка на повітрі. Відомо також багато інших карбонільних сполук мангану, технецію і ренію, наприклад $HMn(CO)_5$, $Me^1[Mn(CO)_5]$ (де Me^1 — одновалентний катіон), $Mn(CO)_5X$ (де X — Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NCS^-), $(Mn(CO)_4G)_2$ (де G — галоген). $HMn(CO)_5$ має октаедричну будову, іон $[Mn(CO)_5]^-$ — структуру тригональної біпіраміди, $(Mn(CO)_4G)_2$ — два октаедри зі спільним ребром.

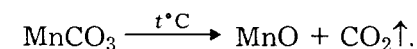
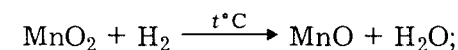
Карбоніли є діамангітними сполуками. Для пояснення природи хімічного зв'язку в цих сполуках можна вважати, що у мангану та його аналогів усі валентні електрони перебувають на d -підрівні (d^7). Участь валентних електронів і вільних орбіталей атомів в утворенні хімічних зв'язків у карбонілах, наприклад $Mn_2(CO)_{10}$, можна подати такою схемою:



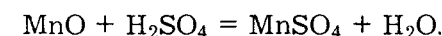
Отже, хімічні зв'язки $Me-CO$ в карбонілах металів включають σ - та π -зв'язки. σ -Зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільних орбіталей атома металу та електронних пар вуглецю молекул CO. π -Зв'язок виникає за дативним механізмом за рахунок вільних розпушувальних π -орбіталей молекул CO та d -електронів металу. Непарні d -електрони кожного атома металу беруть участь в утворенні зв'язку $Me-Me$.

Сполуки мангану(II), технецію(II), ренію(II). Ступінь окиснення +2 є характерним для мангану. Відомо багато сполук мангану(II): оксид, гідроксид, солі, комплексні сполуки. Значно менш стійкими і нечисленими є сполуки технецію(II) і ренію(II).

Оксид мангану(II) можна добути відновленням MnO_2 воднем або термічним розкладом $MnCO_3$ в інертному середовищі:

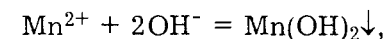


Оксид мангану(II) MnO — це кристалічна речовина ($t_{пл} = 1780$ °C) зеленого кольору, має змінний склад ($MnO_{1,0-1,13}$) і напівпровідникові властивості. Він не реагує з водою, але легко вступає в реакції з кислотами, виявляючи основні властивості:



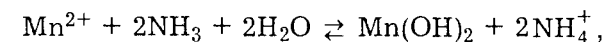
З лугами MnO практично не взаємодіє.

Гідроксид мангану(II) $Mn(OH)_2$ добувають за реакціями обміну солей мангану(II) з лугами у водному розчині:



де він утворюється у вигляді білого осаду. Добувати $Mn(OH)_2$ слід у середовищі інертного газу (Ar, Ne тощо), оскільки ця речовина швидко окиснюється киснем, внаслідок чого набуває коричневого кольору.

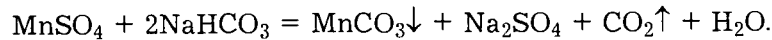
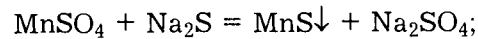
Гідроксид $Mn(OH)_2$ має основні властивості, дещо розчинний у воді ($DP \approx 10^{-13}$) і надає розчину помітної лужної реакції, тому реакція солей мангану(II) з гідроксидом амонію (розчином аміаку) є оборотною:



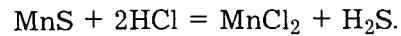
і в розчинах, що містять надлишок солей амонію, осад $Mn(OH)_2$ не утворюється.

Солі мангану(II) добувають дією кислот на оксиди MnO, MnO₂, гідроксид Mn(OH)₂ або карбонат MnCO₃. З водних розчинів під час кристалізації солей мангану(II) виділяються кристалогідрати, наприклад MnSO₄ · 7H₂O, MnCl₂ · 4H₂O, MnBr₂ · 4H₂O, MnI₂ · 4H₂O, Mn(NO₃)₂ · 6H₂O, які найчастіше мають світло-рожеве забарвлення.

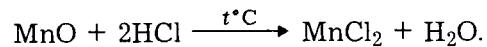
Нерозчинними солями мангану(II) є сульфід MnS, фторид MnF₂, карбонат MnCO₃ і фосфат Mn₃(PO₄)₂ · 7H₂O. Їх можна добути за реакціями обміну:



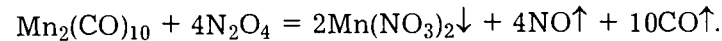
Сульфід MnS має рожеве забарвлення і відносно велике значення добутку розчинності (ДР $\approx 10^{-15}$), тому досить легко розчиняється в сильних кислотах:



Безводний сульфат MnSO₄ можна добути під час нагрівання кристалогідрату. Ця сіль є досить стійкою і розкладається за температури понад 850 °C ($t_{\text{пл}} = 700$ °C). Водночас у разі нагрівання кристалогідратів галогенідів мангану(II) внаслідок гідролізу утворюються основні солі, тому безводні галогеніди добувають дією газоподібних галогеноводнів HГ на MnO під час нагрівання, наприклад:



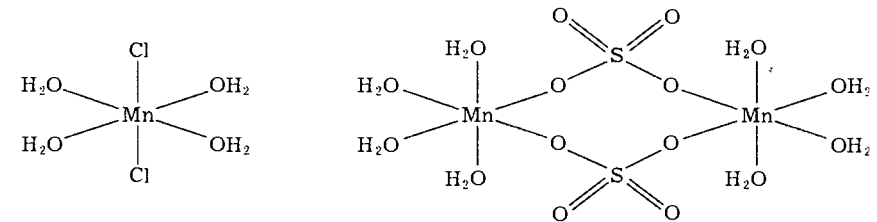
Безводний нітрат Mn(NO₃)₂ також не можна добути нагріванням відповідного кристалогідрату. Зазвичай його синтезують у середовищі рідкого N₂O₄, наприклад за реакцією



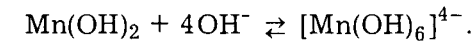
Манган(II) утворює низку комплексних сполук, але їх стійкість набагато менша порівняно з комплексами інших іонів d-елементів IV періоду (Fe²⁺ — Zn²⁺). Причина полягає в тому, що на d-підрівні атома Mn(II) містяться п'ять неспарених електронів (3d⁵). Більшість комплексів мангану(II) залишаються високоспіновими, і тому енергія стабілізації в полі лігандів дорівнює нулю.

Найчастіше Mn(II) утворює октаедричні комплекси. Так, у водних розчинах існує блідо-рожевий акваіон [Mn(H₂O)₆]²⁺. Та-

кий самий аквакомплекс міститься в кристалогідратах, наприклад Mn(NO₃)₂ · 6H₂O, MnSO₄ · 7H₂O. У кристалогідратах з меншим вмістом води, наприклад MnCl₂ · 4H₂O, MnSO₄ · 4H₂O, крім молекул води координуються також аніони:

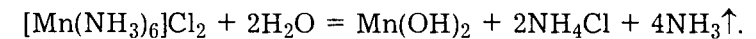


Гідроксокомплекси Mn(II) дуже нестійкі. Вони утворюються під час тривалого нагрівання Mn(OH)₂ з концентрованими лугами:



Виділено гідроксокомплекси K₄[Mn(OH)₆], Ba₂[Mn(OH)₆] (червоного кольору) та деякі інші. У водних розчинах вони повністю розкладаються.

Під дією аміаку на безводні солі мангану(II) утворюються аміачні комплекси, наприклад [Mn(NH₃)₆]Cl₂, [Mn(NH₃)₆](ClO₄)₂. Водною вони руйнуються:

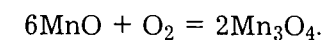


Серед октаедричних комплексних сполук низькоспіновими є сполуки з ціанід-іоном, наприклад [Mn(CN)₆]⁴⁻, [Mn(CN)₅NO]³⁻. Вони легко окиснюються на повітрі, віддаючи електрони з d_γ-орбіталей, що мають підвищену енергію.

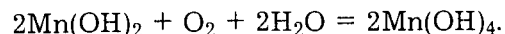
Манган(II) утворює також низку тетраедричних комплексних сполук. Це — сполуки з галогенід-іонами, наприклад K₂[MnF₄], K₂[MnCl₄]. На відміну від октаедричних вони мають інтенсивне жовто-зелене забарвлення. У водних розчинах ці комплексні сполуки повністю розкладаються.

Для всіх сполук мангану(II) характерні відновні властивості. Так, під час прожарювання на повітрі MnO перетворюється на Mn₃O₄, який можна розглядати як змішаний оксид, що містить

Mn(II) і Mn(III) (Mn²⁺Mn³⁺₂O₄):

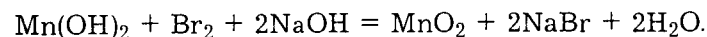


Як уже зазначалося, гідроксид мангану $Mn(OH)_2$ окиснюється киснем за звичайних умов:

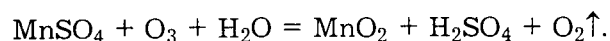


Формула $Mn(OH)_4$ для позначення складу продукту реакції є умовною, оскільки він має змінний склад $(MnO_2)_x(H_2O)_y$. Проміжними продуктами окиснення є сполуки мангану(III), втім числі $Mn(OH)_3$.

Гідроксид $Mn(OH)_2$ у лужному середовищі миттєво окиснюється галогенами (Cl_2 , Br_2) до сполук мангану(IV):

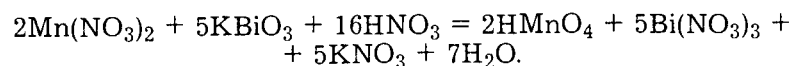
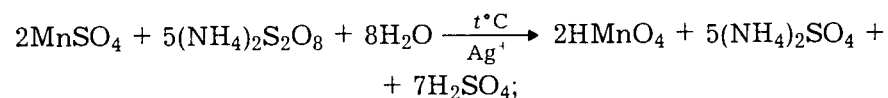
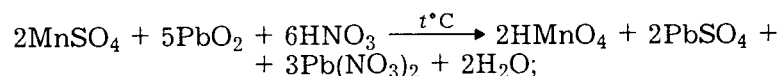


У кислому і нейтральному середовищах солі мангану(II) стійкі проти дії таких окисників, як галогени (Cl_2 , Br_2) і кисень, але окиснюються сильнішими окисниками. Так, під дією озону на розчині солей мангану(II) утворюється чорно-коричневий гідроксид $Mn(OH)_4$ (або гідратований MnO_2):

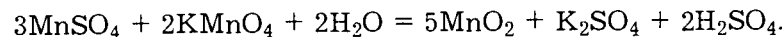


Ця реакція є якісною реакцією на наявність озону в газових сумішах.

У кислому середовищі манган(II) під дією сильних окисників переходить у манган(VII):



У слабкокислому, нейтральному або лужному середовищі солі мангану(II) окиснюються аніоном MnO_4^- до сполук мангану(IV):

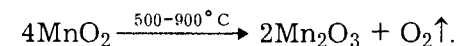


Сполуки мангану(II) можна одержати відновленням сполук мангану з вищими ступенями окиснення як у кислих розчинах, так і в твердому стані.

Для ренію(II) відомі тільки йодид і комплексні сполуки з полідентатними лігандами, які містять донорні атоми арсену. Йодид ReI_2 можна одержати термічним розкладом ReI_4 (або ReI_3) у середовищі азоту. Ця сполука, ймовірно, є полімером, в якому реалізуються зв'язки $Re-Re$.

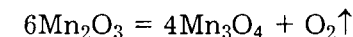
Сполуки мангану(III), технецію(III), ренію(III). Сполуки мангану(III) і ренію(III) дуже нестійкі, особливо у водних розчинах. Так, сполуки $Mn(III)$ легко відновлюються до $Mn(II)$ або диспропорціують на $Mn(II)$ і $Mn(IV)$; $Re(III)$, навпаки, є відновником і переходить у вищі ступені окиснення.

Оксид мангану(III) трапляється в природі у вигляді мінералу *брауніту*, його можна одержати нагріванням MnO_2 :



Гідратований оксид мангану(III) (умовно $Mn(OH)_3$) є проміжним продуктом окиснення $Mn(OH)_2$ киснем.

Найстійкіша сполука мангану з киснем Mn_3O_4 містить $Mn(II)$ і $Mn(III)$ ($Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$). Вона має невпорядковану структуру шпінелі. Її можна добути нагріванням Mn_2O_3 до температури понад $900^\circ C$:



або нагріванням на повітрі більшості сполук мангану.

Оксид мангану Mn_2O_3 і гідроксид мангану $Mn(OH)_3$ мають буре, а змішаний оксид мангану Mn_3O_4 — темно-коричневе забарвлення.

Червоний фторид мангану MnF_3 можна добути дією фтору на MnF_2 , а кристалогідрат $MnF_3 \cdot 2H_2O$ утворюється під дією плавикової кислоти на оксид мангану Mn_2O_3 . Фторид мангану MnF_3 під час розчинення у воді утворює червоні розчини, які зі фторидами лужних металів утворюють фторокомплекси складу $Me^I[MnF_4]$ і $Me^I[MnF_5]$.

Сполуки $Mn\Gamma_3$ (де Γ — Cl^- , Br^- , I^-) не одержано, що пояснюють сильними окиснювальними властивостями $Mn(III)$, однак існують червоні комплексні сполуки $Me^I[MnCl_5]$.

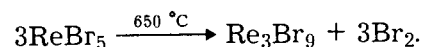
Відомі також солі: ацетат мангану $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$ і сульфат мангану $Mn_2(SO_4)_3$. Остання сіль, реагуючи із сульфатом Cs_2SO_4 , утворює галун складу $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

У водних розчинах солі $Mn(III)$ розкладаються:



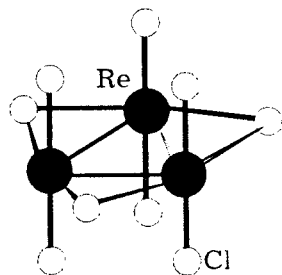
Стійкішими є ціанідні комплекси Mn(III), які утворюються під час окиснення ціанокомплексів мангану(II). Ці комплекси містять аніони $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Серед сполук технецію(III) і ренію(III) найбільше значення мають галогеніди. Синтезовано сполуки ренію $\text{Re}_3\Gamma_9$ (де Γ — Cl^- , Br^- , I^-). Так, Re_3Cl_9 утворюється під час термічного розкладу ReCl_5 у середовищі азоту, аналогічно можна добути і Re_3Br_9 :



Йодид ренію Re_3I_9 утворюється під час нагрівання ReI_4 за температури 350°C у закритій посудині.

Галогеніди ренію $\text{Re}_3\Gamma_9$ є кластерними сполуками. Схему будови комплексної сполуки Re_3Cl_9 подано на рис. 7.14.



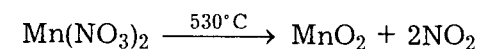
Атоми ренію розміщені у вершинах правильного трикутника. Ці атоми сполучені міцними, майже подвійними зв'язками. Крім зв'язків з іншими атомами ренію кожен атом ренію координує чотири атоми хлору, один з атомів хлору є містковим між угрупованнями Re_3Cl_9 .

Сполуки $\text{Re}_3\Gamma_9$ є термічно досить стійкими. Галогеніди ренію $\text{Re}_3\Gamma_9$ розчиняються у воді, внаслідок їх гідролізу в лужних водних розчинах утворюється гідратований оксид ренію(III) $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, який легко окиснюється до $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

У разі додавання до Re_3Cl_9 і Re_3Br_9 відповідно концентрованих HCl і HBr та іонів важких лужних металів утворюються комплексні сполуки $\text{Me}^1\text{Re}_3\Gamma_{10}$, $\text{Me}_2^1\text{Re}_3\Gamma_{11}$, $\text{Me}_3^1\text{Re}_3\Gamma_{12}$. Під час утворення цих комплексів відбувається послідовне додаткове приспінання іонів Cl^- до атомів ренію центрального трикутника кластеру.

Сполуки мангану(IV), технецію(IV), ренію(IV). Ступінь окиснення +4 є досить стійким для елементів підгрупи мангану, хоча саме сполук мангану(IV) відомо дуже небагато. Парадокс полягає в тому, що оксид мангану(IV) MnO_2 є дуже стійкою і нерозчинною сполукою. Саме MnO_2 (або його гідратована форма) найчастіше утворюється під час окиснення мангану(II) або відновлення мангану(VI) і мангану(VII) у середовищі, близькому до нейтрального. Інші сполуки мангану(IV) менш стійкі і досить легко переходять у MnO_2 .

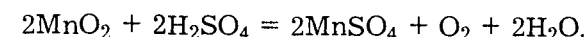
Оксид MnO_2 поширений у природі, з нього складається мінерал *піролюзит*, що є головним джерелом видобування мангану. Чистий MnO_2 можна добути термічним розкладом $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:



або відновленням перманганату калію в нейтральному середовищі.

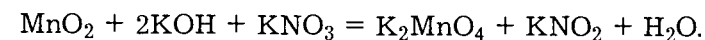
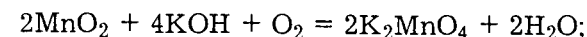
MnO_2 — це амфотерний оксид, але його і кислотні, і основні властивості виражені слабо, відповідні солі мангану(IV) дуже нестійкі. Так, під час сплавлення MnO_2 з оксидами лужноземельних металів утворюються сполуки складу $\text{MeO} \cdot \text{MnO}_2$, $2\text{MeO} \cdot \text{MnO}_2$ та ін. Під дією KMnO_4 на MnSO_4 у середовищі сірчаної кислоти утворюється сульфат $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, який у воді повністю гідролізує з утворенням $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Яскравіше виражені окисно-відновні властивості MnO_2 . Справді, під дією кислот він виконує роль окисника:



Манган(IV) є окисником також у наведених вище реакціях термічного розкладу MnO_2 або його взаємодії з воднем.

Під час сплавлення з лугами за наявності окисників MnO_2 виявляє властивості відновника:



Реакції за участю MnO_2 мають велике практичне значення, їх досить широко застосовують для добування солей мангану(II), манганатів, перманганатів, газоподібних хлору, кисню тощо в лабораторних умовах.

Фторид мангану MnF_4 у твердому стані не виділено; він утворюється у водному розчині внаслідок розчинення MnO_2 у концентрованій плавиковій кислоті.

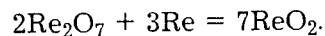
Комплексні сполуки $\text{Me}_2^1[\text{MnX}_6]$ (де X — F^- , Cl^-) утворюються під час відновлення KMnO_4 ефіром у середовищі концентрованої соляної або плавикової кислот.

Для ренію(IV) одержано: оксид ReO_2 , сульфід ReS_2 , галогеніди $\text{Re}\Gamma_4$, комплексні галогеніди $\text{Me}_2^1[\text{Re}\Gamma_6]$ (де Γ — F^- , Cl^- , Br^- , I^-) та низку інших комплексних сполук.

Оксид ренію ReO_2 можна добути термічним розкладом NH_4ReO_4 :

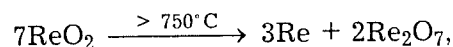


або нагріванням суміші Re_2O_7 і Re :



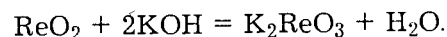
Аналогічно можна добути також оксид технецію(IV).

У разі сильного нагрівання ReO_2 розкладається:



а в міру зниження температури ця реакція відбувається у зворотному напрямку, тобто є оборотною. Кислотно-основні властивості ReO_2 виражені дуже слабо. Солі Re(IV) і Tc(IV) , як і Mn(IV) , дуже нестійкі.

Під час нагрівання ReO_2 з лугами в газовому середовищі, що не містить кисню (або інших окисників), утворюються коричневі *ренати(IV)*, наприклад:



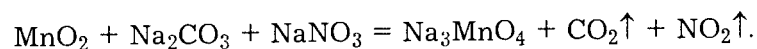
Сульфід ренію(IV) ReS_2 добувають за реакцією термічного розкладу сульфиду ренію Re_2S_7 . Фторид ренію ReF_4 можна добути відновленням ReF_6 воднем; хлорид ренію ReCl_4 синтезований дією хлористого тіонілу SOCl_2 на гідратований оксид ренію(IV); бромід ренію ReBr_4 і йодид ренію ReI_4 утворюються внаслідок взаємодії HReO_4 відповідно з бромисто- і йодистоводневою кислотами.

Галогеніди ренію Re_nF_n у воді гідролізують і перетворюються на гідратований оксид ренію $\text{Re(IV)} \text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

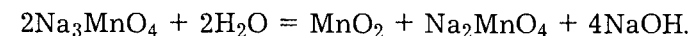
Дещо стійкіші комплексні сполуки $\text{Me}_2^1[\text{ReF}_6]$. Так, гексахлороренат калію $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ можна добути взаємодією концентрованої соляної кислоти з HReO_4 або KReO_4 з додаванням йодиду KI як відновника. Аналогічно синтезують бромо- та йодокомплекси. Гексафтороренат калію $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$ можна добути за реакцією обміну $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ з KF або KHF_2 . Комплекс $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$ стійкий у водних розчинах на відміну від інших галогенокомплексів, які повністю гідролізують.

Сполуки мангану(V), технецію(V), ренію(V). Ступінь окиснення +5 є мало характерним для елементів підгрупи мангану.

Для мангану відомі лише солі *гіпоманганати* $\text{Me}_3^1\text{MnO}_4$. Так, під час сплавлення MnO_2 з содою та селітрою на повітрі з'являється характерне блакитне забарвлення, спричинене наявністю іона MnO_4^{3-} , в якому манган має ступінь окиснення +5:

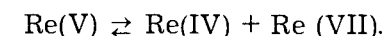


Сіль $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ існує в розчинах тільки на холоді і за наявності надлишку лугу. В інших умовах легко диспропорціює:



Ширше представлені сполуки технецію(V) і ренію(V). Так, для ренію(V) відомі галогеніди $\text{Re}\Gamma_5$ (де Γ — Cl^- , Br^- , I^-), оксофторид ReOF_3 , оксогалогенідні комплекси $\text{Me}^1[\text{ReO}\Gamma_4]$, $\text{Me}_2^1[\text{ReO}\Gamma_5]$ і численні комплексні сполуки, особливо з третинними фосфінами (арсінами, стибінами).

Сполуки Re(V) стійкі в сильноокисному середовищі, в нейтральному легко диспропорціують:



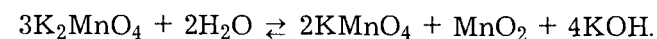
Хлорид ренію ReCl_5 утворюється разом з ReCl_6 під час взаємодії хлору з металічним ренієм за температури 500°C ; його можна відокремити від хлориду ReCl_6 та очистити сублімацією. ReBr_5 утворюється під час взаємодії надлишку бромю з ренієм за температури 650°C , він легко розкладається з утворенням Re_3Br_9 . Оксохлоридні комплекси $\text{Me}^1[\text{ReOCl}_4]$ і $\text{Me}_2^1[\text{ReOCl}_5]$ можна добути взаємодією концентрованої соляної кислоти і хлориду лужного металу (або тетраалкіламонію) з хлоридом ReCl_5 або відновленням іона ReO_4^- цинком у концентрованої соляній кислоті з додаванням хлориду лужного металу. Рентгеноструктурними дослідженнями комплексної сполуки $\text{Me}^1[\text{ReOCl}_4]$ доведено, що іон $[\text{ReOCl}_4]^-$ має структуру квадратної піраміди, у вершині якої розміщений атом кисню. Зв'язок $\text{Re}-\text{O}$ вкорочений (172 пм), що свідчить про його кратність.

Під дією на HReO_4 або її солі третинних фосфінів (арсінів, стибінів) у розчині етанолу за наявності HCl утворюються комплексні сполуки типу $\text{ReOCl}_3(\text{PR}_3)_3$. Вони є вихідними для синтезу багатьох інших комплексних сполук ренію.

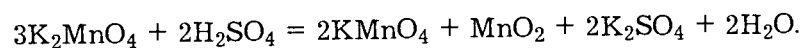
Сполуки мангану(VI), технецію(VI), ренію(VI). Сполуки мангану(VI) існують тільки у формі солей — *манганатів*, які містять іони MnO_4^{2-} і мають темно-зелене забарвлення. Ці солі добувають окисненням MnO_2 в лужному середовищі за наведеними вище реакціями.

Манганати також утворюються під час термічного розкладу перманганатів або внаслідок відновлення перманганатів у лужному середовищі.

У водних розчинах манганати можуть існувати тільки в сильнолужному середовищі. У разі розчинення манганатів у воді вони диспропорціують з утворенням стійкіших сполук мангану(IV) і мангану(VII):

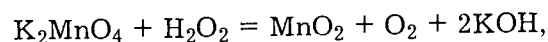


Ця реакція є оборотною, підвищення концентрації лугу стабілізує іон MnO_4^{2-} і, навпаки, у кислому середовищі сполуки Mn(VI) повністю розкладаються:

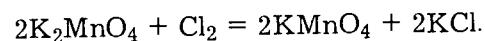


Саме тому *манганиста* кислота H_2MnO_4 існує лише у водному розчині і не одержана у вільному стані. Не одержаний також її ангідрид MnO_3 .

Манганати мають досить сильні окиснювальні властивості, наприклад:



але під дією сильніших окисників вони здатні виявляти відновні властивості і перетворюватись на перманганати:

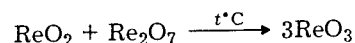


У промисловості для одержання перманганатів використовують електрохімічне окиснення манганатів на аноді.

Набагато різноманітнішими є сполуки технецію(VI) і ренію(VI). Зокрема, одержано оксиди TcO_3 , ReO_3 , фториди TcF_6 , ReF_6 , хлориди TcCl_6 , ReCl_6 , солі (наприклад, K_2ReO_4), оксогалогеніди (наприклад, $\text{ReO}\Gamma_4$, де $\Gamma = \text{F}^-$, Cl^- , Br^-) і комплексні сполуки ($\text{K}[\text{ReOF}_5]$, $\text{K}_2[\text{ReF}_8]$, $\text{Rb}_2[\text{ReOCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{Re}(\text{CN})_8]$).

У розчинах сполуки Re(VI) диспропорціують подібно до сполук мангану(VI).

Оксид ренію ReO_3 можна одержати під час нагрівання суміші ReO_2 і Re_2O_7 :



(або Re і Re_2O_7), взятих у певних співвідношеннях. ReO_3 — це червона кристалічна сполука, не розчинна у воді. Він не реагує з розбавленими розчинами соляної і сірчаної кислот, розчинами лугів. Під дією окисників перетворюється на сполуки ренію(VII).

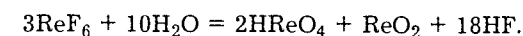
Зелені *ренати* утворюються внаслідок сплавлення ReO_2 (або Re) з лугами за наявності окисників, але ренати $\text{Me}_2^1\text{ReO}_4$ є проміжними продуктами в цих системах. Кінцевими продуктами реакції є сполуки ренію(VII). Водною ренати повністю розкладаються:



Ренати нестійкі і в лужних розчинах, оскільки під дією кисню повітря швидко переходять у перренати, тобто для ренатів характерні відновні властивості.

Ренієвата кислота H_2ReO_4 існує лише у водному розчині. Її добувають відновленням розчину *ренієвої* кислоти HReO_4 воднем у момент виділення. Водний розчин ренієватої кислоти має червонувато-жовтий колір. Ця кислота є дуже нестійкою внаслідок здатності ренію(VI) до диспропорціювання.

Фторид ренію ReF_6 і хлорид ренію ReCl_6 утворюються внаслідок безпосередньої взаємодії відповідного галогену з ренієм (ReCl_6 утворюється в суміші з ReCl_5). ReF_6 — сполука блідо-жовтого кольору ($t_{\text{пл}} = 18,7^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 48^\circ\text{C}$), яка складається з октаедричних молекул і є надзвичайно реакційноздатною, водою повністю розкладається:



Фторид ренію ReF_6 відновлюється до ReF_4 : воднем за температури 200°C , оксидом вуглецю(II) за температури 300°C або металічним ренієм за температури 500°C . За вищої температури він може відновлюватись до металічного ренію.

Хлорид ренію ReCl_6 — це легкоплавка сполука зеленувато-коричневого кольору ($t_{\text{пл}} = 22^\circ\text{C}$), яка розкладається водою аналогічно фториду ренію ReF_6 . Також легкоплавкими є зеленувато-коричневий оксохлорид ренію ReOCl_4 ($t_{\text{пл}} = 30^\circ\text{C}$) і блакитний оксобромід ренію ReOBr_4 . Всі ці сполуки повністю розкладаються водою.

Сполуки мангану(VII), технецію(VII), ренію(VII). Ступінь окиснення +7 є досить характерним для мангану, а для технецію і ренію — це найстійкіший ступінь окиснення, тобто в ряду $\text{Mn} — \text{Tc} — \text{Re}$ стійкість цього ступеня окиснення зростає.

Найбільше практичне значення серед сполук мангану(VII) має *перманганат* калію KMnO_4 . Для його добування, як уже зазначалося, використовують анодне окиснення манганат-іона MnO_4^{2-} у лужному середовищі. Перманганат калію також добувають електролітичним окисненням на аноді феромангану в лужному середовищі (KOH). При цьому на аноді утворюються KMnO_4 і нерозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який відокремлюють фільтруванням.

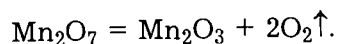
У разі додавання до кристалічного KMnO_4 концентрованої сірчаної кислоти (з масовою часткою H_2SO_4 90 %) та охолодження утворюється *мангановий ангідрид* Mn_2O_7 у вигляді темно-зеленої оліїстої рідини:



Оксид мангану Mn_2O_7 кристалізується за температури $5,9^\circ\text{C}$. Це дуже нестійка речовина, під час незначного нагрівання розкладається:

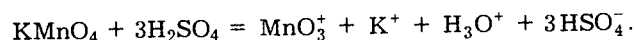


При ударі або нагріванні до температури 95 °C Mn_2O_7 розкладається з вибухом за реакцією



Мангановий ангідрид Mn_2O_7 — надзвичайно сильний окисник. У разі додавання до нього багатьох органічних речовин (спиртів, ефіру тощо) реакції відбуваються настільки бурхливо, що органічні речовини займаються.

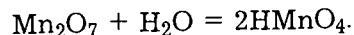
Під дією безводної сірчаної кислоти на перманганат калію також утворюється зелений розчин, в якому містяться катіони MnO_3^+ :



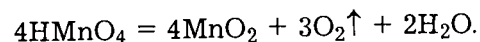
За вищих концентрацій утворюється сполука MnO_3HSO_4 , яка в разі додавання невеликої кількості води перетворюється на оксид мангану Mn_2O_7 і далі — на кристалогідрат $Mn_2O_7 \cdot 2H_2O$.

Якщо замість води додати кристалічний $NaCl$, то з цієї суміші вдається сублимувати жовту сполуку ймовірного складу MnO_3Cl . Аналогічний оксофторид мангану MnO_3F утворюється під дією на $KMnO_4$ безводного рідкого фтороводню.

Під час розчинення манганового ангідриду Mn_2O_7 у воді утворюється манганова кислота:

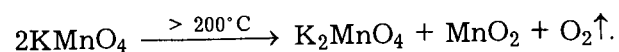


Манганова кислота — одна з найсильніших кислот, у розчинах майже повністю дисоціює на іони. Іон MnO_4^- має інтенсивне червоно-фіолетове забарвлення. Таке саме забарвлення мають розчини манганової кислоти та її солі. Ця кислота існує тільки у розчинах, коли її концентрація не перевищує 20 % (мас.). У разі спроби підвищити концентрацію розчину $HMnO_4$ далі, вона розкладається:



Така сама реакція відбувається із часом і в більш розбавлених розчинах манганової кислоти.

Стійкішими є солі манганової кислоти — *перманганати*, які можна виділити у вигляді темно-фіолетових, майже чорних кристалів. Під час нагрівання перманганати розкладаються, наприклад:

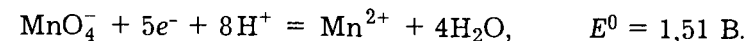


Сполуки мангану(VII) є сильними окисниками, причому в реакціях розкладу таких сполук, як Mn_2O_7 , $HMnO_4$, $KMnO_4$, манган(VII) є окисником стосовно кисню (-2).

У водних розчинах окиснювальні властивості іона MnO_4^- великою мірою залежать від кислотності середовища:



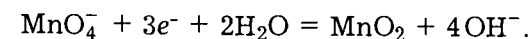
У кислому середовищі манган відновлюється до ступеня окиснення +2, який стійкий у кислому середовищі:



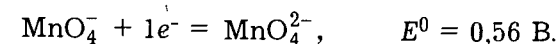
У разі зміни концентрації іонів H^+ значення потенціалу змінюється згідно з формулою Нернста

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

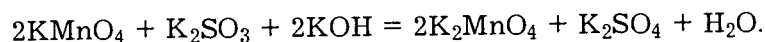
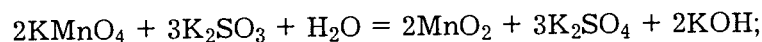
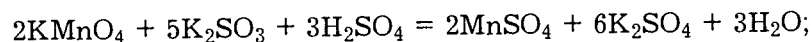
У нейтральному середовищі (а також у слабкокислому чи слабколужному) манган відновлюється до MnO_2 :



Значення електродного потенціалу за pH 7 і концентрації іонів MnO_4^- , що дорівнює 1 моль/л, становить 1,003 В. Подальше зменшення потенціалу відбувається в сильнолужному середовищі, де іони MnO_4^- під дією багатьох відновників перетворюються на манганат-іони:

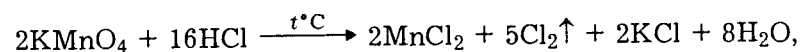


Прикладами утворення різних форм мангану в разі відновлення іонів MnO_4^- в кислому, нейтральному і лужному середовищах можуть бути реакції його взаємодії із сульфітом калію:

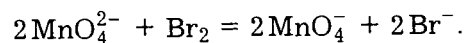


Послаблення окиснювальних властивостей перманганатів у міру зростання рН середовища ілюструє їх відношення до галогенід-іонів (Cl^- , Br^- , I^-).

У кислому середовищі перманганати здатні окиснювати всі ці іони, втім числі Cl^- :



у нейтральному середовищі відбувається окиснення тільки іонів I^- (але не Cl^- і Br^-), а в лужному — навпаки, вже Cl_2 і Br_2 здатні окиснити манган з нижчих ступенів окиснення до + 7:



Перманганат калію часто використовують як сильний і швидкодіючий окисник.

У разі переходу від мангану(VII) до технецію(VII) і ренію(VII) стійкість сполук значно зростає, а окиснювальні властивості послаблюються.

Так, ангідриди Tc_2O_7 і Re_2O_7 утворюються під час безпосередньої взаємодії відповідних металів з киснем (за температури 400–500 °С). Їх можна також добути випаровуванням розчинів, що містять *технецієву* HTcO_4 або *ренієву* HReO_4 кислоти. Обидва оксиди є досить стійкими сполуками: під час нагрівання вони без розкладу переходять спочатку в рідкий, а потім — у газоподібний стан.

Температури плавлення ангідридів Tc_2O_7 і Re_2O_7 становлять відповідно 119,5 і 301,5 °С, температури кипіння — 310,6 і 358,5 °С. Оксид ренію Re_2O_7 розкладається лише за температур понад 600 °С. Він має двохарову структуру, один із шарів складається з тетраєдрів ReO_4 , інший — з октаєдрів ReO_6 . Ці тетраєдри і октаєдри мають спільні вершини.

Ангідриди Tc_2O_7 і Re_2O_7 дуже гігроскопічні речовини, вони легко розчиняються у воді, реагують з водою з утворенням розчинів технецієвої і ренієвої кислот:

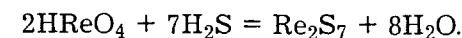


Розчини цих кислот можна також одержати дією азотної кислоти на відповідні метали.

Ренієва кислота на відміну від манганової безбарвна, її солі (*перренати*), що містять іон ReO_4^- , також безбарвні (якщо не забарвлений катіон). Ренієва кислота існує тільки в розчинах, при спробі виділити її з розчинів розкладається з утворенням Re_2O_7 . Солі технецієвої та ренієвої кислот термічно стійкі. Під час нагрівання *пертехнати* та перренати лужних металів, на відміну від перманганатів, плавляться без розкладу.

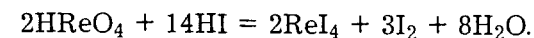
Технецієва і ренієва кислоти є сильними, хоча в ряду HMnO_4 — HTcO_4 — HReO_4 сила кислот дещо зменшується, як і в інших рядах, подібних за складом кисневмісних кислот у головних і побічних підгрупах періодичної системи.

У зв'язку зі зростанням стійкості ступеня окиснення + 7 у ряду Mn — Tc — Re окиснювальні властивості відповідних сполук дещо зменшуються. Це виявляється, по-перше, у підвищенні термічної стійкості в ряду оксидів Mn_2O_7 — Tc_2O_7 — Re_2O_7 , солей $\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$ — $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$ — $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$. Технецієва HTcO_4 і ренієва HReO_4 кислоти не окиснюють сірководень. На відміну від манганової кислоти HMnO_4 вони вступають у реакцію обміну з утворенням сульфідів Tc_2S_7 і Re_2S_7 , наприклад:



Сульфід Tc_2S_7 і Re_2S_7 — тверді сполуки чорного кольору, не розчинні у воді і розбавлених розчинах кислот. Під час термічного розкладу Tc_2S_7 та Re_2S_7 або під час їх відновлення воднем утворюються відповідно TcS_2 і ReS_2 . У цих реакціях Tc(VII) і Re(VII) виявляють окиснювальні властивості.

Крім того, Tc(VII) і Re(VII) є окисниками у наведених вище реакціях відновлення Tc_2O_7 , Re_2O_7 , NH_4TcO_4 і NH_4ReO_4 воднем, внаслідок чого утворюються металічні технецій і реній; під час термічного розкладу NH_4TcO_4 і NH_4ReO_4 утворюються TcO_2 і ReO_2 або в реакції HI з HTcO_4 чи HReO_4 , наприклад:



Крім солей метаренієвої кислоти HReO_4 можна синтезувати солі *мезо-* і *орторенієвої* кислот H_3ReO_5 і H_5ReO_4 . Так, у разі спікання $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ з BaCO_3 залежно від температури і співвідношення реаген-

тів утворюються *пентаоксоренат(VII)* барію $Ba_3(ReO_5)_2$ і *гексаоксоренат(VII)* барію $Ba_5(ReO_6)_2$. Це — кристалічні речовини відповідно світло-жовтого й оранжево-червоного кольорів. Обидві солі дещо розчинні в метанолі. На повітрі повільно, у воді швидко розкладаються з утворенням $Ba(ReO_4)_2$, $Ba(OH)_2$ і $BaCO_3$. *Гексаоксоренат(VII)* $Ba_5(ReO_6)_2$ має таку саму структуру, як і відповідна сполука йоду(VII) $Ba_5(IO_6)_2$.

Технецій і реній утворюють низку оксогалогенідів. Так, для ренію(VII) відомі сполуки ReO_3F , ReO_5Cl , ReO_3Br , ReO_2F_3 , $ReOF_5$. Триоксохлорид ренію ReO_3Cl можна одержати взаємодією IF_5 з $KReO_4$. Це кристалічна сполука жовтого кольору ($t_{пл} = 147^\circ C$). Триоксохлорид ренію ReO_3Cl утворюється під час взаємодії ReO_3 з Cl_2 або $ReCl_5$ з Re_2O_7 у середовищі хлору. Це — безбарвна рідина ($t_{кип} = 131^\circ C$). Водю оксогалогеніди повністю розкладаються з утворенням $HReO_4$ і HCl .

Єдиною бінарною сполукою ренію(VII) з галогеном є гептафторид ReF_7 , який можна одержати дією фтору на реній за підвищеного тиску і температури $400^\circ C$. Ця кристалічна сполука жовтого кольору ($t_{пл} = 48^\circ C$, $t_{кип} = 72^\circ C$) під час взаємодії з KF утворює аніонну комплексну сполуку $K[ReF_6]$.

До сполук ренію(VII) формально можна віднести *гідридоренати* $K_2[ReH_9]$, $Na_2[ReH_9]$, $Ba[ReH_9]$ та ін. Так, $Na_2[ReH_9]$ добувають дією металічного натрію на спиртовий розчин $NaReO_4$. Іон $[ReH_9]^{2-}$ має структуру тригранної призми. Атоми водню розміщені у вершинах призми і в центрах граней, атом ренію — у центрі призми. Гідридоренати(VII) існують у водних розчинах (за $pH > 7$), розчиняються в метанолі. У вологому повітрі вони нестійкі, перетворюються на перренати, карбонати і гідроксиди лужних металів.

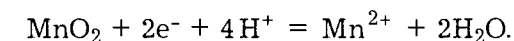
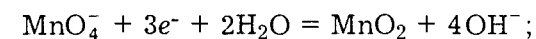
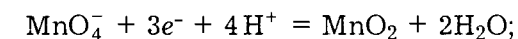
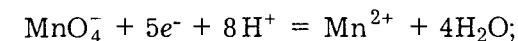
Порівняльна характеристика сполук мангану, технецію, ренію. Властивості відомих гідроксидів елементів підгрупи мангану наведено нижче (формули гідроксидів, які не виділено у вільному стані, подано в дужках).

← Посилення основних властивостей			Посилення кислотних властивостей →		
$Mn(OH)_2$	$Mn(OH)_3$	$Mn(OH)_4$	(H_2MnO_3)	(H_2MnO_4)	$HMnO_4$
—	—	$(Tc(OH)_4)$	—	(H_2TcO_4)	$HTcO_4$
—	$Re_2O_3 \cdot xH_2O$	$Re(OH)_4$	(H_3ReO_4)	(H_2ReO_4)	$HReO_4$
← Підвищення ступенів окиснення					

↑ Посилення кислотних властивостей

Вплив кислотності середовища на стійкість ступенів окиснення мангану пов'язаний зі зміною кислотно-основних властивостей його оксидів і гідроксидів. В міру зростання ступеня окиснення мангану основні властивості його оксидів, як і оксидів інших елементів підгрупи, послаблюються, а кислотні — поси-

люються. Так, оксиди MnO і Mn_2O_3 мають основні властивості, MnO_2 — амфотерні, а Mn_2O_7 — кислотні. Під час розчинення у кислотах MnO утворює солі мангану(II), у розчині існує гідратований іон $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, а в лужному середовищі він перетворюється на нерозчинний $Mn(OH)_2$, який швидко окиснюється на повітрі. Тобто іон $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ може існувати тільки в кислих розчинах. Навпаки, мангановий ангідрид Mn_2O_7 реагує з лугами і перетворюється на перманганати, в розчинах яких міститься аніон MnO_4^- , що є найстійкішим у лужному середовищі (хоча може існувати і в кислих, і в нейтральних розчинах). Сполукам мангану(VI) відповідають манганати, іон MnO_4^{2-} може існувати тільки в лужному середовищі. У станах рівноваги між катіонними формами низьких ступенів окиснення мангану, нейтральною сполукою мангану(IV) MnO_2 та аніонними формами сполук мангану з високими ступенями окиснення беруть участь іони H^+ або OH^- , наприклад:



У цих реакціях підвищення концентрації іонів H^+ спричинює зміщення стану рівноваг у бік утворення сполук мангану з низькими ступенями окиснення, підвищення концентрації іонів OH^- — у бік утворення сполук мангану з високими ступенями окиснення. Відповідним чином змінюються і значення стандартних електродних потенціалів згідно з рівнянням Нернста. Все це пояснює той факт, що в кислому середовищі стійкими є низькі ступені окиснення, а в лужному — високі ступені окиснення мангану.

Це положення можна перенести на більшість рівноваг у водних розчинах за участю різних елементів. Відмінність окисно-відновних властивостей сполук мангану і ренію пов'язана зі значно більшою стійкістю для ренію ступеня окиснення + 7. Тому в лужному середовищі всі сполуки ренію, навіть ренію(VI), легко окиснюються до ренію(VII). Реній(VII) у кислому середовищі може виявляти окиснювальні властивості, але не в такій мірі, як манган(VII).

Порівнюючи властивості сполук елементів підгруп мангану і галогенів (Cl, Br, I), які розміщені в VII групі, можна дійти висновку, що аналогія спостерігається тільки для сполук, де ці елементи мають ступінь окиснення +7. Аналогічний склад і подібні властивості мають Cl_2O_7 і Mn_2O_7 , HClO_4 і HMnO_4 , KClO_4 і KMnO_4 , $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ і $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$ та ін.

Застосування

Найбільше значення серед d-елементів VII групи має манган. Його у великих кількостях застосовують як добавку до сталі, чим поліпшують її властивості.

Манган міцніше зв'язує сірку, ніж залізо (для MnS ΔG_f^0 становить -218 кДж/моль, для FeS — -101 кДж/моль), тому сірка сполучається з манганом у MnS , який не розчиняється у рідкій сталі і переходить у шлак. Тим самим вдається запобігти утворенню кристалів сульфиду заліза, які розміщуються між кристалами заліза і значно зменшують міцність сталі. Манган, що залишається в сталі, значно підвищує її міцність. Крім сірки манган зв'язує інші небажані домішки в сталі (кисень, азот та ін.).

Вміст мангану в сталях зазвичай становить 0,3—14 %. Манганові сталі застосовують у тому разі, коли потрібна підвищена стійкість виробів проти ударів і стирання.

У техніці також застосовують багато інших сплавів мангану. Зі сплавів алюмінію з манганом виготовляють дуже сильні магніти. Електричний опір сплаву *манганіну* (12 % Mn, 3 % Ni, 85 % Cu) майже не залежить від температури, тому його застосовують для виготовлення деяких вимірювальних приладів.

Оксид мангану(IV) MnO_2 широко застосовують як окисник у хімічних джерелах струму. Перманганат калію KMnO_4 використовують як окисник в органічних синтезах, аналітичній хімії, медицині. Сполуки мангану входять до складу ряду каталізаторів. Наприклад, сполуки мангану прискорюють висихання олійних фарб, тобто окиснення їх киснем повітря.

Сполуки технецію мають властивості інгібіторів, але застосування технецію перешкоджає його помітна радіоактивність.

Реній має дуже цінні властивості: тугоплавкість, високу механічну міцність, корозійну стійкість, однак застосування ренію поки що обмежується його високою вартістю. Реній застосовують у приладобудуванні, радіоелектронній техніці, а також як каталізатор низки хімічних процесів.

7.6. d-ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів VIII групи

До d-елементів VIII групи належать залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni, рутеній Ru, родій Rh, паладій Pd, осмію Os, іридій Ir; платина Pt.

В атомах трьох d-елементів VIII групи — заліза Fe, рутенію Ru та осмію Os на валентних $(n-1)d$ - і ns -підрівнях розташовано по вісім електронів, в атомах наступних у періодичній системі елементів — відповідно кобальту Co, родію Rh та іридію Ir на валентних підрівнях розташовано по дев'ять електронів, а в атомах нікелю Ni, паладію Pd і платини Pt — по десять електронів. У багатьох з цих елементів простежується «провалювання» ns -електронів на $(n-1)d$ -підрівень. Заповнення електронами валентних підрівнів атомів і характерні ступені окиснення цих елементів наведено нижче (найстійкіші ступені окиснення виділені темним шрифтом).

Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення	Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення	Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення
Fe	$3d^64s^2$	+2, +3, +6	Co	$3d^74s^2$	+2, +3	Ni	$3d^84s^2$	+2, +3
Ru	$4d^75s^1$	+4, +6, +8	Rh	$4d^85s^1$	+3	Pd	$4d^{10}5s^0$	+2, +4
Os	$5d^66s^2$	+4, +6, +8	Ir	$5d^76s^2$	+3, +4	Pt	$5d^96s^1$	+2, +4

У стовпчиках цих елементів зі зростанням номера періоду спостерігається закономірне зростання стійкості вищих ступенів окиснення, як і в інших підгрупах d-елементів.

Водночас зі зростанням числа валентних електронів, тобто в рядах Fe — Co — Ni, Ru — Rh — Pd, Os — Ir — Pt, характерні ступені окиснення не зростають, а, навпаки, зменшуються. Це можна пояснити тим, що в таких рядах число неспарених електронів на d-підрівнях атомів елементів зменшується. Крім того, у зв'язку зі зростанням заряду ядра атома енергія притягання d-електронів до ядра збільшується. В результаті здатність атомів віддавати d-електрони зменшується.

Для ряду елементів Fe — Co — Ni, незважаючи на різне число електронів на d-підрівні їхніх атомів, спостерігається значна подібність властивостей, особливо у ступенях окиснення 0 і +2. Так, у простих речовин близькі температури плавлення і кипіння, величини стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги $\text{Me}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Me}$, також простежується аналогія складу багатьох сполук, які утворюються під дією на ці метали неметалів, кислот. Саме тому ці елементи належать до одного сімейства — сімейства заліза, а кобальт і нікель — до цієї самої групи, що й залізо, тобто до VIII групи.

При цьому слід зазначити, що для цих елементів простежується значна відмінність властивостей сполук зі ступенем окиснення +3, стійкість якого значно зменшується в ряду залізо – кобальт — нікель. Так, якщо для заліза(III) відомі досить стійкі оксид, гідроксид, солі, комплексні сполуки, то сполуки нікелю(III) представлені практично тільки одним гідроксидом.

Шість елементів — Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt утворюють сімейство платинових металів. Ці елементи в природі (у «платиновому розсіпу») трапляються в суміші. Всі вони є рідкісними елементами, їх молярна частка у земній корі становить 10^{-8} – 10^{-7} %. Крім того, вони мають низку подібних властивостей, зокрема, є благородними металами, мають високу каталітичну активність, а також здатні до утворення стійких і різноманітних комплексних сполук.

Всі елементи сімейства платинових металів належать до VIII групи.

Сімейство заліза

Поширення в природі

Молярні частки заліза, кобальту і нікелю в земній корі становлять відповідно $2,0$, $1,5 \cdot 10^{-3}$ і $3,0 \cdot 10^{-3}$ %. Більша частина заліза міститься в різних силікатах, але добування заліза з цих руд економічно невигідне.

Промисловде значення для добування заліза мають руди, які містять оксиди або гідратовані оксиди заліза: *магнітний залізняк* Fe_3O_4 (*магнетит*), *червоний залізняк* Fe_2O_3 (*гематит*), *бурий залізняк* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*лимоніт*). Значні кількості заліза містяться в мінералах *сидериті* FeCO_3 і *піриті* FeS_2 . Останній є сировиною для добування сірчаної кислоти, а для добування заліза його не використовують внаслідок значного вмісту сірки, яка значно погіршує механічні властивості сплавів заліза.

Найважливіші мінерали кобальту і нікелю містять їх сполуки із сіркою та арсеном: *кобальтин* (*кобальтовий блиск*) CoAsS , *кобальт-пентландит* $(\text{Co,Fe,Ni})_9\text{S}_8$, *залізо-нікелевий колчедан* $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$, *нікелін* NiAs та ін. Ці мінерали зазвичай містяться в поліметалічних рудах у суміші зі сполуками заліза, міді та інших d-металів.

Історична довідка

Залізо та його сполуки були відомі з найдавніших часів. Давні єгиптяни та індіанці Північної Америки користувалися виробами, виготовленими з метеоритного заліза. Сплави заліза почали добувати в Західній Азії у другому тисячолітті до н. е. Залі-

зо, одержане примітивним способом (нагрівання залізної руди з деревним вугіллям в ямах або печах з каменю чи глини), було забруднене шлаком, тому його очищували тривалим куванням. У XV ст. добули перший чавун. Згодом нагріванням його з деревним вугіллям у потоці повітря одержали ковке залізо. Масове добування чавуну і сталі розпочалось у середині XIX ст.

Сполуки кобальту використовували з давніх часів для забарвлення скла та емалі в синій колір. Вперше кобальт як самостійний елемент у 1735 р. виділив шведський хімік Г. Брандт (1694–1768). Він також уперше добув металічний кобальт.

Металічний нікель вперше добув у 1751 р. шведський хімік А. Ф. Кронштед (1722–1765), який і запропонував назву цього елемента. Значно чистіший метал добув у 1804 р. німецький хімік І. В. Ріхтер (1762–1807).

Прості речовини

Добування. У промисловості у великих кількостях добувають сплави заліза — чавун і сталь. За обсягами виробництва металічне залізо майже в 15 разів переважає всі інші метали разом узяті. Питання виробництва чавуну і сталі є предметом спеціальної галузі — чорної металургії, тому лише коротко розглянемо хімічні процеси, що лежать в основі добування чавуну і сталі.

Переважне застосування в промисловості має *сталь* — сплав заліза, в якому масова частка вуглецю не перевищує 2 % (зазвичай до 1 %).

Найчастіше сталь добувають у два етапи: спочатку в доменній печі виплавляють *чавун* — сплав заліза, що містить 3–4 % вуглецю, потім з нього одержують сталь, видаляючи надлишок вуглецю, деякі шкідливі домішки і додаючи легуючі компоненти. Для добування сталі із чавуну застосовують різні способи: *конверторний*, *мартенівський*, *електрометалургійний*.

Доменний процес. Чавун добувають у доменних печах (рис. 7.15), футерованих вогнетривкою цеглою. Ці печі заввишки до 30 м, внутрішній діаметр їх становить близько 12 м. Верхню половину доменної печі називають *шахтою*, яка закінчується вгорі *колошником* — отвором, що закривається рухомою воронкою — *колошниковим затвором*. Найширшу частину печі називають *розпаром*, а нижню частину — *горном*. Крізь спеціальні отвори у горні (*фурми*) в піч вдувають гаряче повітря або кисень.

У доменну піч завантажують *шихту*, тобто суміш, яка містить руду, кокс і флюс (вапняк CaCO_3). Протитечею подають нагріте до температури 800 °C повітря (або повітря, збагачене киснем). Головна складова частина коксу — вуглець реагує з

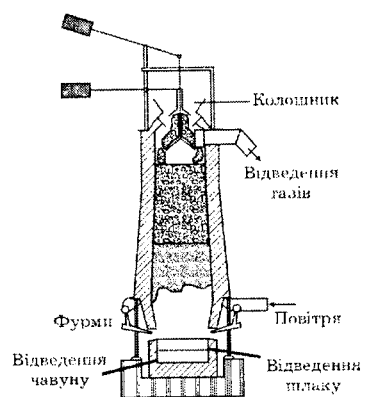
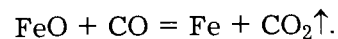
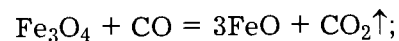
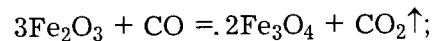


Рис. 7.15. Принципова схема доменної печі

киснем повітря з утворенням CO_2 , який далі вступає в реакцію з коксом і перетворюється на CO . Останній поступово відновлює оксиди заліза до металу:

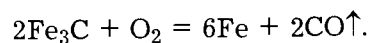
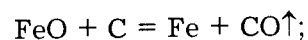
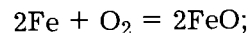


Внаслідок перебігу цих реакцій утворюється губчасте залізо, яке плавиться в зоні горіння коксу. Силіцій, манган, фосфор і деякі інші елементи, що містяться в шихті,

відновлюються вуглецем і розчиняються в рідкому залізі. Залізо частково реагує з неметалами з утворенням сполук Fe_3C , Fe_3Si , Fe_3P , FeS та ін. Карбонат кальцію розкладається на CO_2 та оксид кальцію, який реагує із SiO_2 та іншими кислотними (або амфотерними) оксидами, що як домішки містяться в компонентах шихти. Ці сполуки утворюють шлак. Рідкий шлак і рідкий чавун не змішуються між собою і легко розділяються завдяки різній густині.

Конверторний спосіб. Під час добування сталі конверторним способом, який у 1856 р. розробив англійський винахідник Г. Бессемер (1813–1898), як окисник застосовують кисень повітря (повітря часто збагачують киснем). Для реалізації цього способу використовують спеціальний конвертор (рис. 7.16) — велику металеву посудину, яка може повертатися навколо горизонтальної осі та має у дні низку отворів, крізь які можна нагнітати повітря. Після завантаження в конвертор потрібної порції рідкого чавуну (безпосередньо з доменної печі) крізь метал пропускають струмінь повітря.

Під час продування повітря крізь розплавлений чавун відбуваються такі процеси:



Окиснюються і видаляються також такі шкідливі домішки, як фосфор і сірка. Видаленню цих елементів сприяє додавання CaO

за томасівським способом, який запропонував англійський металург С. Д. Томас (1850–1885):

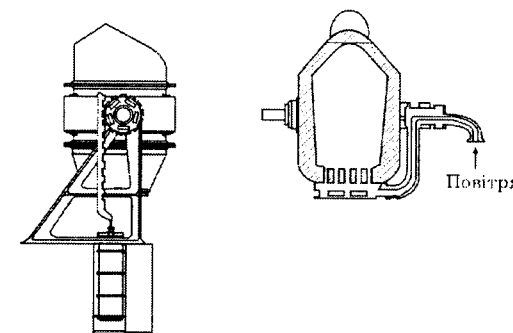
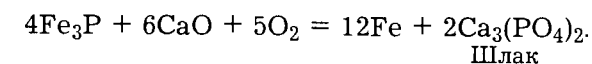
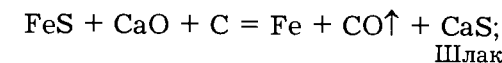


Рис. 7.16. Схема конвертора для виплавлення сталі

Шлак, що утворюється (томасшлак), утилізують, подрібнюють і використовують як фосфорне добриво.

У разі інтенсивного вигорання в чавуні вуглецю, силіцію та мангану (а також частини самого заліза) спостерігається великий конус полум'я над отвором конвертора. Після закінчення процесу (про що свідчить зміна зовнішнього вигляду полум'я), конвертор нахилиють і розплавлене залізо виливають.

Мартенівський спосіб добування сталі був запропонований у 1864 р. французьким металургом П. Мартеном (1824–1915).

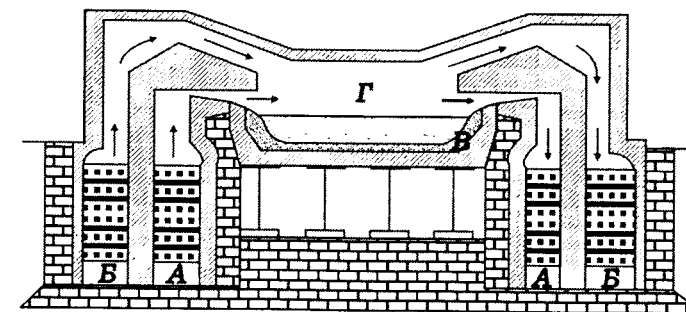
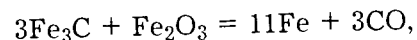


Рис. 7.17. Схема мартенівської печі

У разі добування сталі у мартенівських печах (рис. 7.17) до чавуну додають металевий брухт, легуючі добавки і високоякісну руду. Необхідно для плавлення металу температури досягають спалюванням горючих газів у надлишку повітря над розплавленим металом. Окисником вуглецю та шкідливих домішок є оксид заліза, що міститься у руді:



або кисень повітря.

Горючий газ (А) та повітря (Б), що подаються до мартенівської печі, спочатку нагрівають у теплообмінних камерах (на рис. 7.17 вони розміщені зліва). Далі вони змішуються і згоряють над шихтою або розплавленим металом (Г), причому газу внаслідок згоряння нагрівають теплообмінні камери А і Б, розміщені в правій частині мартенівської печі. Після того як ці камери достатньо нагріються, потік газів змінюють на зворотний. Залежно від характеру домішок, що містяться у чавуні, футеровку поду мартенівської печі В роблять «кислою» або «основною».

Перевагою конверторного способу добування сталі є його висока швидкість (процес перетворення чавуну на сталь закінчується за 10–15 хв, за мартенівським способом — за кілька годин). Крім того, в разі застосування конверторного способу не витрачається паливо.

Обмеження використання конверторного способу зумовлені тим, що чавун має містити чітко визначену кількість компонентів (Si та ін.), під час окиснення яких може виділятися кількість теплоти, достатня для підтримання необхідної температури в конверторі; крім того, у конверторному процесі не повністю видаляється сірка, тому у вихідному чавуні вміст сірки не повинен перевищувати 0,05 %.

Мартенівський спосіб дає змогу переробляти металевий брухт, при цьому маса сталі, що виплавляється, більша за масу вихідного чавуну; завдяки значній тривалості мартенівського способу можна точно регулювати склад сталі.

Пряме відновлення. Нині система переробки залізних руд через стадію доменного процесу визнана застарілою. Все більше підприємств у всьому світі поступово орієнтуються на одержання заліза з руд прямим відновленням. І хоча про повну та безумовну відмову від використання доменного процесу нині не йдеться, проте нові доменні печі ніде в світі вже не будують.

Для реалізації прямого відновлення заліза із залізної руди та незначної кількості коксу готують залізорудні окотки, які далі в спеціальних печах (рис. 7.18) обробляють повітрям, що містить домішки газоподібних відновників: природного газу (переважно CH_4), водяного газу ($\text{CO} + \text{H}_2$), водню:

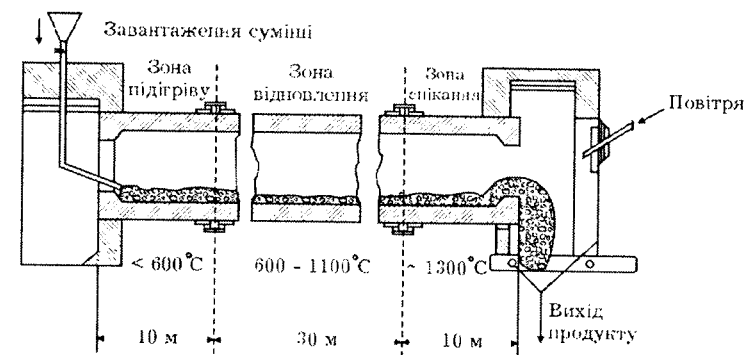
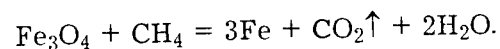


Рис. 7.18. Схема печі для прямого відновлення заліза

Відновлені окотки переплавляють в електропечах і відразу, обминаючи чавун, одержують товарне залізо.

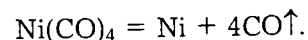
Метод прямого відновлення порівняно з доменним процесом значно менш вибагливий: він дає змогу використовувати низькосортну сировину (бідні за вмістом заліза руди, піритові недогарки, шлаки заводів з виплавляння міді тощо). Витрати на устаткування для цього методу також порівняно невеликі.

Добування чистого заліза. Для добування чистого заліза його оксид, що утворюється внаслідок термічного розкладу кисневмісних сполук заліза (нітрату, карбонату та ін.), відновлюють воднем; використовують також реакцію термічного розкладу карбонілу заліза.

Добування кобальту і нікелю. Добування кобальту і нікелю з поліметалічних руд — складний технологічний процес. Труднощі зумовлені невеликим вмістом цих елементів у руді, необхідністю їх відокремлення від інших металів, що містяться у руді (найчастіше — це залізо і мідь), значною подібністю властивостей кобальту і нікелю, що утруднює їх розділення. Послідовність операцій змінюється залежно від складу руди. На останньому етапі до розчину, що містить суміш солей кобальту і нікелю, додають хлорне вапно. Першим окиснюється кобальт, який утворює осад гідроксиду кобальту(III) $\text{Co}(\text{OH})_3$ (точніше $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). У наступних порціях осаду в разі додавання надлишку хлорного вапна утворюється аналогічна сполука нікелю. Кобальт і нікель відновлюють з їхніх оксидів вуглецем в електропечах. Далі кобальт і нікель очищають електролізом (електроліт — водні розчини CoSO_4 або NiSO_4 з добавками).

Для добування нікелю застосовують також карбонільну технологію. Для цього дрібнодисперсний продукт, що містить суміш оксидів металів, виділених із поліметалічних руд, обробляють

оксидом вуглецю(II) за температури близько 200 °С і тиску 7–20 МПа. Метали відновлюються з оксидів, далі нікель перетворюється на леткий карбоніл Ni(CO)₄. Мідь карбонілу не утворює, а карбоніли заліза і кобальту Fe(CO)₅ і Co₂(CO)₈ значно менш леткі, ніж карбоніл нікелю. Карбоніл нікелю очищують ректифікацією, потім піддають розкладу нагріванням до температури 200 °С за атмосферного тиску:



За цим способом добувають нікель високого ступеня чистоти (до 99,99 %), який не потребує очищення електролізом.

Фізичні властивості. Залізо, кобальт і нікель — сріблясто-білі тверді компактні метали, стійкі на повітрі до температур 400–700 °С завдяки утворенню на їхній поверхні захисних оксидних плівок. У дрібнодисперсному стані ці метали *пірофорні* (тобто здатні в дуже подрібненому стані самозайматися на повітрі). Залізо, кобальт і нікель мають феромагнітні властивості.

Феромагнетизм та антиферомагнетизм визначаються взаємним «магнітним спряженням» атомів, яке зумовлене міжатомними зв'язками, що проходять крізь всю кристалічну ґратку. Феромагнетизм спостерігається в разі, коли існують міжатомні зв'язки з паралельною орієнтацією електронних спінів (на відміну від звичайних зв'язків). Якщо ж крізь весь кристал простягаються міжатомні зв'язки з антипаралельними спінами, то спостерігається явище антиферомагнетизму.

Феромагнетизм розглядають як особливий випадок парамагнетизму в речовинах з однаковою напрямком елементарних магнітників, що спричинено особливо сильним молекулярним полем. Таке молекулярне поле утворюється внаслідок квантово-механічного резонансу між електронами металу, які вільно рухаються. Теоретично було доведено, що в особливих випадках за не дуже високих температур для певних груп електронів стабільною може виявитися і паралельна орієнтація спінів. Саме така ситуація і спостерігається у феромагнітних металах та сплавах. Було встановлено також, що феромагнетизм спостерігається для металів, атоми яких мають незавершені підрівні зі значеннями орбітального квантового числа 2 або 3, для яких середні міжатомні відстані у кристалічній ґратці значно більші порівняно з розмірами названих оболонки. Подібні умови реалізуються для Fe, Co, Ni та деяких рідкісноземельних металів.

Деякі характеристики заліза, кобальту і нікелю наведено в табл. 7.11.

Таблиця 7.11. Фізичні властивості елементів підгрупи заліза

Властивість	Fe	Co	Ni
Густина, г/см ³	7,87	8,90	8,91
Температура плавлення, °С	1539	1492	1455
Температура кипіння, °С	3250	3185	3075
Радіус атома, пм	126	125	124
Твердість (за шкалою Мооса)	4–5	5,5	5
Електропровідність (Hg = 1)	9,6	16,6	15,3
E^0 , В ($\text{Me}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Me}$)	-0,44	-0,29	-0,25

Деяке зменшення радіусів атомів у ряду Fe — Co — Ni пояснюють ефектом *d*-стиснення, тобто зростанням енергії притягання зовнішніх *ns*-електронів атомів до ядра, заряд якого збільшується від +26 у Fe до +28 у Ni. Цей ефект лише частково компенсується екрануючою дією *3d*-електронів, число яких зростає від шести у заліза і до восьми — у нікелю.

Зростаюча енергія притягання зовнішніх електронів до ядра є причиною деякого послаблення відновних властивостей металів (див. табл. 7.11, значення E^0). Зменшення температур плавлення в ряду Fe — Co — Ni зумовлене зростанням сили притягання *3d*-електронів до ядра, внаслідок чого вони беруть меншу участь у металічному зв'язку.

За звичайних умов залізо має кубічну об'ємноцентровану ґратку, а кобальт і нікель — щільну гексагональну. Цим значною мірою пояснюють те, що залізо має меншу густину, ніж кобальт і нікель.

На властивості заліза, кобальту і нікелю сильно впливають добавки інших елементів, а також термічна і механічна обробка металів. Так, технічно чисте залізо (*армко-залізо*), яке містить до 0,16 % домішок, має надзвичайну пластичність і високу корозійну стійкість. Свідченням того, що подібний ступінь чистоти був доступним ще давнім металургам, є знаменита колона в м. Делі (Індія) заввишки 7 м і масою 6 т, яка складається з 99,72 %-го заліза. Хоча ця колона була виготовлена в 415 р. і весь час перебувала в умовах тропічного клімату, вона не піддалась корозії донині.

Розглянемо детальніше будову й властивості сплавів, що утворюються в системі Fe—C.

Металічному залізу відповідають чотири алотропні модифікації. За температур, нижчих за 770 °С, стійким є α -Fe, що має об'ємноцентровану ґратку і феромагнітні властивості. За температури 770 °С α -Fe переходить у β -Fe. При цьому зникають феромагнітні властивості заліза, метал стає парамагнітним (цю температуру називають *точкою Кюрі*), але кристалічна структура не змінюється. За температури 910 °С

об'ємноцентрована кубічна кристалічна ґратка перетворюється на ґранецентровану кубічну, а метал залишається парамагнітним (рис. 7.19)

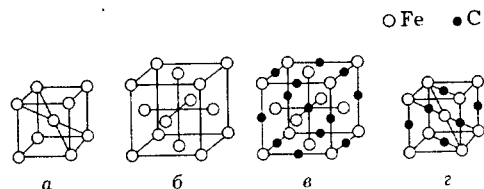
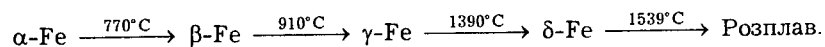


Рис. 7.19. Кристалічні структури α -Fe (а), β -Fe (б), аустеніту (в) і мартеніту (г)

— утворюється γ -залізо. За температури 1390°C відбувається чергове поліморфне перетворення й утворюється δ -Fe з об'ємноцентрованою кристалічною ґраткою. Таке залізо існує до температури плавлення (1539°C). Поліморфні перетворення заліза можна подати такою схемою:



α -Fe, β -Fe і δ -Fe мають однакові структури, але дещо різні параметри ґратки, що пов'язано з тепловим розширенням заліза (довжини ґрані куба α -Fe, β -Fe і δ -Fe становлять відповідно 286, 290 і 293 пм).

Важливо, що вуглець великою мірою розчиняється в γ -залізі. У насиченому твердому розчині вуглецю в γ -Fe масова частка вуглецю дорівнює 1,7 % (молярна частка — 7,4 %). Цю тверду фазу називають *аустенітом*. У кристалічній ґратці аустеніту атоми вуглецю розміщені в центрі куба і посередині кожного ребра, атоми заліза — у вершинах куба і в центрах ґраней (див. рис. 7.19). Навпаки, в α -залізі вуглець практично не розчинний. У рідкому залізі масова частка вуглецю може досягати 4 %.

На рис. 7.20 представлена спрощена діаграма стану системи Fe—C.

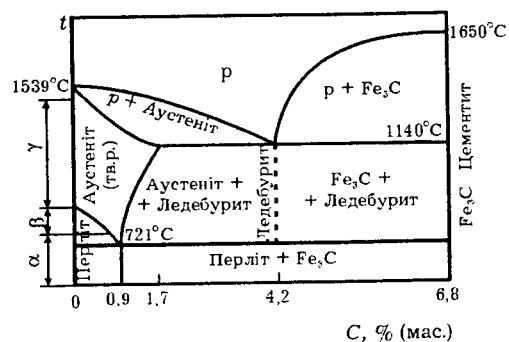


Рис. 7.20. Спрощена діаграма стану системи Fe—C

Тверді фази і деякі суміші в цій системі мають спеціальні назви.

Під час кристалізації сплавів, що містять менш ніж 1,7 % (мас.) вуглецю (сталь), спочатку утворюється аустеніт. У разі подальшого повільного охолодження γ -залізо перетворюється на α -залізо, в якому вуглець не розчинний. Внаслідок виділення вуглецю утворюється суміш α -Fe і графіту, яку називають *феритом*. Внаслідок швидкого охолодження вуглець виділяється у вигляді карбїду заліза Fe_3C (*цементит*). За низьких температур Fe_3C нестійкий, але за умов швидкого охолодження він не встигає розкластися, оскільки швидкість його розкладу стає незначною.

Якщо сталь охолоджувати дуже швидко, то γ -Fe перетворюється на α -Fe, але вуглець виділитися не встигає. Утворюється пересичений твердий розчин вуглецю в α -залізі, який називають *мартенситом*. Мартенсит дуже твердий, але крихкий. Щоб надати сталі потрібних властивостей, її нагрівають до певної температури, частина мартенситу перетворюється на в'язкий ферит. Залежно від температури і тривалості термічної обробки співвідношення між твердим мартенситом і в'язким феритом змінюється, що істотно впливає на властивості сталі.

Крім розглянутих фаз у системі Fe—C можуть утворитись евтектична суміш аустеніту і цементиту, яку називають *ледебуритом*, а також *перліт* — суміш фериту і цементиту.

На властивості сталі великий вплив чинять легуючі добавки. Так, якщо додати до сталі невеликі кількості Mn, Ni, Cr, W, то під час повільного охолодження кристалізуватиметься не перліт, а мартенсит, твердість сталі зростає. За більшого вмісту деяких з цих металів (наприклад, нікелю) кристалічна структура γ -Fe (а отже, й аустеніту) зберігається, і за низьких температур сталь залишається твердою у широкому діапазоні температур.

Хімічні властивості. Залізо, кобальт і нікель — метали середньої активності, їх активність дещо зменшується в ряду від заліза до нікелю. Склад продуктів реакції цих металів з окисниками здебільшого змінюється в зв'язку зі зменшенням стійкості ступеня окиснення +3 від заліза до нікелю.

Так, під дією кисню на залізо утворюється ряд фаз, склад яких послідовно наближається до FeO , Fe_3O_4 (змішаний оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) і Fe_2O_3 , кобальт у разі надлишку кисню утворює Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$), а нікель окиснюється тільки до NiO .

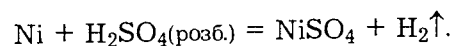
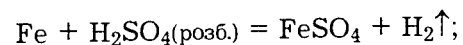
Під дією галогенів (F_2 , Cl_2 , Br_2) залізо утворює галогенїди заліза(III) FeF_3 . Під дією йоду залізо утворює сполуку, що містить залізо(II) і залізо(III): Fe_3I_8 , або $\text{FeI}_2 \cdot 2\text{FeI}_3$. На відміну від цього, кобальт і нікель під дією галогенів переходять у ступінь окиснення +2 з утворенням солей CoF_2 і NiF_2 . Лише під дією фтору на кобальт у разі надлишку галогену і нагрівання продуктом реакції є CoF_3 . Нікель досить стійкий проти дії фтору, оскільки плівка NiF_2 , яка утворюється на поверхні, захищає метал від подальшого окиснення за не дуже високих температур, тому нікель застосовують для виготовлення обладнання (в тім числі й анодів) та добування фтору.

Під час взаємодії із сіркою всі три метали утворюють сульфід MeS . Вони також реагують з азотом, фосфором, вуглецем, силіцієм, бором з утворенням сполук з металічним зв'язком, склад яких залежить від співвідношення реагентів і температури. Такі сполуки, як Fe_3C , Fe_4N , Fe_3P , Fe_3Si , майже завжди містяться в чавуні й сталі і значною мірою впливають на їхні властивості.

Водень під час нагрівання розчиняється у металічному залізі, кобальті й нікелі; найбільші кількості водню вбирає нікель, але сполук певного складу при цьому не утворює. Розчинність водню в цих металах має велике значення в разі використання їх як каталізаторів у реакціях за участю водню.

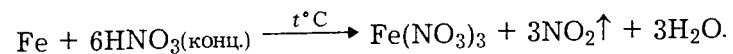
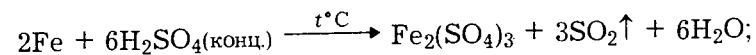
Всі ці метали за підвищеного тиску і нагрівання реагують з оксидом вуглецю(II) з утворенням карбонілів $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ і $Ni(CO)_4$.

Залізу, кобальту і нікелю в стані їхніх рівноваг з відповідними іонами Me^{2+} відповідають негативні електродні потенціали, тому вони витісняють водень із сильних кислот. У результаті реакцій утворюються солі металів(II):



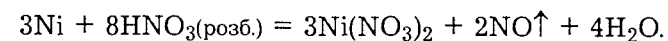
Реакції заліза в реакціях з кислотами відбуваються швидше, ніж менш активних кобальту і нікелю.

Під дією на залізо концентрованих сірчаної або азотної кислот на поверхні металу утворюється щільна оксидна плівка, метал пасивується, реакція заліза з цими кислотами за звичайних умов не відбувається, тому концентровані H_2SO_4 і HNO_3 можна перевозити в залізних цистернах. У разі значного нагрівання залізо реагує з цими кислотами, які є достатньо сильними окисниками, щоб перевести залізо у ступінь окиснення +3 [під дією концентрованої сірчаної кислоти утворюються сульфати заліза(II) і заліза(III)]:



Під дією розбавленого розчину азотної кислоти також утворюється нітрат заліза(III). Оскільки залізо — метал середньої активності, продуктами взаємодії є всі можливі продукти відновлення азоту: NO_2 , NO , N_2O , N_2 та NH_4NO_3 , співвідношення яких змінюється залежно від концентрації HNO_3 .

У ряду $Fe - Co - Ni$ стійкість проти дії азотної кислоти зменшується. Слід зазначити, що на відміну від заліза під дією кислот-окисників кобальт і нікель окиснюються тільки до ступеня окиснення +2:



У вологому повітрі технічне залізо піддається корозії, внаслідок чого на його поверхні утворюється іржа ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$). Кобальт і особливо нікель значно стійкіші проти корозії ніж залізо.

Хімічну поведінку заліза, кобальту і нікелю ілюструють наведені нижче таблиці:

Залізо	Кімнатна температура	з киснем у вологому повітрі $\rightarrow Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
		з паром йоду $\rightarrow Fe_3I_8$
		з розбавленими розчинами кислот HCl , $H_2SO_4 \rightarrow FeCl_2 \cdot nH_2O$, $FeSO_4 \cdot nH_2O$
	Нагрівання	з водяною паром $\rightarrow Fe_3O_4$
		з киснем $\rightarrow Fe_3O_4$
		із хлором $\rightarrow Fe_2Cl_6$
		з паром бромом $\rightarrow Fe_2Br_6$
		з паром сірки $\rightarrow FeS$, FeS_2
		з фосфором, арсеном, силіцієм $\rightarrow Fe_3P$, Fe_2P , FeP , FeP_2 , Fe_3As_2 , Fe_2As , Fe_3As_4 , Fe_3Si_2 , $FeSi$, $FeSi_2$, Fe_2Si , Fe_3Si
		з азотом, аміаком $\rightarrow Fe_2N$, Fe_4N
з концентрованими кислотами HNO_3 , $H_2SO_4 \rightarrow Fe(NO_3)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$		

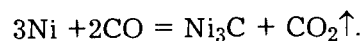
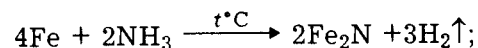
Кобальт	Кімнатна температура	з розбавленим розчином $HCl \rightarrow CoCl_2 \cdot nH_2O$
		з розбавленим розчином $HNO_3 \rightarrow Co(NO_3)_2 \cdot nH_2O$
	Нагрівання	на повітрі $\rightarrow CoO$, Co_3O_4
		з вуглецем $\rightarrow Co_3C$
		з азотом $\rightarrow Co_2N$, CoN
		із силіцієм $\rightarrow Co_2Si$, $CoSi$
		з водяною паром $\rightarrow CoO$
		з галогенами $\rightarrow CoF_3$, CoF_2 , $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoI_2
		із сіркою $\rightarrow CoS$
		з фосфором або $PH_3 \rightarrow Co_2P$, Co_3P_2 , CoP , CoP_3
з $H_2S \rightarrow CoS$		
з $CO \rightarrow Co_2(CO)_8$		

Нікель	Кімнатна температура	у вологому повітрі з Cl ₂ або Br ₂ → дигалогеніди на повітрі (з киснем) → NiO
	Нагрівання	з галогенами → NiF ₂ , NiCl ₂ , NiBr ₂ , NiI ₂ із сіркою → NiS, Ni ₂ S ₃ , Ni ₆ S ₅ , NiS ₂ , Ni ₂ S
		з азотом → Ni ₃ N, Ni ₃ N ₂
		з вуглецем, силіцієм, бором → Ni ₃ C, Ni ₃ Si, NiSi, NiSi ₂ , NiB
		з H ₂ S → NiS
		з P, As, Sb → Ni ₃ P, NiP ₂ , NiP ₃ , Ni ₅ As ₂ , NiSb
		із SO ₂ → NiS та NiO
		з NO ₂ або CO ₂ → NiO
		із CO → Ni(CO) ₄ або Ni ₃ C
		із CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₆ H ₆ , C ₆ H ₁₂ → Ni ₃ C
з галогеноводнями HX → NiX ₂ (X - F, Cl, Br, I ₂)		

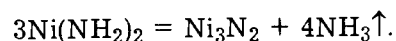
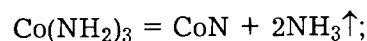
Сполуки

Сполуки з металічним зв'язком. Такі неметали, як азот, фосфор, вуглець, силіцій, бор можуть розчинятися в рідких і твердих залізі, кобальті, нікелі з утворенням твердих розчинів вкорінення. За певних співвідношень Fe, Co, Ni і цих неметалів тверді фази набувають впорядкованої структури. Їх розглядають як індивідуальні хімічні сполуки з металічним зв'язком. Оскільки металічний зв'язок на відміну від ковалентного є ненасиченим і ненапрямленим, то співвідношення метал : неметал часто може значно змінюватися. Приклади деяких таких сполук подано у наведених вище таблицях.

Для добування цих сполук найчастіше використовують реакції взаємодії простих речовин. Іноді зручніше замість неметалів застосовувати деякі їхні сполуки:



Нітриди кобальту і нікелю можна одержати розкладом відповідних амідів:



Хімічні сполуки заліза, кобальту і нікелю з неметалами ідентифікують за допомогою рентгеноструктурних методів.

Ці сполуки є металопоподібними порошками, найчастіше вони хімічно менш активні, ніж самі метали, мають високу твердість.

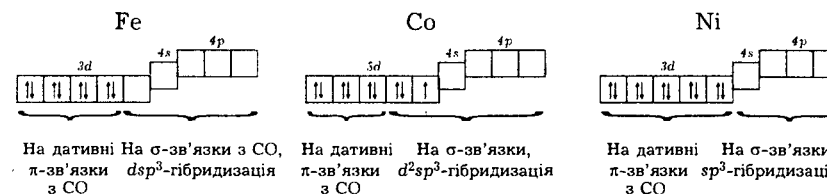
Деякі сполуки, наприклад Fe₃C, стійкі тільки за високих температур; за низьких температур вони термодинамічно нестійкі, але можуть існувати завдяки тому, що швидкість реакції їх розкладу дуже мала.

Інші сполуки, наприклад нітриди Fe₂N, CoN, Ni₃N₂, під час розкладу яких утворюється газова фаза, навпаки нестійкі в разі нагрівання.

Утворення твердих і корозійно стійких карбідів і нітридів заліза використовують для поліпшення властивостей виробів зі сталі. Для цього проводять азотування виробів — нагрівання їх у середовищі аміаку або *цементацію* — обробку в середовищі CO за високої температури.

Карбоніли. Карбоніли Fe(CO)₅, Co₂(CO)₈ і Ni(CO)₄ добувають дією CO на дрібнодисперсні метали. Найлегше з CO реагує Ni: реакція відбувається за атмосферного тиску і температури 50-80 °C. Залізо і кобальт сполучаються з CO за температур 150-200°C і підвищеного тиску (відповідно 10 і 25 МПа).

Усі карбоніли — діамантні речовини. Під час їх утворення вільні орбіталі атомів металів перекриваються з двоелектронними орбіталами атомів вуглецю молекули CO. Ці донорно-акцепторні зв'язки доповнюються дативною π-взаємодією двоелектронних 3d-орбіталей атома металу і вільних розпушувальних молекулярних орбіталей молекул CO. В атомах металів 4s-електрони переходять на 3d-підрівень, ці атоми перебувають у низькоспіновому стані. В Co₂(CO)₈ додатково здійснюється зв'язок між атомами металу за участю їхніх неспарених електронів. Крім того, в цій сполуці дві молекули CO є місточковими між атомами кобальту:



Згідно з dsp^3 -гібридизацією орбіталей атомів заліза молекула карбонілу Fe(CO)₅ є тригональною біпірамідом (див. рис. 7.21).

Молекула Ni(CO)₄ має тетраедричну будову внаслідок sp^3 -гібридизації орбіталей атомів нікелю. Молекула Co₂(CO)₈ — це біядерний комплекс. У наведеній нижче схемі його будови показано донорно-акцепторні зв'язки між вільними орбіталами атома кобальту і двоелектронними орбіталами атома вуглецю моле-

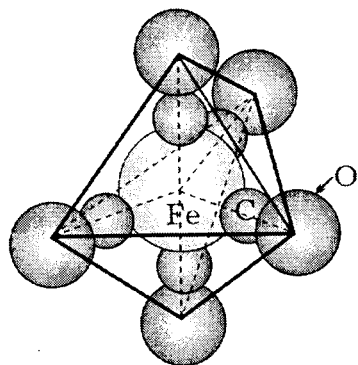
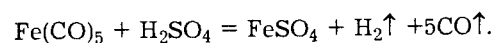


Рис. 7.21. Схема будови молекули $\text{Fe}(\text{CO})_5$

кристали ($t_{\text{пл}} = 51 \text{ }^\circ\text{C}$); $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -19 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 43 \text{ }^\circ\text{C}$).

Карбоніли практично не розчинні у воді, але добре розчиняються у багатьох органічних розчинниках. Це — горючі речовини, на повітрі легко займаються з утворенням оксиду металу та CO_2 . Реакцію спалювання $\text{Fe}(\text{CO})_5$ можна використовувати для добування високодисперсного і чистого оксиду Fe_2O_3 . У разі нагрівання карбонілів без доступу повітря за звичайного тиску вони розкладаються з утворенням відповідного металу та CO . Реакція розкладу $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ починається за температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — $140 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Ці реакції використовують для добування чистих високодисперсних заліза, кобальту і нікелю.

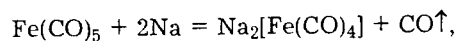
Серед інших реакцій $\text{Fe}(\text{CO})_5$ розглянемо його взаємодію з H_2SO_4 в ефірному розчині:



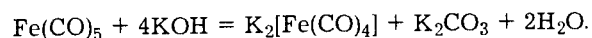
У цій реакції карбоніл заліза поводить себе аналогічно металічному залізу.

Карбоніли можуть відновлюватись і окиснюватись, частково або повністю зберігаючи координовані CO -групи.

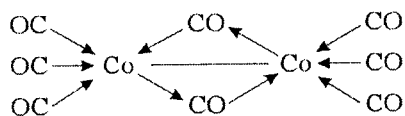
Так, у рідкому аміаку $\text{Fe}(\text{CO})_5$ реагує з натрієм:



а в спиртовому розчині — з лугом:

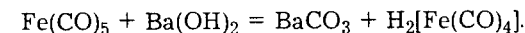


кули CO ($\text{Co} \leftarrow \text{CO}$), між двоелектронними $3d$ -орбіталями атома кобальту і вільними π -розпушувальними орбіталями молекул CO ($\text{Co} \rightarrow \rightarrow \text{CO}$) і зв'язок між атомами кобальту за участю їхніх неспарених електронів ($\text{Co}-\text{Co}$):



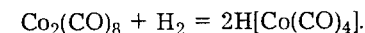
Карбоніл заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — рідина жовтого кольору ($t_{\text{пл}} = -20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 103 \text{ }^\circ\text{C}$); $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ — оранжеві

Сполуки $\text{Me}_2^I[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ можна розглядати як солі. Відповідну кислоту можна одержати за реакцією



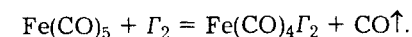
$\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ — рідина, яка на повітрі самозаймається. У водному розчині вона порівняно стійка, виявляє кислотні властивості ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$). Цю кислоту та її солі можна розглядати як похідні заліза зі ступенем окиснення -2 .

Карбоніл кобальту $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ також здатний відновлюватись. Під дією на нього водню за підвищеного тиску утворюється карбонілгідрид кобальту:



У водному розчині карбонілгідрид кобальту реагує з основами з утворенням солей, наприклад $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$. У цих сполуках кобальт формально має ступінь окиснення -1 .

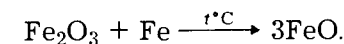
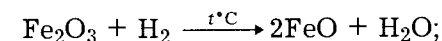
Під дією галогенів (Cl_2 , Br_2 , I_2) на ефірні розчини $\text{Fe}(\text{CO})_5$ відбуваються реакції заміщення CO на галогени:



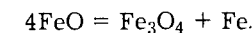
Ці сполуки можна вважати похідними заліза $+2$. У ряду галогенів від хлору до йоду термічна стійкість карбонілгалогенідів зростає. Під дією води вони розкладаються на солі заліза(II) і CO .

Аналогічні сполуки для кобальту і нікелю не одержано.

Сполуки заліза(II), кобальту(II), нікелю(II). Оксиди заліза(II) FeO , кобальту(II) CoO та нікелю(II) NiO можна одержати термічним розкладом карбонатів, основних карбонатів або гідроксидів елементів(II) без доступу повітря. Для добування FeO використовують також відновлення Fe_2O_3 воднем або оксидом вуглецю(II), термічний розклад оксалату заліза(II) у вакуумі або відновлення оксиду заліза(III) металічним залізом:



За низьких температур ($t < 560 \text{ }^\circ\text{C}$) FeO термодинамічно нестійкий, розкладається згідно з рівнянням



Цей процес відбувається дуже швидко за температури близько $480 \text{ }^\circ\text{C}$, а за температури, нижчої від $300 \text{ }^\circ\text{C}$, швидкість реакції стає дуже повільною, тому одержаний за високих температур FeO треба швидко охолодити.

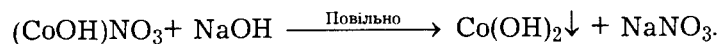
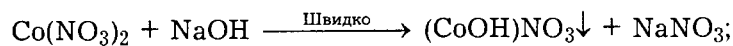
Усі три оксиди нестійкі проти дії кисню. Високодисперсний FeO займається в атмосфері кисню і перетворюється на Fe₂O₃. Зелений CoO за звичайної температури вбирає кисень повітря. При цьому його колір змінюється на коричневий, а далі — на чорний. Під час нагрівання на повітрі за температури 400–900 °C CoO повністю переходить у Co₃O₄. Оксид нікелю NiO також вбирає кисень з повітря, його колір змінюється зі світло-жовтого на зелений, а далі — на чорний, але жодних нових сполук нікелю під час цих перетворень не виникає.

Оксиди FeO, CoO і NiO мають кристалічну структуру NaCl. Склад їх може змінюватися в певних межах, тобто вони не є стехіометричними сполуками.

Ці оксиди мають основні властивості, легко розчиняються в сильних кислотах, внаслідок чого утворюються солі металів(II). З водою і лугами вони практично не реагують. Лише CoO частково взаємодіє з концентрованими розчинами лугів.

Гідроксиди Me(OH)₂ добувають за реакціями обміну відповідних солей цих металів з лугами. Білий із зеленкуватим відтінком Fe(OH)₂ можна одержати за умови повної відсутності кисню.

За наявності кисню під дією лугів на солі заліза(II) утворюється осад, що містить залізо(II) і залізо(III), колір якого може змінюватись від зеленого до буро-зеленого і бурого. Внаслідок дії лугів на розчини солей кобальту(II) спочатку утворюється синій осад основних солей, який за надлишку лугу повільно переходить у рожевий Co(OH)₂. Процеси, що відбуваються, можна спрощено подати такими рівняннями (якщо вихідна сіль — нітрат кобальту(II)):



Гідроксиди Fe(OH)₂, Co(OH)₂ і Ni(OH)₂ мають основні властивості, досить легко розчиняються в сильних кислотах з утворенням солей металів (II).

Солі, утворені іонами Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ та залишками сильних кислот, розчинні у воді. У водних розчинах такі іони існують у вигляді октаедричних аквакомплексів. 3d-Підрівень цих іонів незавершений (заповнений електронами не повністю), тому аквакомплекси забарвлені: [Fe(H₂O)₆]²⁺ — зелено-голубий, [Co(H₂O)₆]²⁺ — рожево-червоний, [Ni(H₂O)₆]²⁺ — світло-зелений. У разі кристалізації таких солей із розчинів аквакомплекси зберігаються, тому утворюються кристалогідрати, які найчастіше мають таке саме забарвлення, як і аквакомплекси в розчинах. Прикладами

можуть бути сульфати FeSO₄·7H₂O (залізний купорос), CoSO₄·7H₂O, NiSO₄·7H₂O, хлориди FeCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, нітрати Fe(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O.

Замість залізного купоросу FeSO₄·7H₂O часто використовують сіль Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O. Ця подвійна сіль добре кристалізується, негігроскопічна, більш стійка до дії кисню, ніж сульфат заліза(II). Аналогічні подвійні солі утворюють також кобальт(II) і нікель(II). Під час нагрівання кристалогідрати MeSO₄·7H₂O втрачають воду, в результаті утворюються білий FeSO₄, червоний CoSO₄ і жовтий NiSO₄.

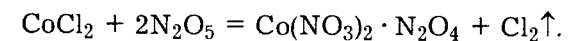
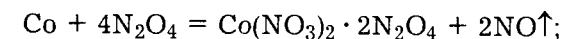
Карл Фрідріх Мор (1806–1879) — німецький хімік. Запровадив поняття «нормальність розчину» в сучасному розумінні. Розробив метод визначення срібла (метод Мора). Запропонував (1852) використовувати подвійний сульфат амонію й двовалентного заліза (сіль Мора) та щавлеву кислоту як вихідні речовини для виготовлення стандартних розчинів.



Карл Фрідріх Мор

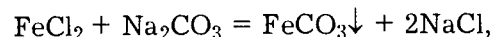
Безводні галогеніди FeΓ₂, CoΓ₂ і NiΓ₂ добувають нагріванням відповідних кристалогідратів у середовищі галогеноводню, який запобігає процесам гідролізу й утворення основних солей. Під час зневоднення координовані молекули H₂O поступово замінюються на Γ⁻, внаслідок чого змінюється забарвлення сполук. Забарвлення безводних галогенідів залежить від природи аніона: так, рожево-червоні CoΓ₂·6H₂O (де Γ — Cl⁻, Br⁻, I⁻) перетворюються відповідно на синій CoCl₂, зелений CoBr₂ і чорний CoI₂.

Безводні нітрати, наприклад Co(NO₃)₂, можна добути дією рідкого N₂O₄ на металічний кобальт або N₂O₅ на солі кобальту(II):

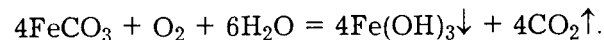


Далі Co(NO₃)₂·N₂O₄ під час нагрівання у вакуумі розкладається з утворенням Co(NO₃)₂.

Під дією на солі заліза(II) карбонатів лужних металів утворюється білий осад FeCO_3 :

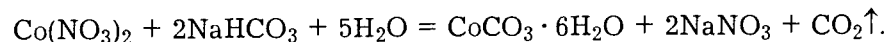


який внаслідок гідролізу та окиснення поступово перетворюється на бурий $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



У природних водах міститься розчинний гідрокарбонат заліза(II) $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (ця сіль існує тільки в розчинах). Під час нагрівання природних вод $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ окиснюється і розкладається. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, що утворюється при цьому, разом з нерозчинними сполуками магнію, кальцію та силіцію входить до складу накипу.

Внаслідок взаємодії розчинних солей кобальту(II) і нікелю(II) з карбонатами лужних металів утворюються осади основних карбонатів. Карбонати кобальту(II) і нікелю(II) утворюються за нижчих значень рН, у зв'язку з чим для реакцій обміну використовують гідрокарбонати, наприклад:



Рожевий CoCO_3 і зелений NiCO_3 добувають дегідратацією їхніх кристалогідратів.

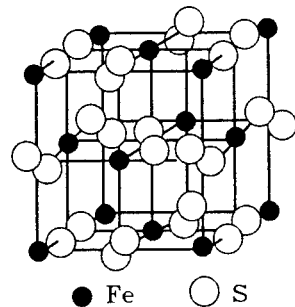


Рис. 7.22. Схема будови кристалічної ґратки мінералу FeS

Під дією сульфідів лужних металів (або $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) на розчини солей Me^{2+} утворюються чорні осади сульфідів FeS , CoS та NiS . Ці осади розчиняються в сильних кислотах.

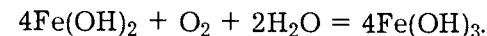
Природною сполукою заліза із сіркою є мінерал *пирит* FeS_2 . Його кристалічна ґратка належить до структурного типу NaCl , у вузлах кристалічної ґратки містяться іони Fe^{2+} і S_2^{2-} (рис. 7.22).

Ступінь окиснення заліза +2 є проміжним між двома характерними ступенями його окиснення 0 і +3. Тому сполуки заліза(II), кобальту(II) та нікелю(II) можуть бути і окисниками, і відновниками.

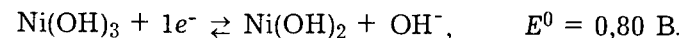
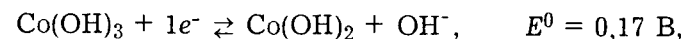
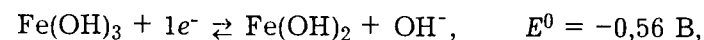
Окиснювальні властивості для них мало характерні, але під дією сильних відновників вони переходять у відповідні метали. Прикладом можуть бути наведені вище реакції відновлення оксидів FeO , NiO вуглецем або оксидом вуглецю(II), а також процес відновлення іонів Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} на катоді.

Відновні властивості, тобто здатність переходити зі ступеня окиснення +2 у ступінь окиснення +3, у ряду $\text{Fe}(\text{II})\text{—Co}(\text{II})\text{—Ni}(\text{II})$ значно послаблюються в зв'язку зі зменшенням у цьому ряду елементів стійкості ступеня окиснення +3.

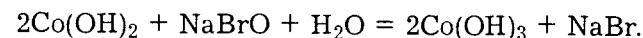
Як зазначалося вище, високодисперсний FeO на повітрі займається і перетворюється на Fe_2O_3 ; CoO повільно реагує з киснем і тільки в разі нагрівання переходить у Co_3O_4 ; NiO повільно вбирає невелику кількість кисню. Вологий $\text{Fe}(\text{OH})_2$ досить швидко окиснюється киснем повітря:



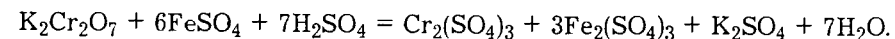
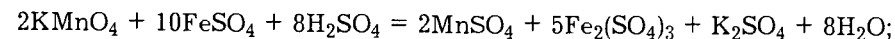
Аналогічна взаємодія для $\text{Co}(\text{OH})_2$ відбувається дуже повільно і навіть за підвищеного тиску кисню реакція завершується через кілька десятків годин. Гідроксид нікелю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з киснем практично не реагує. Стандартні електродні потенціали, що відповідають окисненню цих елементів із ступеня окиснення +2 до ступеня окиснення +3 у лужному середовищі, швидко зростають від заліза до нікелю:



Галогени (Cl_2 , Br_2) у лужному середовищі або гіпогалогеніти швидко окиснюють усі гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_2$, наприклад:



У кислому середовищі стандартний електродний потенціал, який відповідає стану рівноваги $\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, становить 0,77 В, тому багато які окисники здатні окиснювати солі заліза(II), наприклад:



Ці реакції використовують для визначення кількісного вмісту іонів Fe^{2+} у розчинах.

Солі заліза(II) окиснюються також киснем повітря:



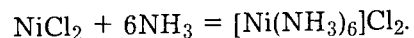
але на відміну від окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ця реакція відбувається досить повільно.

Значно важче окиснити в кислому середовищі іони Co^{2+} . Стану рівноваги $\text{Co}^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ відповідає значення стандартного електродного потенціалу $E^0 = 1,81 \text{ В}$, тому такі окисники як O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, галогени (Cl_2 , Br_2) та інші згідно зі значеннями їхніх стандартних електродних потенціалів не здатні окиснювати іони Co^{2+} . Для цього використовують фтор, озон або процес анодного окиснення.

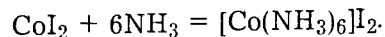
Іони Ni^{2+} у кислому середовищі не окиснюються навіть за умови використання найсильніших окисників.

Для заліза(II), кобальту(II) і нікелю(II) характерним є утворення комплексних сполук.

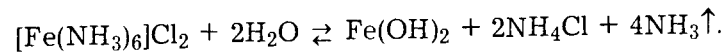
Крім аквакомплексів, що описано вище, октаедричні комплекси утворюються під дією аміаку. В ряду $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Co}(\text{II}) - \text{Ni}(\text{II})$ стійкість аміачних комплексів значно зростає, тому аміачний комплекс нікелю утворюється навіть у разі дії розбавленого розчину аміаку на розчини солей нікелю(II), наприклад:



При цьому зелене забарвлення розчину, зумовлене наявністю акваіонів $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, змінюється на синє. Під дією розбавленого розчину аміаку на розчини солей кобальту(II) утворюється осад основних солей, але в разі додавання концентрованого розчину аміаку до розчину солей кобальту(II) утворюється жовтий аміакат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Кристалічні комплекси кобальту(II) з аміаком можна добути дією газоподібного NH_3 на кристалічні зневоднені солі кобальту(II), наприклад:

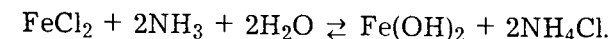


Аналогічно добувають також аміачні комплекси заліза(II). У водних розчинах аміачні комплекси заліза(II) і кобальту(II) майже повністю розкладаються:

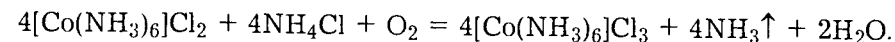


Вони можуть існувати лише у розчинах, що містять NH_3 і солі амонію у високих концентраціях, тому під час додавання роз-

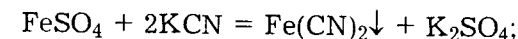
бавленого розчину аміаку до розчинів солей заліза(II) відбувається оборотна реакція обміну:



Комплекси кобальту(II) з аміаком на відміну від аналогічних сполук заліза(II) і нікелю(II) легко окиснюються з утворенням аміачних комплексів кобальту(III), наприклад:



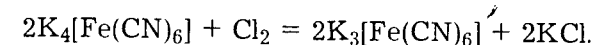
З іонами CN^- залізо(II) і кобальт(II) також утворюють октаедричні комплекси. Ціанідні комплекси заліза(II) добувають дією на розчини солей заліза(II) ціанідів лужних металів:



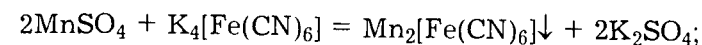
Гексаціаноферат(II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який також називають *жовтою кров'яною сіллю*, застосовують у хімічному аналізі та для азотування сталей.

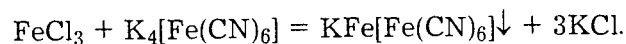
Ціанідні комплекси заліза(II) є досить стійкими сполуками. Вони не руйнуються під дією розчинів кислот і лугів, не окиснюються багатьма окисниками, втім числі киснем. Загальна константа стійкості цього комплексу у водному розчині становить близько 10^{37} . Отже, зв'язування заліза(II) в ціанідні комплекси стабілізує цей ступінь окиснення, ціанідні комплекси стійкіші, ніж «звичайні» сполуки заліза(II) або його аквакомплекси.

Під дією активних окисників, наприклад Cl_2 , залізо(II) в ціанідних комплексах окиснюється до ступеня окиснення +3, оточення центрального атома при цьому не змінюється:



Для $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ характерні реакції обміну, внаслідок яких іони K^+ зовнішньої сфери повністю або частково обмінюються на інші катіони. Дією концентрованої соляної кислоти на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ можна добути комплексну *гексаціанофератну(II) кислоту* $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у вигляді білих кристалів. Під дією на $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ солей багатовагентних катіонів утворюються нерозчинні сполуки, наприклад:





Внаслідок перебігу останньої реакції утворюється темно-синій осад, який часто називають *берлінською лазур'ю*. Цю речовину застосовують як пігмент для фарб, а саму реакцію — в аналітичній хімії для виявлення в розчинах іонів Fe^{3+} . Інтенсивне забарвлення берлінської лазурі пояснюють переходами електронів від Fe^{2+} до Fe^{3+} через ціанідний місточок у разі поглинання квантів з певною частотою:

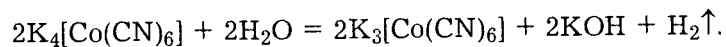


Крім суто ціанідних сполук відомі різнолігандні сполуки заліза(II), до складу яких разом з лігандом CN^- входять інші ліганди, наприклад $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$.

Під дією на солі кобальту(II) іонів CN^- також утворюється октаедричний комплекс:



але на відміну від аналогічної сполуки заліза(II) він легко окиснюється киснем, а без доступу кисню навіть здатний відновити водень води:



Отже, для кобальту, на відміну від заліза, ступінь окиснення +2 є стійким у «звичайних» сполуках і комплексах з лігандами слабого поля, а в комплексах з лігандами сильного поля де-стабілізується, стійкішим стає ступінь окиснення +3.

Вплив процесів комплексоутворення на стійкість ступенів окиснення заліза і кобальту можна пояснити з позицій теорії кристалічного поля.

Справді, в іоні Fe^{2+} у слабкому октаедричному полі $3d$ -електрони розподіляються так само, як і у вільному іоні (див. рис. 7.23).

У цьому разі іон Fe^{2+} легко віддає один електрон і перетворюється на іон Fe^{3+} , який має стійкіший напівзаповнений $3d^5$ -підрівень.

У сильному полі лігандів усі $3d$ -електрони розміщуються на більш вигідних d_{ϵ} -орбіталях. Це забезпечує зростання енергії стабілізації кристалічним полем і відповідне зростання стійкості

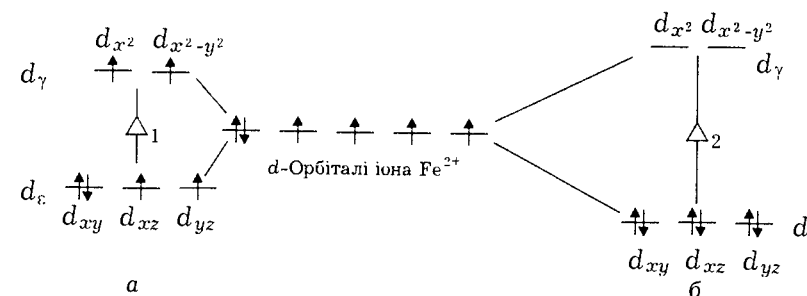


Рис. 7.23. Розподіл d -електронів іона Fe^{2+} у слабкому (а) і сильному (б) октаедричних полях лігандів

цих комплексів. Зменшення енергії d_{ϵ} -орбіталей спричинює посилення їх притягання до ядра, і тому відновні властивості таких сполук послаблюються. В атомі кобальту(II) енергія притягання $3d$ -електронів до ядра більша, ніж у заліза(II), оскільки заряд ядра атома кобальту більший, ніж заліза. Тому відновні властивості Co^{2+} у комплексах з лігандами слабого поля або у «простих» сполуках слабкіші, ніж у Fe^{2+} . У комплексах з лігандами сильного поля один електрон атома кобальту(II) ($3d^7$) потрапляє на d_{γ} -орбіталь, що має підвищену енергію (рис. 7.24).

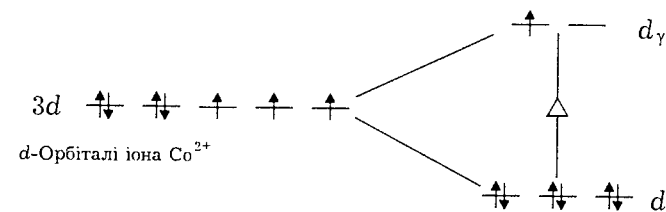
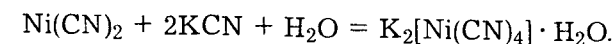
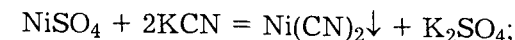


Рис. 7.24. Розподіл d -електронів іона Co^{2+} в сильному полі лігандів

Чим більший параметр розщеплення Δ , тим вища енергія цього електрона і слабкіша енергія його зв'язку з ядром. Тому зі збільшенням сили поля лігандів відновні властивості Co^{2+} зростають.

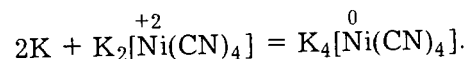
На відміну від іонів Fe^{2+} і Co^{2+} іон Ni^{2+} під дією ціанідів утворює комплексну сполуку з координаційним числом 4. Так, внаслідок взаємодії KCN з NiSO_4 у водному розчині відбуваються реакції



Гексаціанонікелат калію $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ виділяється у вигляді оранжево-червоних кристалів, під час нагрівання до температури $100\text{ }^\circ\text{C}$ втрачає воду.

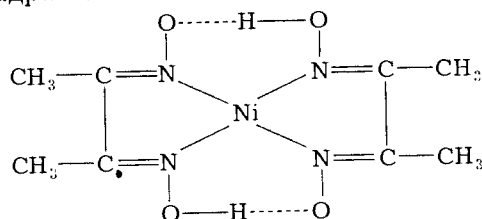
Ціанідні комплекси нікелю(II) діаманітні, мають квадратно-плосчинну будову внаслідок dsp^2 -гібридизації комплексоутворювача.

Під дією на ціанідний комплекс нікелю(II) металічного калію в розчині рідкого аміаку нікель(II) відновлюється й утворюється комплекс нікелю(0):



Ціанідні комплекси нікелю(0) дуже нестійкі, мають сильні відновні властивості.

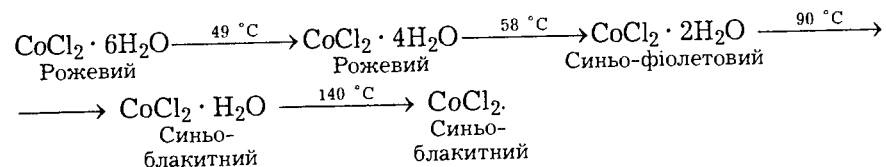
Для аналітичного визначення іонів Ni^{2+} використовують реакцію утворення комплексу *диметилглюксиму*, в якому атом нікелю сполучений з 4 атомами азоту ліганда, розміщеними у вершинах квадрата:



Ця сполука має яскраво-червоне забарвлення і практично не розчиняється у воді. Осад її утворюється під дією диметилглюксиму на розчини, що містять іони Ni^{2+} в аміачному або слабко-кислому розчині (*реакція Чугаєва*).

Іони Fe^{2+} , Co^{2+} і Ni^{2+} можуть також утворювати тетраедричні комплекси, наприклад під дією галогенідів лужних металів на галогеніди заліза(II), кобальту(II) і нікелю(II): безбарвний $K_2[FeCl_4]$, синій $K_2[CoCl_4]$ та зелений $K_2[NiCl_4]$.

Утворення тетраедричних комплексів має найбільше значення для кобальту(II). Перетворення октаедричних аквакомплексів на тетраедричні галогенокомплекси зумовлює зміну їхнього забарвлення від рожевого до інтенсивно синьо-блакитного. Прикладом може бути процес зневоднення $CoCl_2 \cdot 6H_2O$:

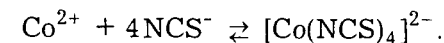


У кристалічному $CoCl_2$ атом кобальту координує чотири атоми хлору, кожен з яких сполучений з двома атомами кобальту.

Зміну забарвлення $CoCl_2 \cdot xH_2O$ на повітрі можна використати для визначення вологості повітря.

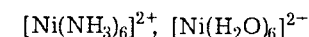
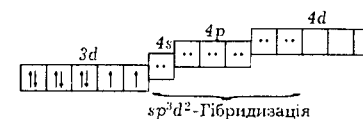
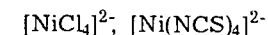
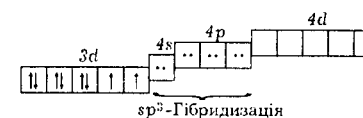
У водних розчинах тетраедричні комплекси $Fe(II)$, $Co(II)$ та $Ni(II)$ руйнуються, перетворюючись на октаедричні аквакомплекси.

Реакцію утворення тетраедричного комплексу кобальту(II) з тіоціанат-іонами NCS^- , який має інтенсивно синє забарвлення, використовують в аналітичній хімії:

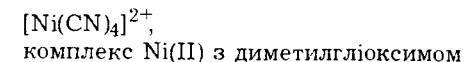
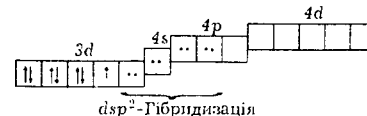


Зміщенню стану рівноваги в бік утворення цього комплексу сприяє додавання до розчину надлишку іонів NCS^- та органічних розчинників (ацетону, спирту).

Здатність іонів Ni^{2+} утворювати різні типи комплексів можна пояснити згідно з методом валентних зв'язків. У комплексних сполуках Ni^{2+} ($3d^8 4s^0 4p^0 4d^0$) з лігандами слабого поля (Cl^- , Br^- , NCS^-) для утворення координаційних зв'язків використовуються тільки вільні $4s$ - і $4p$ -орбітали, що мають найнижчу енергію. При цьому спостерігається sp^3 -гібридизація валентних орбіталей атома нікелю(II), комплексні сполуки мають тетраедричну конфігурацію. У разі зростання сили поля лігандів (NH_3 , H_2O) в утворенні зв'язків додатково беруть участь дві $4d$ -орбітали. Ці комплекси мають октаедричну конфігурацію (sp^3d^2 -гібридизація). Тетраедричні та октаедричні комплекси парамагнітні, на $3d$ -підрівні два електрони залишаються неспареними:

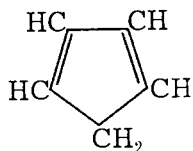


З подальшим зростанням енергії зв'язків іон Ni^{2+} переходить у низькоспіновий стан, під час утворення хімічних зв'язків використовується внутрішня $3d$ -орбіталь:



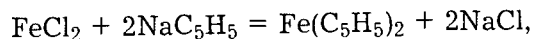
Комплекси, для яких характерна dsp^2 -гібридизація орбіталей Ni(II), діамантні, мають квадратну конфігурацію.

Надзвичайно цікаві комплекси залізо(II), кобальт(II) і нікель(II) утворюють з циклопентадієнілом $C_5H_5^-$ (залишком циклопентадієну).



Циклопентадієн

Першою було одержано сполуку заліза(II) у вигляді оранжевих кристалів за реакцією



яку проводили в розчині діетилового ефіру.

Схему будови цієї сполуки, яка була названа *фероценом*, подано на рис. 7.25.

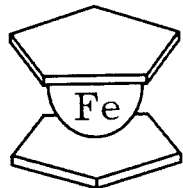


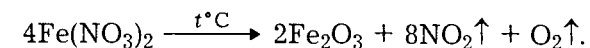
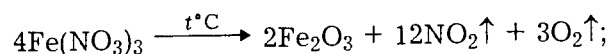
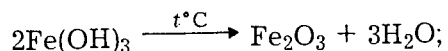
Рис. 7.25. Схеми будови фероцену

У фероцені атом заліза міститься між двома площинами, що утворюють угруповання $C_5H_5^-$. Відсутні класичні σ -зв'язки комплексоутворювача з донорними атомами ліганда. Сполуки, аналогічні фероцену, дістали назву *сандвіч-сполук*.

До комплексних сполук заліза(II) належить також *гемоглобін* — білкова макромолекула крові, що виконує в організмі функцію переносника кисню.

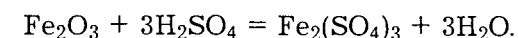
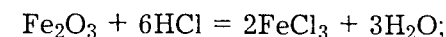
Сполуки заліза(III), кобальту(III), нікелю(III). У ряду Fe — Co — Ni стійкість ступеня окиснення +3 значно зменшується. Для заліза(III) відомі оксид, гідроксид, численні солі й комплексні сполуки. Для кобальту(III) характерні комплексні сполуки, існує гідроксид, але число «простих солей» дуже обмежене, і ці солі дуже нестійкі. Для нікелю(III) відомий лише гідроксид.

Оксид заліза(III) трапляється в природі у вигляді мінералу *гематиту*. Чистий Fe_2O_3 можна добути за реакціями термічного розкладу гідроксиду заліза(III), нітратів заліза(II) або заліза(III):

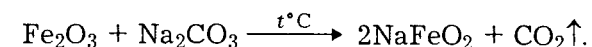
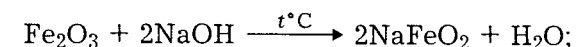


Оксид заліза(III) існує у вигляді трьох модифікацій, структура яких подібна до аналогічних модифікацій Al_2O_3 (див. с. 181). У кристалах α - Fe_2O_3 , як і в корунді, має місце октаедротетраедрична координація атомів. Оксид α - Fe_2O_3 має парамагнітні, а γ - Fe_2O_3 — феромагнітні властивості.

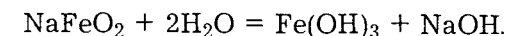
Оксид заліза(III) може мати забарвлення від темно-червоного до чорно-фіолетового. Це — переважно основний оксид, він реагує з кислотами з утворенням (за відсутності відновників) солей заліза(III):



З розчинами лугів Fe_2O_3 не взаємодіє, а в разі сплавлення з лугами або карбонатами лужних металів утворює *оксоферати(III)* лужних металів (*ферити*):



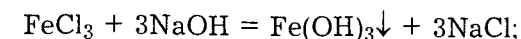
Оксоферати(III) лужних металів під дією води повністю гідролізують:

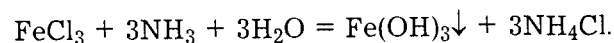


Дві останні реакції раніше використовували у промисловості для добування із соди Na_2CO_3 гідроксиду натрію (*спосіб Левіга*).

Оксид кобальту(III) Co_2O_3 утворюється внаслідок термічного розкладу нітрату кобальту(II) за реакцією, аналогічною реакції розкладу $Fe(NO_3)_2$, але цей оксид не можна одержати у чистому вигляді, оскільки, втрачаючи кисень, він частково перетворюється на змішаний оксид Co_3O_4 , тобто $CoO \cdot Co_2O_3$. Оксид Co_3O_4 є кінцевим продуктом, який утворюється під час прожарювання кисневмісних сполук кобальту за температур 700–850 °С. За температури понад 950 °С Co_3O_4 перетворюється на CoO .

Гідроксиди $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$ і $Ni(OH)_3$ добувають за реакціями окиснення відповідних гідроксидів $Me(OH)_2$. Гідроксид заліза(II) $Fe(OH)_2$ можна також добути за реакціями обміну солей заліза(III) з основами:

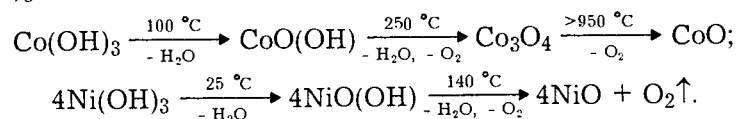




Формули $\text{Me}(\text{OH})_3$ — умовні, оскільки ці сполуки мають змінний склад $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. У разі слабого нагрівання (100–150 °C) гідроксидів їх склад наближається до $\text{MeO}(\text{OH})$.

Гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ має буро-коричневе, $\text{Co}(\text{OH})_3$ — чорно-коричневе, а $\text{Ni}(\text{OH})_3$ — чорне забарвлення. Під час нагрівання $\text{Fe}(\text{OH})_3$ відщеплює воду і перетворюється на Fe_2O_3 , який є термічно стійким до температури 1400 °C, а за вищих температур розкладається.

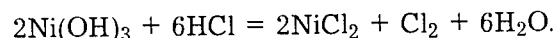
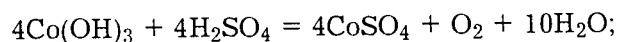
У разі нагрівання $\text{Co}(\text{OH})_3$ і $\text{Ni}(\text{OH})_3$ відповідні оксиди Co_2O_3 і Ni_2O_3 не утворюються; продуктом розкладу $\text{Co}(\text{OH})_3$ є Co_3O_4 , а $\text{Ni}(\text{OH})_3$ — NiO :



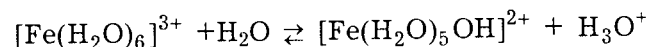
Гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ має переважно основні властивості. Реагує із сильними кислотами, але практично не взаємодіє з розбавленими розчинами лугів. Під дією їх концентрованих розчинів частково розчиняється з утворенням у розчині гідросокомплексу:



На відміну від $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гідроксиди кобальту(III) і нікелю(III) з лугами практично не реагують, а під дією кислот кобальт(III) і нікель(III) відновлюються:



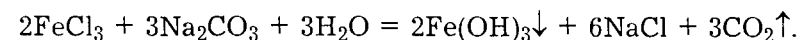
Солі заліза(III), що містять залишки сильних кислот, зазвичай добре розчиняються у воді з утворенням майже безбарвних катіонів $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Внаслідок гідролізу



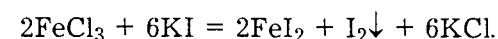
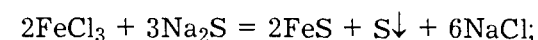
у розчині утворюються гідросоаквакомплекси; забарвлення цих комплексів у міру зростання числа груп OH^- у внутрішній сфері й утворення багатоядерних комплексів з місточковими групами OH^- (див. с. 588) змінюється до жовтого і жовто-коричневого. Кінцевим продуктом гідролізу є $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який утворюється під час розбавлення розчинів і нагрівання.

З водних розчинів солі заліза(III) виділяються у вигляді кристалогідратів, наприклад $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

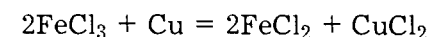
Деякі солі, наприклад $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, одержати неможливо внаслідок перебігу процесів гідролізу. Під дією на солі заліза(III) розчинних карбонатів утворюється осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В інших випадках залізо(III) окиснює аніон солі, наприклад:

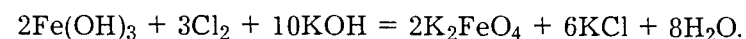


У таких реакціях залізо(III) виступає як м'який окисник (як уже зазначалося, стану рівноваги $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ відповідає значення стандартного електродного потенціалу $E^0 = 0,77\text{ В}$). Наприклад, реакцію

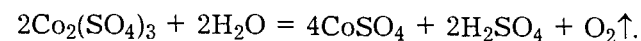


використовують для селективного розчинення міді під час виготовлення плат друкованого монтажу для радіотехнічних виробів.

У сильнолужному середовищі під дією сильних окисників сполуки заліза(III) виступають відновниками, перетворюючись на сполуки заліза(VI):



Некомплексні сполуки кобальту(III) дуже нестійкі, число їх обмежене. Фторид кобальту(III) коричневого кольору одержують під дією фтору на кобальт або CoCl_2 за температури 300–400 °C. Блакитний сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ можна добути анодним окисненням сульфату кобальту(II) CoSO_4 у середовищі, що містить 4 моль/л H_2SO_4 . Для добування сульфату кобальту(III) можна також використати такі окисники, як фтор або озон. До складу $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ входить аквакомплекс $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Із сульфатами лужних металів сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ утворює галуни $\text{Me}^1\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (де Me^1 — K, Rb, Cs). Усі солі кобальту(III) у водних розчинах поступово розкладаються, кобальт відновлюється до ступеня окиснення +2, окиснюючи при цьому кисень (-2):

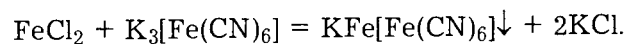


Для заліза(III) й особливо кобальту(III) характерним є утворення комплексних сполук.

«Прості» солі заліза(III) і кобальту(III) у водних розчинах або у вигляді кристалогідратів є аквакомплексами $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. У комплексних сполуках залізо(III) має координаційне число 6, рідше 4. Комплекси заліза(III) часто добувають за реакціями заміщення координованої води в $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ на ацидоліганди. Так, під дією іонів Cl^- на $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ послідовно утворюються іони $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ і т. д. Аналогічні комплексні іони утворюються внаслідок дії на аквакомплекси заліза(III) іонів F^- або NCS^- . Аквахлорокомплекси мають жовто-коричнє забарвлення, аквафторокомплекси безбарвні, а сполуки, що містять NCS^- , мають інтенсивне червоне забарвлення. Реакцію утворення тіоціанатних комплексів використовують для виявлення іонів Fe^{3+} у розчинах. Ця реакція дуже чутлива, дає змогу виявити навіть невеликі кількості заліза. Найстійкішими в розчинах з наведених вище сполук є фторидні комплекси. Цікаво, що під час кристалізації з розчинів, що містять надлишок аніонів, виділяються тетраедричні хлорокомплекси $\text{Me}^1[\text{FeCl}_4]$ та октаедричні фторо- і тіоціанатні комплекси $\text{Me}_3^1[\text{FeF}_6]$, $\text{Me}_3^1[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$ (де Me^1 — катіон лужного металу або амонію).

Реакція солей заліза(III) з іонами CN^- ускладнюється перебігом побічних процесів окиснення-відновлення, тому ціанідний комплекс заліза(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який ще називають *червоною кров'яною сіллю*, добувають окисненням $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хлором. Іон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ дуже стійкий у розчині, константа стійкості становить близько 10^{44} .

Реакцією обміну $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з концентрованою соляною кислотою можна добути комплексну *гексаціанофератну(III) кислоту* $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Це — сильна кислота, у розчинах вона практично повністю дисоціює на іони. В реакціях $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ із солями багатовалентних металів утворюються осади, в яких іони калію в зовнішній сфері повністю або частково заміщені на іони цих металів. Найбільше значення має реакція обміну із солями заліза (II), наприклад:



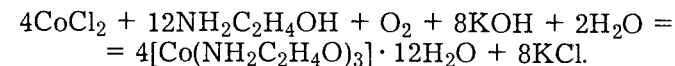
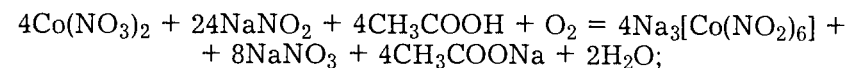
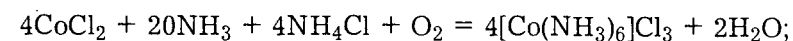
Осад, що утворюється, має інтенсивне синє забарвлення, його називають *турнбулевою синню*. Цю реакцію використовують в аналітичній хімії для виявлення у розчинах іонів Fe^{2+} .

Будова ціанокомплексів — турнбулевої сині і берлінської лазурі — ідентичні. В обох випадках інтенсивно синє забарвлення зумовлене наявністю іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , сполучених через ціанідний місточок. Гексаціаноферат(III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ застосовують також як швидкодіючий окисник.

Синтезовано також комплекси заліза (III), що містять у внутрішній сфері п'ять іонів CN^- і кисневмісний аніон (NO_2^- , SO_3^{2-}) або нейтральну молекулу (NO , CO , H_2O) та ін. Прикладом може бути *нітрозопентаціаноферат(III) натрію* $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, який застосовують у хімічному аналізі для виявлення іонів S^{2-} та SO_3^{2-} . $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, який ще називають *нітропруцидом натрію*, — це рубіново-червоні кристали, легкокорозивні у воді та спирті.

Комплексні сполуки заліза(III) з аміаком утворюються під дією газоподібного аміаку на безводні солі. Водною вони практично повністю розкладаються з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Комплекси кобальту(III) найчастіше добувають окисненням комплексних сполук кобальту(II) у розчинах. Справді, у разі заміщення координованої води на ліганди, що займають вище положення у спектрохімічному ряду, відновні властивості кобальту(II) значно посилюються, і під дією кисню, пероксиду водню та інших окисників утворюються комплексні сполуки кобальту(III). Як приклад можна навести сумарні реакції, що використовуються для синтезу деяких таких комплексів:



Внаслідок перебігу цих реакцій утворюються кристалічні сполуки, що мають різне забарвлення: коричнево-червоний аміачний комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, жовтий нітрокомплекс $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, сільно-фіолетовий аміноетилат $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

У комплексних сполуках кобальт(III) має координаційне число 6, вони мають октаедричну будову. Лігандами можуть бути сполуки, до складу яких входять атоми азоту чи кисню з неподіленою електронною парою (наприклад, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$, H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-}), галогенід-іони, ціанід-іон, тіосульфат-іон та ін.

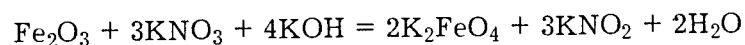
Майже всі комплекси кобальту(III), у тім числі $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, діаманітні; винятком є деякі фторидні сполуки, наприклад іон $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Ці комплекси здебільшого досить стійкі, що зумовлено високою енергією стабілізації кристалічним полем: усі d-електрони атомів Co(III) ($3d^6$) розміщуються на енергетично вигідних d_{π} -орбіталах, причому параметр розщеплення Δ набагато більший, ніж у Fe(II), атоми якого мають таке саме число електронів на d-підрівні (оскільки збільшення заряду центрального атома веде до зростання Δ).

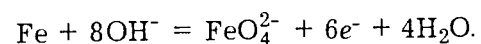
Обмін лігандів у комплексах кобальту(III) на іони або молекули, які перебувають у зовнішній сфері, відбувається повільно; це дає змогу послідовно заміщувати певні ліганди, не руйнуючи зв'язки з іншими. В результаті можна одержати низки сполук, що відрізняються природою одного з лігандів, а також синтезувати і розділити ізомерні форми, які тільки повільно переходять одна в одну. Так, у *цис*- або *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ один з лігандів (Cl^-) можна досить легко замістити на різні молекули чи іони (L). В результаті утворюються низки сполук *цис*- або *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{LCl}]^{n+}$.

Великий експериментальний матеріал, одержаний під час вивчення комплексних сполук кобальту(III), сприяв становленню і розвитку координаційної теорії, розвитку теорій хімічного зв'язку в комплексних сполуках.

Сполуки заліза(VI). Цей ступінь окиснення залізо має у фератах, що містять аніон FeO_4^{2-} . Крім наведеної вище реакції окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_3$ хлором або бромом у сильно лужному середовищі можна використати сплавлення Fe_2O_3 з окисником і лугом:

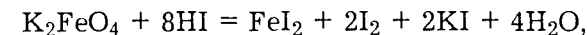


або електроліз концентрованого розчину лугу із залізним анодом:



Ферати — кристалічні речовини, мають темно-фіолетове забарвлення. За зовнішнім виглядом K_2FeO_4 нагадує перманганат калію. Ці сполуки досить нестійкі, зберігати можна лише сухі чисті препарати. Ферати легко розчиняються у воді, надаючи розчиняма фіолетового забарвлення. Нестійкість фератів зумовлена сильними окиснювальними властивостями заліза(VI), яке

здатне окиснити навіть кисень (-2). Цей процес прискорюється в кислому середовищі:



тому неможливо добути кислоту H_2FeO_4 , яка відповідає фератам, та її ангідрид FeO_3 .

У водному розчині ферати повільно розкладаються:



Застосування

Сплави заліза — чавун і сталь виплавляють у світі мільйонами тонн. Найбільше чавуну і сталі застосовують у машинобудуванні як конструкційні матеріали. Їх також використовують для виготовлення сантехнічного обладнання, газо- і нафтопроводів та в інших галузях.

Нікель використовують здебільшого як легуючу добавку до сталі. Нержавіючі сталі разом із хромом містять близько 10 % нікелю. Кобальт також є компонентом спеціальних сортів сталей.

Сплав кобальту з вольфрамом, який одержують методами порошкової металургії, належить до надтвердих сплавів (*побідит*). Цей сплав зберігає свою міцність навіть за температур до 1000 °С.

Сплав нікелю з хромом (*ніхром*) використовують для виготовлення електронагрівальних приладів.

Нанесенням шару металічного нікелю на сталь (нікелюванням сталі) її захищають від корозії.

Залізо, кобальт, нікель та їхні сполуки широко застосовують як каталізатори. Зокрема, губчасте залізо з добавками є ефективним каталізатором синтезу аміаку.

Високодисперсний нікель — це ефективний каталізатор гідрування.

Сполуки заліза і кобальту, нанесені на високодисперсні алюмосилікатні (або інші) носії, є каталізаторами перетворення CO і H_2 на ненасичені вуглеводні.

Оксид Fe_2O_3 та його похідні (ферити) використовують як магнітні матеріали, в тім числі для виготовлення магнітофонних стрічок, а також як пігменти для виготовлення олійних фарб. Оксид заліза Fe_3O_4 застосовують для виготовлення анодів для деяких електрохімічних виробництв.

Сімейство платинових металів

Поширення в природі

Платинові метали в природі майже завжди трапляються разом. Це — рідкісні елементи. Їх сумарна молярна частка в земній корі не перевищує $1 \cdot 10^{-6} \%$. Найпоширенішими є рутеній ($9 \cdot 10^{-7} \%$) та осмії ($5 \cdot 10^{-7} \%$), далі за поширеністю йдуть родій і паладій (по $2 \cdot 10^{-7} \%$), платина ($5 \cdot 10^{-8} \%$), іридій ($9 \cdot 10^{-9} \%$).

Вміст платинових металів у рудах, що мають промислове значення для їх добування, змінюється від 2–5 г/т до кількох кілограмів на тону. Найчастіше ці метали в рудах містяться у вільному стані, тобто у вигляді твердого металічного розчину. Так звана *самородна платина* разом з платиною містить інші платинові метали, а також золото, срібло, залізо, кобальт, нікель, олово, свинець, бісмут та ін.

Крім того, платинові метали містяться у самородному стані або у вигляді сполук із сіркою, арсеном або стибієм у поліметалічних рудах разом із міддю або нікелем. Залишки, що утворюються внаслідок електролітичного очищення цих елементів (*анодний шлам*), теж використовують для добування платинових металів.

Історична довідка

Самородна платина була відома з давніх часів. У XVI ст. іспанські колонізатори виявили самородну платину в Південній Америці. Цей важкий сріблястий тугоплавкий метал іспанці називали *платиною* (в перекладі з іспанської plata — срібло). Тривалий час платину вважали білим золотом.

Хімічні дослідження самородної платини розпочалися після того, як її зразки доставив до Англії іспанський математик А. де Ульоа (1716—1795). Вперше як хімічний елемент платина була описана в 1750 р. У. Уотсоном (1703—1762).

У 1803 р. англійський вчений У. Х. Волластон (1766—1828) виявив у самородній платині паладій та родій, а в 1804 р. інший англійський хімік С. Теннант (1761—1815) також у самородній платині знайшов ще два елементи — осмії та іридій.

Останнім був відкритий рутеній. У 1844 р. це зробив російський вчений К. К. Клаус (1796—1864) під час вивчення залишків, що утворилися після переробки уральської самородної платини.

Прості речовини

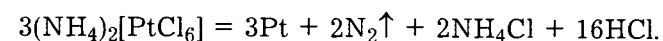
Добування. Виділення платинових металів і добування їх у чистому вигляді — дуже складне завдання внаслідок подібності

хімічних властивостей та необхідності відокремлення їх від великої кількості інших домішок.

Методи переробки концентратів платинових руд залежать від їхнього хімічного складу. Всі вони починаються з обробки самородної платини або концентрату руди царською горілкою. У розчин переходять платина, паладій, частково родій та іридій, утворюючи розчинні хлорокомплекси $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$. Розчин також містить хлориди деяких інших металів (FeCl_3 , CuCl_2 та ін.). Нерозчинний залишок складається зі сплаву осмію та іридію (*осміридію*), хромистого залізняку, кварцу та інших мінералів.

Із розчину додаванням хлориду амонію осаджують малорозчинну сполуку платини $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, попередньо відновивши (наприклад, цукром) іридій(IV) до ступеня окиснення +3. Це зумовлено тим, що $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$, на відміну від $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, добре розчинний і не співосаджується з хлорокомплексом платини.

Під час нагрівання $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ утворюється губчаста платина:

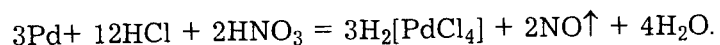


Губчасту платину пресують, а потім сплавляють у киснево-водневому полум'ї або в електричній печі.

Із фільтрату, що залишається після осадження $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, та з осміридію низкою складних процесів добувають інші платинові метали. Зокрема, осміридій для утворення розчинних сполук цих металів сплавляють з Na_2O_2 чи BaO_2 або нагрівають суміш концентратів платинових металів з NaCl і NaOH у середовищі Cl_2 . У результаті після переробки і розділення платинових металів (*афінажу*) одержують їхні малорозчинні комплексні сполуки. Далі нагріванням цих сполук у середовищі водню добувають губчасті платинові метали, які сплавляють у високочастотних електричних печах.

Принципову схему розділення платинових металів подано в табл. 7.12.

Паладій окиснюється царською горілкою лише до ступеня окиснення +2:



На компактні родій, іридій, осмії та рутеній царська горілка не діє, але у високодисперсному стані ці метали під дією царської горілки частково переходять у хлоридні комплекси $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$.

Найменш стійкими проти дії кисню є рутеній та осмії. Високодисперсний осмії за звичайних умов окиснюється на повітрі з утворенням леткого OsO_4 , рутеній з киснем реагує під час нагрівання з утворенням твердого RuO_2 . Цікаво, що під дією кисню родій, іридій та паладій за температури 500–600 °C окиснюються до оксидів Rh_2O_3 , IrO_2 , PdO (швидше, якщо метали перебувають у порошкоподібному стані), але за вищої температури ці оксиди стають термодинамічно нестійкими, і метали перестають реагувати з киснем.

Під час нагрівання всі платинові метали реагують з хлором, сіркою, фосфором, силіцієм та іншими неметалами.

Усі платинові метали перетворюються на кисневмісні сполуки під час сплавляння з лугами за наявності кисню.

Вони здатні у великих кількостях вбирати водень. Найбільше водню розчиняється в твердому паладії: вже за слабкого нагрівання близько 700 об'ємів H_2 розчиняється в 1 об'ємі паладію. У разі підвищеного тиску склад твердого розчину наближається до PdH .

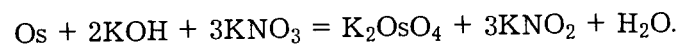
За температур понад 400 °C розчинність водню в паладії помітно зменшується. Розчинність водню в платині та інших металах цієї родини значно менша.

Платинові метали активно вбирають також інші гази: кисень, азот, вуглеводні та ін. З цим пов'язана їх висока каталітична активність для багатьох газофазних реакцій.

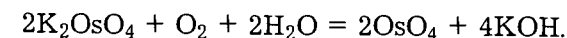
Сполуки

За значеннями ступенів окиснення і характером сполук, що утворюються, платинові метали можна розділити на три пари подібних елементів, які розміщені один під одним у періодичній системі: Ru і Os, Rh і Ir, Pd і Pt.

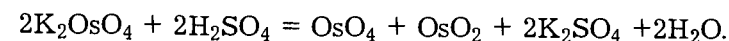
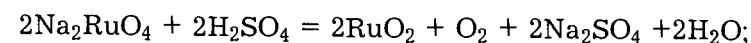
Рутеній та осмії. Рутеній та осмії під час сплавляння з лугами за наявності окисників (KNO_3 та ін.) утворюють *рутенати(VI)* або *осмати(VI)*, наприклад:



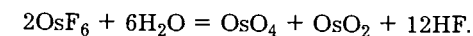
У цій реакції утворюються фіолетово-червоний $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або чорно-зелений $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обидві ці солі за звичайних умов нестійкі, але за характером перетворень вони істотно різняться. Рутенати мають переважно окиснювальні властивості, рутеній досить легко відновлюється до ступеня окиснення +4. Навпаки, осмії(VI) є відновником, під дією кисню, азотної кислоти та інших окисників перетворюється на OsO_4 :



Кислоти складу H_2MeO_4 (де Me — Ru, Os) у вільному стані не існують, у разі підкислення розчинів відповідних солей ступені окиснення рутенію та осмію змінюються:



Із бінарних сполук Ru(VI) та Os(VI) одержано тільки фториди. Гексафторид осмію OsF_6 утворюється внаслідок взаємодії металічного осмію зі фтором і є найстійкішим серед гексафторидів платинових металів. Це - жовто-зелена летка речовина ($t_{\text{пл}} = 33$ °C, $t_{\text{кип}} = 47$ °C), що швидко розкладається водою:

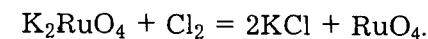


Гексафторид рутенію RuF_6 — тверда речовина темно-коричневого кольору ($t_{\text{пл}} = 54$ °C), що досить легко розкладається на RuF_5 і F_2 .

Синтезовано також оксогалогенідні комплекси рутенію(VI) та осмію(VI), наприклад $\text{Cs}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$, $\text{Me}_2^1[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ та ін.

Оксид осмію(VIII) OsO_4 є найстійкішою сполукою осмію. Він утворюється під час окиснення металічного осмію або його сполук киснем.

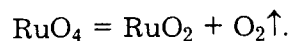
Навпаки, для добування RuO_4 необхідно подіяти на рутенати(VI) сильними окисниками, наприклад хлором:



Проміжною сполукою в цій реакції є рутенат(VII) калію KRuO_4 .

Оксиди рутенію(VIII) та осмію(VIII) — легкі тверді кристалічні речовини. Кристали RuO_4 мають оранжево-жовте забарвлення ($t_{\text{пл}} = 25$ °C, $t_{\text{кип}} = 100$ °C), кристали OsO_4 — безбарвні ($t_{\text{пл}} = 40$ °C, $t_{\text{кип}} = 101$ °C). Пара цих оксидів має різкий запах (подібний до озону), дуже отруйна і небезпечна для слизових оболонок. За звичайних умов та відсутності відновників оксид OsO_4 — стійка сполука, не розкладається навіть за тем-

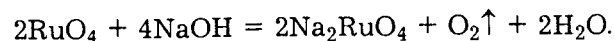
ператури кипіння. Оксид RuO_4 можна зберігати тільки за відсутності вологи і світла, оскільки під час нагрівання чи контакту з відновниками він вибухає. Внаслідок реакції розкладу утворюється RuO_2 :



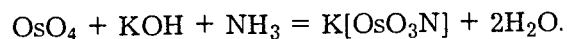
Обидва оксиди розчинні у воді, але краще розчиняються в деяких неполярних розчинниках, наприклад CCl_4 . Внаслідок розчинення у воді OsO_4 частково утворює комплексну кислоту $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Ця кислота дуже слабка ($K_1 \approx 10^{-12}$), тому розчин має практично нейтральну реакцію, однак під дією лугів утворюються відповідні солі:



Із розчину можна виділити червоні кристали цієї солі. На відміну від OsO_4 , рутеній(VIII) під дією лугів відновлюється:



Внаслідок взаємодії зі фторидами лужних металів RuO_4 і OsO_4 утворюють оксофторидні комплекси, наприклад $\text{K}_2[\text{RuO}_4\text{F}_2]$ і $\text{K}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$. За одночасної дії на OsO_4 аміаку і луку утворюється незвичайна комплексна сполука, одним з лігандів якої є атом азоту (-3):



Цю сполуку можна виділити з розчинів у вигляді жовтих кристалів.

У кислому середовищі окиснювальні властивості оксидів RuO_4 і OsO_4 посилюються. Так, оксид RuO_4 легко окиснює іон Cl^- , під дією соляної кислоти переходить у RuCl_3 , при цьому проміжними продуктами відновлення є RuO_2Cl_2 і RuCl_4 . Розбавлений розчин соляної кислоти на OsO_4 не діє, а концентрована кислота відновлює його до OsCl_4 .

Отже, для рутенію та осмію крім характерних ступенів окиснення +6 і +8 можуть реалізуватися також нижчі ступені окиснення: від +1 до +5. Розглянемо найважливіші сполуки цих елементів з низькими ступенями окиснення.

Оксид рутенію(IV) RuO_2 утворюється з простих речовин, а також під дією кисню на RuCl_3 . Він стійкий на повітрі, але відновлюється воднем до металічного рутенію під час слабого нагрівання, не взаємодіє з розбавленими розчинами кислот. Аналогічний оксид осмію OsO_2 утворюється в разі відновлення OsO_4 воднем. Цей оксид не розчиня-

ється у воді, на повітрі повільно окиснюється до OsO_4 (у середовищі кисню займається). Існують також гідратовані форми цих оксидів. Так, під час відновлення RuO_4 і OsO_4 воднем у водному розчині утворюються $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

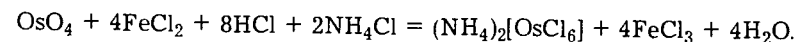
Звичайним продуктом взаємодії рутенію з фтором є пентафторид рутенію RuF_5 , відновленням якого (наприклад, йодом) можна одержати тетрафторид RuF_4 і трифторид рутенію RuF_3 . Під час відновлення гексафториду осмію OsF_6 (який є продуктом взаємодії Os і F_2) утворюються гептафторид OsF_5 і тетрафторид осмію OsF_4 . Фторид осмію(III) не одержано. Особливістю RuF_5 і OsF_5 є їх полімерна будова $[(\text{RuF}_5)_4]$ і $[(\text{OsF}_5)_4]$, аналогічна будові NbF_5 і TaF_5 (див. с. 568). У разі нагрівання тетрамеру $(\text{OsF}_5)_4$ його агрегатний стан та забарвлення змінюються в такій послідовності: зелена рідина — блакитна рідина — безбарвний газ, що пояснюють його деполімеризацією.

Під дією хлору на металічний рутеній за температури 300°C утворюється сполука $\beta\text{-RuCl}_3$ у вигляді темно-коричневого порошку. Вона розчиняється у спирті, ацетоні і воді (до останньої необхідно додати кислоту, щоб запобігти гідролізу). Під час нагрівання $\beta\text{-RuCl}_3$ у середовищі Cl_2 до температури $450\text{--}700^\circ\text{C}$ він перетворюється на α -модифікацію, не розчинну у воді і спиртах блискучу сполуку блакитного кольору. Відомі також бромід рутенію(III) RuBr_3 та йодид рутенію(III) RuI_3 .

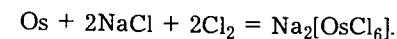
Під дією хлору на осмії утворюється суміш хлоридів OsCl_3 і OsCl_4 . За температури понад 650°C під дією надлишку хлору можна одержати OsCl_4 , а за температури $400\text{--}450^\circ\text{C}$ та нестачі Cl_2 утворюється переважно OsCl_3 . У разі нагрівання до температури 550°C трихлорид OsCl_3 диспропорціює на OsCl_4 і нелеткий OsCl_2 .

Синтезовано також броміди осмію OsBr_3 , OsBr_4 , а також йодид OsI_2 . Під час розчинення галогенідів рутенію та осмію у воді утворюється складна суміш аквагалогенокомплексів, які частково перетворюються на гідроксогалогенокомплекси. Крім того, можливі процеси окиснення або відновлення центрального атома. Так, у разі розчинення RuCl_3 у воді, яка містить також розчин соляної кислоти (близько 0,3 моль/л), утворюються комплексні сполуки $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ та ін. Ці комплекси окиснюються на повітрі з утворенням сполук рутенію(IV).

До найважливіших галогенокомплексів рутенію та осмію належать сполуки $\text{Me}_2^1[\text{RuCl}_6]$ та $\text{Me}_2^1[\text{OsCl}_6]$ (Me^1 — Na, K, NH_4). Для їх добування зазвичай виходять з RuO_4 або OsO_4 . Так, під час розчинення RuO_4 у розбавленому розчині соляної кислоти та додавання NH_4Cl чи KCl утворюються яскраво-червоні кристали відповідно $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$ чи $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$. У водних розчинах цих комплексів ліганди Cl^- поступово заміщуються на молекули H_2O . Для добування аналогічних комплексів осмію до OsO_4 крім соляної кислоти додають відновники N_2H_4 , FeCl_2 та ін.:



Зручним способом добування хлорокомплексів осмію є хлорування суміші осмію та хлориду лужного металу:



Комплекси $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ і $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ — червоні кристали. Цікаво, що внаслідок розчинення у воді червоного $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ утворюється світло-зелений розчин.

Для рутенію та осмію крім галогенокомплексів відомі різні комплекси з іншими лігандами. У цих сполуках ступені окиснення рутенію та осмію зазвичай дорівнюють +2, +3, іноді +4.

Так, у разі відновлення цинковим пилом будь-якої сполуки рутенію в розчині, що містить NH_4OH і NH_4Cl , утворюється оранжевий кристалічний комплекс рутенію(II) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Синтезовано також різноманітні комплекси рутенію(II) з лігандами NH_3 і SO_3^{2-} (або SO_2), наприклад $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$.

Окисненням $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ можна добути відповідний безбарвний комплекс рутенію(III) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Відомі також численні комплексні сполуки рутенію та осмію з органічними амінами, похідними фосфіну та арсіну, карбонільні й нітрозильні (ліганд NO) сполуки.

Родій та іридій. Для родію найхарактернішими є сполуки, в яких він має ступінь окиснення +3, для іридію — +3 і +4.

Під дією на металічний родій чи іридій окисників (кисень, галогени, сірка) найчастіше утворюються нерозчинні у воді сполуки, що не реагують з розчинами кислот і лугів.

Так, під дією кисню за температури 750–800 °С на порошок родію утворюється оксид родію(III) Rh_2O_3 , який є твердою речовиною сіро-чорного кольору. Цей оксид розкладається на прості речовини за температур понад 1100 °С. Його можна також добути дією кисню на безводний RhCl_3 .

Іридій при взаємодії з киснем утворює оксид іридію(IV) IrO_2 . Цю сполуку можна також добути під час нагрівання IrCl_3 у середовищі кисню за температури 600 °С. Оксид IrO_2 — чорний порошок, який за температур понад 1100 °С розкладається на прості речовини.

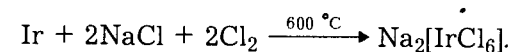
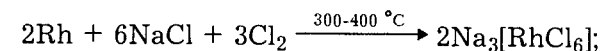
Якщо порошки родію чи іридію нагрівати в середовищі хлору за температури 400–800 °С, то в обох випадках утворюються відповідні хлориди елементів(III): RhCl_3 і IrCl_3 . Хлорид RhCl_3 — червоний, а IrCl_3 — зелений порошок. Хлорид RhCl_3 сублимує за температури 900 °С, а за температури 970 °С розкладається на прості речовини. Хлорид IrCl_3 стійкий при нагріванні до температури 760 °С.

Відомі також сполуки складу RhBr_3 , RhI_3 , IrBr_3 , IrI_3 .

На відміну від інших галогенів, фтор із цими металами залежно від умов утворює низку сполук. Ступінь окиснення металів у цих сполуках змінюється від +3 до +6. Відомі червоний RhF_3 , блакитний RhF_4 , червоний RhF_5 , жовтий RhF_6 ; чорний IrF_3 , жовтий IrF_5 , жовтий IrF_6 . Гексафториди цих металів дуже нестійкі. Продуктами фторування за температури 350–400 °С для родію та іридію є пентафториди

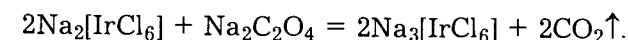
RhF_5 і IrF_5 . Ці сполуки, як і аналогічні сполуки рутенію та осмію (а також деяких інших d-елементів), є тетрамерами.

Щоб добути розчинні сполуки родію та іридію, ці метали спочатку переводять у хлорокомплекси. Для цього суміші порошків металів з NaCl нагрівають у середовищі хлору:

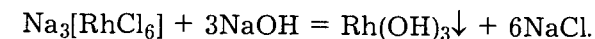


Внаслідок перекристалізації $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ утворюються червоні кристали кристалогідрату $2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, з якого добувають інші комплексні сполуки, гідроксид та розчинні солі родію(III).

З гексахлороіридату $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ добувають інші сполуки іридію(IV). Наприклад, під час відновлення $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ оксалатом натрію утворюється хлорокомплекс іридію(III):



Під дією лугів на хлорокомплекси родію(III) або іридію(III) утворюються відповідні гідроксиди:



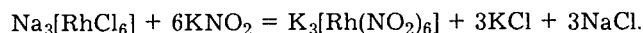
Склад гідроксиду родію(III) наближається до $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а гідроксид іридію $\text{Ir}(\text{OH})_3$ містить змінну кількість зв'язаної води ($\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Гідроксид родію $\text{Rh}(\text{OH})_3$ реагує із сильними кислотами з утворенням розчинних солей: червоного хлориду $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, коричневого нітрату $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, жовтого сульфату $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Цікаво, що під час випаровування розчину $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, до якого добавлено невелику кількість сірчаної кислоти, утворюється речовина червоного кольору $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Жовтий сульфат родію легко вступає в реакції обміну з KOH та BaCl_2 з утворенням осадів відповідно $\text{Rh}(\text{OH})_3$ і BaSO_4 . Червона форма вступає в аналогічні реакції дуже повільно, причому повного осадження продуктів не відбувається. Найбільш ймовірно, що жовта форма сульфату містить аквакомплекс, а червона — сульфатоаквакомплекс.

На відміну від родію(III) для іридію(III) утворення розчинних солей є нехарактерним. Гідроксид іридію $\text{Ir}(\text{OH})_3$ розчиняється тільки в концентрованих кислотах. Внаслідок перебігу цих реакцій утворюються аніонні комплекси. Аналогічні властивості має і гідроксид іридію(IV), який можна добути, виходячи з $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ або $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$.

Родій(III) та іридій(III), (IV) утворюють різноманітні комплексні сполуки. Найчастіше ці сполуки нелабільні, тобто ліганди повільно обмінюються з частинками (іонами, молекулами), що містяться в розчинах. Велике значення мають хлорокомплекси, способи добування і властивості яких описано вище.

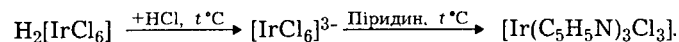
Для добування комплексних сполук родію(III) найзручніше виходить з розчинного хлориду $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Під час кип'ятіння його розчину, до якого додано хлорну кислоту, утворюється аквакомплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; у разі додавання соляної кислоти — $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, аміаку — $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Внаслідок додавання концентрованого розчину аміаку $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ перетворюється на $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Нітрокомплекс родію(III) добувають за реакцією заміщення хлору в хлорокомплексі:

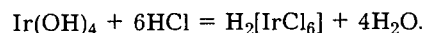


За властивостями комплексні сполуки родію(III) часто подібні до відповідних сполук кобальту(III).

Для добування комплексних сполук іридію(III) зазвичай виходять із хлорокомплексів іридію(IV), до яких додають відновник і ліганд, наприклад:



Для іридію(IV) найбільш характерні галогенокомплекси. Хлорокомплекси можна одержати хлоруванням суміші іридію і NaCl , а також розчиненням $\text{Ir}(\text{OH})_4$ у концентрованій соляній кислоті:



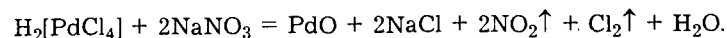
За аналогічною реакцією утворюється також бромкомплекс $[\text{IrBr}_6]^{2-}$.

Паладій і платина. Для паладію найбільш характерні сполуки, в яких цей елемент має ступінь окиснення +2, для платини — +2 і +4.

Паладій і платина досить стійкі проти дії кисню, але досить легко реагують з галогенами, розчиняються в царській горілці, тому багато сполук цих елементів одержують, виходячи з галогенідів або галогенокомплексів.

Відомо досить багато сполук паладію(II) і платини(II). Оксиди PdO та PtO утворюються внаслідок нагрівання високодисперсних металів у атмосфері кисню (у разі PtO — за тиску 0,8 МПа і температури 430 °C).

Високодисперсний PdO , що має сильну каталітичну активність, добувають за реакцією між $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ і NaNO_3 :



Реакція розпочинається у розчині, який потім випаровують, а залишок нагрівають до температури 580–600 °C.

Оксид PdO розчиняється у бромоводневій кислоті, а оксид PtO — в царській горілці; проти дії інших кислот ці оксиди стійкі. Вони легко відновлюються воднем до металів. Під час нагрівання обидва оксиди розкладаються на прості речовини (PdO за температури 800 °C, PtO — за температури 560 °C).

Відповідні цим оксидам гідроксиди утворюються в разі додавання лугів до розчинів солей паладію(II) або хлорокомплексу платини(II) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Гідроксид $\text{Pd}(\text{OH})_2$ має коричневий колір, добре розчиняється в сильних кислотах і лугах. З часом він частково втрачає воду, чорніє, стає менш активним. Під час нагрівання відбувається його подальша дегідратація. При цьому паладій частково відновлюється до металу.

Гідроксид платини(II) $\text{Pt}(\text{OH})_2$ має чорний колір, з розбавленими розчинами кислот майже не реагує, на повітрі легко окиснюється з утворенням сполук платини(IV).

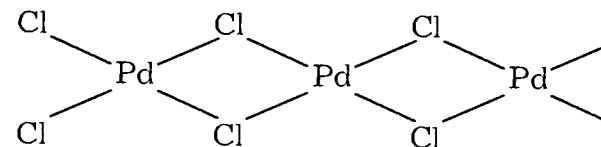
Для паладію(II) відомі розчинні солі, наприклад нітрат $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, сульфат PdSO_4 , хлорид PdCl_2 , бромід PdBr_2 , практично нерозчинні йодид PdI_2 , ціанід $\text{Pd}(\text{CN})_2$, сульфід PdS та ін.

Розчинні солі паладію(II) активно піддаються гідролізу, для запобігання якому під час їх розчинення до води треба додати відповідну кислоту.

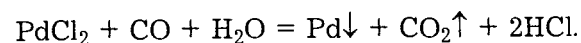
Нітрат паладію(II) — жовто-зелений порошок, його одержують розчиненням паладію в азотній кислоті. Кристалогідрат $\text{PdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ можна добути, якщо до розчину $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ додати концентровану сірчану кислоту. Під час взаємодії паладію з концентрованою сірчаною кислотою утворюється безводна сіль PdSO_4 .

Хлорид паладію(II) PdCl_2 добувають дією хлору на високодисперсний паладій за температури 500–600 °C або термічним розкладом $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, що утворюється під дією на губчастий паладій концентрованої соляної кислоти і хлору.

Хлорид паладію(II) PdCl_2 — коричневі кристали, які сублимують за температури 600 °C, за вищої температури він розкладається на прості речовини. Його структура характеризується наявністю ланцюгів, у яких атом паладію координує чотири атоми хлору:



Розчин PdCl_2 (з деякими добавками) — реагент, який використовують для виявлення наявності в повітрі оксиду вуглецю(II). Папір, змочений цим розчином, за наявності CO чорніє (виділяється дрібнодисперсний металічний паладій) внаслідок перебігу реакції



У разі додавання іонів I^- , CN^- або H_2S до розчинів, що містять іони Pd^{2+} , утворюються осадки нерозчинних солей: відповідно чорного PdI_2 , жовтувато-білого $\text{Pd}(\text{CN})_2$, чорно-коричневого PdS .

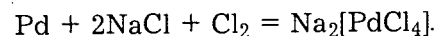
Солей платини(II) відомо менше порівняно з солями паладію(II). Майже всі вони нерозчинні у воді й кислотах.

Для паладію(II) і платини(II) відомі різноманітні комплексні сполуки. Найчастіше ці сполуки мають квадратно-площинну конфігурацію з атомом комплексоутворювача у центрі, що відповідає dsp^2 -гібридизації його орбіталей.

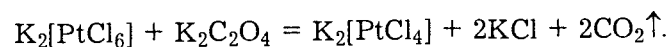
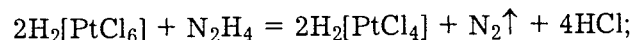
Ці комплекси нелабільні, тобто повільно обмінюють ліганди на інші частинки, що містяться у зовнішній сфері. Це дає змогу синтезувати велику кількість різнолігандних комплексів, синтезувати і розділити ізомери, вивчити вплив природи лігандів на реакційну здатність комплексів. Одержані під час вивчення комплексів платини(II) (як і кобальту(III)) результати покладено в основу створеної швейцарським хіміком А. Вернером (1866–1919) координаційної теорії комплексних сполук.

Для синтезу цих сполук часто як вихідні речовини використовують хлорокомплекси $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ і $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Кислота $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ утворюється в розчині під дією на губчастий паладій концентрованої соляної кислоти та хлору. Реакціями обміну цієї сполуки з хлоридами лужних металів або хлоридом амонію добувають кристалічні солі $\text{Me}^1[\text{PdCl}_4]$ (де Me^1 — K , Na , NH_4). Комплекс складу $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ має жовтий, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ — коричневий, $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_4]$ — жовто-зелений колір. Наприклад, тетрахлопаладат натрію $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ можна добути за реакцією

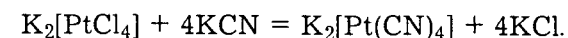
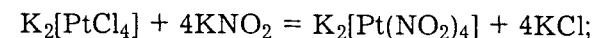


Хлорокомплекси платини(II) найчастіше добувають відновленням хлорокомплексів платини(IV) гідразинном або солями щавлевої кислоти:



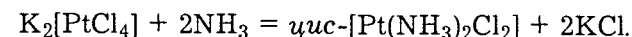
Кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ існує тільки в розчині, який має червоно-коричневе забарвлення. Таке саме забарвлення мають солі цієї кислоти, наприклад $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$

Під дією лігандів сильного поля (CN^- , NO_2^-) на хлорокомплекси відбуваються швидкі реакції заміщення:

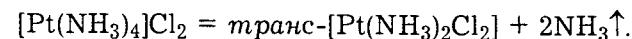


Комплекси $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ і $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — кристалічні речовини. Нітрокомплекс — безбарвний, забарвлення ціанокомплексу змінюється від блакитного до жовтого залежно від кута падіння світла. Аналогічний ціанокомплекс паладію, який можна добути дією KCN на PdCl_2 , — безбарвний. Ціанокомплекси $\text{Pd}(\text{II})$ і $\text{Pt}(\text{II})$ ізоморфні.

Під дією аміаку на $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ відбувається внутрішньосферне заміщення іонів Cl^- на молекули NH_3 . Катіони $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, які утворюються внаслідок заміщення, сполучаються з аніонами $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, що не прореагували. У результаті осаджується малорозчинна рожева сполука $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$. Під дією надлишку аміаку цей осад розчиняється з утворенням $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Аналогічні процеси відбуваються під дією аміаку на хлорокомплекси платини(II). Якщо в разі взаємодії $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ з NH_3 їх молярне співвідношення становить 1 : 2, то за наявності NH_4Cl аміак заміщує тільки два іони Cl^- , при цьому утворюється незаряджений комплекс *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:



Внаслідок нагрівання $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ до температури 250 °C іони Cl^- , навпаки, заміщують у внутрішній сфері аміак, і утворюється *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$:

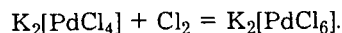


Процеси заміщення іонів Cl^- на молекули NH_3 і, навпаки, NH_3 на Cl^- відбуваються згідно з *правилом транс-впливу Черняєва*.

Обидва ізомери $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ — кристали світло-жовтого кольору, *цис*-сполука дещо темніша; *транс*-ізомер має значно меншу розчинність у воді.

Ступінь окиснення +4 для паладію мало характерний.

Із бінарних сполук відомий тільки фторид PdF_4 , що утворюється під дією F_2 на PdF_2 під тиском. Фторид PdF_4 швидко розкладається під дією води. Pd(IV) у комплексних сполуках $\text{Me}_2^1[\text{Pd}\Gamma_6]$ (де Γ — F, Cl, Br, Me^1 — одновалентні катіони) дещо стабільніший. Ці комплексні сполуки утворюються під дією галогенів на відповідні галогенокомплекси, наприклад:

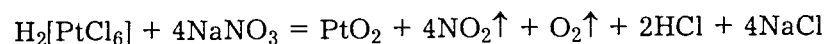


Комплекси $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ і $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ — це червоні кристали, мало розчинні у воді. Вже за слабого нагрівання вони відщеплюють Cl_2 і перетворюються на сполуки паладію(II). Аналогічні властивості має і гексабромопаладат калію $\text{K}_2[\text{PdBr}_6]$. Гексафторопаладат калію $\text{K}_2[\text{PdF}_6]$ швидко гідролізує у воді з утворенням осаду гідроксиду паладію.

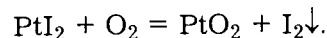
Набагато стійкіший ступінь окиснення +4 у платини. Відомо багато сполук платини(IV), особливо різноманітних і стійких комплексних сполук.

Вихідною речовиною для одержання багатьох сполук платини є *платинохлороводнева кислота* (або гексахлороплатинат(IV) водню) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яка є продуктом взаємодії платини з царською горілкою. За реакціями обміну цієї кислоти з хлоридами лужних металів або хлориду амонію добувають солі $\text{Me}_2^1[\text{PtCl}_6]$ (де Me^1 — K, Na, NH_4 та ін.).

Оксид платини(IV) PtO_2 можна добути взаємодією NaNO_3 з $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ за температури 350 °C:

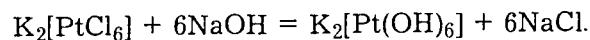


або нагріванням йодиду PtI_2 у середовищі кисню за підвищеного тиску і температури 400–500 °C:

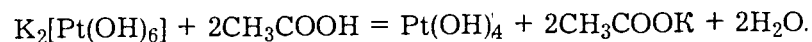


Оксид PtO_2 розкладається на прості речовини вже за температури понад 200 °C.

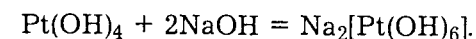
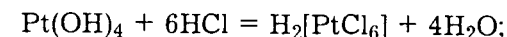
Виходячи із $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ або $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, можна також добути і гідроксид платини(IV). Для цього на хлорокомплекс платини(IV) діють концентрованим розчином NaOH , в результаті чого утворюється гідросокомплекс платини (IV):



У разі підкислення добутого гідросокомплексу $\text{K}_2[\text{Pt(OH)}_6]$ оцтовою кислотою він перетворюється на гідроксид платини(IV):



Гідроксид платини(IV) Pt(OH)_4 — жовтий порошок, не розчинний у воді. Має змінний склад ($\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), формула Pt(OH)_4 є умовною; із часом кількість зв'язаної води зменшується, що зумовлює зменшення хімічної активності цього гідроксиду. Він легко розчиняється в сильних кислотах та лугах. Внаслідок цих реакцій утворюються аніонні комплекси:



Оксид платини(IV) PtO_2 на відміну від Pt(OH)_4 з розчинами кислот і лугів не реагує.

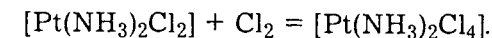
Хлорид платини(IV) можна одержати нагріванням платини у середовищі хлору за температури 250–300 °C або термічним розкладом $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ за температури 300 °C. Він легко розчиняється у воді та ацетоні, з води кристалізується у вигляді гідросохлорокомплексу $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$.

Бромід PtBr_4 і йодид PtI_4 синтезують із простих речовин. Ці сполуки мало розчинні у воді. Йодид PtI_4 утворюється у вигляді осаду в разі додавання NaI до розчину $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Під час нагрівання до температури 180 °C PtBr_4 і PtI_4 розкладаються з утворенням галогеніду платини(II) і відповідного галогену.

З бінарних сполук платини(IV) відомі також фторид PtF_4 , який легко розкладається водою, та нерозчинний сульфід PtS_2 , стійкий також проти дії кислот і лугів.

Платина(IV) утворює багато різноманітних комплексних сполук. Крім галогено- і гідросокомплексів відомі комплекси з аміаком, органічними амінами, карбоновими кислотами, органічними поліфункціональними лігандами. Зокрема синтезовано всі сполуки ряду, які можна розглядати як продукти поступового заміщення іонів Cl^- у комплексному аніоні $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на молекули NH_3 : $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ і т. д. до $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$. Для синтезу деяких таких сполук використовують реакції окиснення комплексів платини(II), наприклад:



Цікаво, що в цій реакції конфігурація вихідних комплексів зберігається: із *цис*- і *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ утворюються відповідні ізомери $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Комплекси платини(IV) кінетично ще більш інертні, ніж сполуки платини(II).

Застосування

Незважаючи на те що вартість платинових металів висока, їх широко застосовують у різних галузях науки і техніки.

Передусім платинові метали та їхні сплави використовують як ефективні каталізатори в багатьох органічних синтезах. Платиново-родієвий сплав — каталізатор окиснення аміаку в процесі добування азотної кислоти.

Платина та деякі її сплави часто є незамінними для виготовлення електродів для проведення електролізу в промислових і лабораторних установках, виготовлення гальванічних елементів для вимірювання електродних потенціалів.

Платино-платинородієву термопару використовують для вимірювання температур до ~ 1400 °С.

Багато лабораторних досліджень, хімічних аналізів проводять з використанням платинового посуду. Платина стійка проти дії майже всіх індивідуальних кислот, у тім числі плавикової, яка швидко руйнує скло.

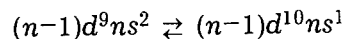
Платина легко впаюється в скло і не взаємодіє з розплавленим склом. Це дає змогу застосовувати платину в різних лабораторних установках.

Платинові метали використовують у приладобудуванні для виготовлення деяких термо- та корозійностійких деталей.

7.7. d-ЕЛЕМЕНТИ І ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів I групи

До d-елементів I групи належать мідь Cu, срібло Ag і золото Au, які є передостанніми d-елементами відповідно четвертого, п'ятого і шостого періодів. В атомах цих елементів на d-підрівні має міститися по дев'ять електронів. Оскільки цей підрівень є близьким до завершення, енергетично вигідним стає перехід одного ns-електрона на (n-1)d-підрівень:



Ці два стани атомів енергетично досить близькі, тому можливий ступінь окиснення елементів не тільки +1, а й +2 і +3, причому перші два з них відповідають кількості ns-електронів у цих станах, а ступінь окиснення +3 виникає, коли атоми віддають не тільки два s-електрони, а й один неспарений d-електрон. Найхарактернішими ступенями окиснення є: для міді +1 і +2, для срібла +1, для золота +1 і +3 (найстійкіші ступені окиснення виділено темним шрифтом).

Деякі характеристики елементів підгрупи міді наведено в табл. 7.14.

Таблиця 7.14. Характеристики елементів підгрупи міді

Показник	Cu	Ag	Au
Порядковий номер	29	47	79
Відносна атомна маса	65,542	107,870	196,967
Радіус атома, пм	123	144	144
Радіус іона Me ⁺ , пм	96	116	137
Вміст у земній корі, % (мол.)	3 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁸

Значення радіусів атомів цих елементів набагато менші, ніж розміщених у тій самій групі і відповідних періодах лужних металів (K — 236, Rb — 248, Cs — 268 пм). Більші заряди ядер атомів Cu, Ag і Au і менші радіуси їхніх атомів порівняно з атомами відповідних лужних металів, зумовлюють їх значно меншу хімічну активність. Особливо це стосується золота, яке зазнає наслідків f-стиснення, тому атом золота, що містить на 32 електрони більше, ніж атом срібла, має такі самі розміри, як і атом срібла. Стиснення електронної оболонки атома золота є причиною його низької хімічної активності. У ряду Cu—Ag—Au хімічна активність, як і в підгрупах інших d-елементів, послаблюється.

Поширення в природі

Мідь, срібло і золото трапляються в природі в самородному стані. Мідь найчастіше входить до складу сульфідних мінералів, де вона може мати ступені окиснення +1 і +2, наприклад, мідний блиск (халькозин) Cu₂S, халькопірит CuFeS₂, ковелін CuS. Деяко менше значення для промислового добування міді мають кисневмісні мінерали куприт Cu₂O, тенорит CuO, маллахіт (CuOH)₂CO₃.

Близько 90 % міді у світі добувають із сульфідних руд. Мідні руди містять велику кількість домішок. Для добування міді використовують руди, що містять 1–2 %, а іноді навіть 0,4–1 % Cu. Руди, що містять понад 3 % міді, вважають багатими.

Срібло і золото — це рідкісні елементи. 80–90 % срібла добувають із поліметалічних руд, переважно зі свинцево-цинкових. Вміст срібла у промислових рудах зазвичай становить 50–350 г/т. Руди, в яких переважають сполуки срібла, для промислового добування срібла мають невелике значення.

Золото найчастіше трапляється в самородному стані у вигляді крапель у кварцові руди. Крім кварцу в цих рудах містяться сульфіді, оксиди, карбонати міді, свинцю, цинку та інших металів. Самі краплень самородного золота не є чистим золотом, а твердим розчином, що містить також інші метали, здебільшого срібло.

Історична довідка

Мідь, срібло і золото відомі з глибокої давнини. Використання цих металів за давніх часів сприяло те, що вони в природі трапляються в самородному стані.

Мідь, напевно, була першим металом, який люди навчалися добувати відновленням кисневмісних сполук. Мідь та її сплави мали велике значення для розвитку матеріальної культури людства.

Прості речовини

Добування. Для добування міді використовують бідні руди, які зазвичай містять близько 1% міді. Головними домішками є SiO_2 , силікати та сполуки заліза, наприклад FeS_2 , тому як першу стадію переробки руди часто застосовують *флотацію* — процес розділення дрібних твердих часточок, що ґрунтується на різній їх здатності до змочування. Цей процес реалізують у флотаційних камерах (рис. 7.26). Гідрофобні, тобто погано змочувані часточки (Cu_2S , CuFeS_2 та ін.), вибірково закріплюються на межі поділу фаз, тобто газу і води. Бульбашки газу (повітря) прилипають до поверхні гідрофобних часточок і підіймають їх на поверхню рідкої фази. Водночас часточки, які добре змочуються (SiO_2 , силікати), осідають на дно. Далі концентрат, що містить сульфід міді Cu_2S , CuS , окиснюють у відбивних або електричних печах.

Завантаження

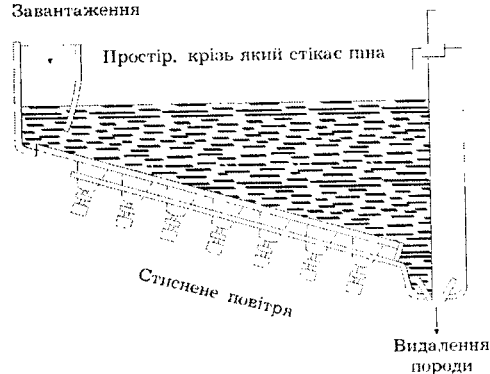
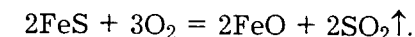


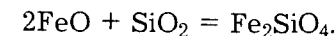
Рис. 7.26. Схема будови флотаційної камери

Мідь має більшу спорідненість до сірки, ніж залізо, тому сульфід заліза FeS і FeS_2 окиснюються швидше, ніж сульфід

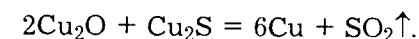
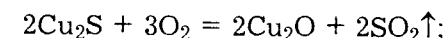
міді; в результаті утворюються оксиди заліза і сірки, наприклад:



Сірчистий газ SO_2 використовують для добування сірчаної кислоти, а оксид FeO реагує із SiO_2 :

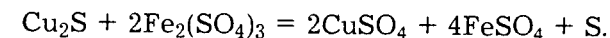
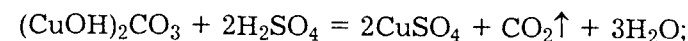


Силікати заліза утворюють шлак, який відокремлюють від решти рідкої фази (*штейну*), де концентруються сульфід міді. Рідкий штейн переливають у конвертор, аналогічний тому, який використовують для добування сталі. У конвертор збоку вдувають повітря (якщо повітря подавати знизу, штейн сильно охолоджується і твердне). Спочатку окиснюються домішки сульфиду заліза. Оксид заліза сполучається з кварцом й утворює конверторний шлак. Далі окиснюється сульфід міді й утворюється чорнова мідь:



Чорнову мідь очищують окиснювальним переплавлянням, потім електролізом (анод — пластини з міді, яку очищують, катод — тонкі листи чистої міді, електроліт — розчин CuSO_4 з додаванням сірчаної кислоти). На катоді виділяється чиста мідь (99,95–99,98 % Cu), більш активні метали накопичуються в розчині. Залишок, який утворюється після розчинення міді на аноді (*анодний шлак*), містить золото, платинові метали, срібло, а також селен, телур, арсен та інші елементи. Анодний шлам є сировиною для добування багатьох цінних елементів.

Деяку кількість міді добувають гідрометалургійним способом (переважно з кисневмісних бідних руд). Для цього руду обробляють розчинами сірчаної кислоти, аміаку або сульфату заліза(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, внаслідок чого одержують розчинні сполуки міді, наприклад:



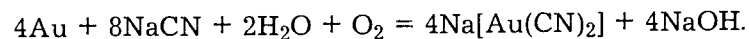
Із розчинів мідь виділяють електролізом або дією порошку заліза.

Більшу частину срібла добувають з поліметалічних руд. Під час переробки свинцево-цинкових руд срібло концентрується в

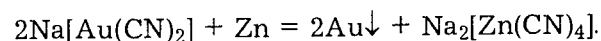
чорновому свинці. Для видалення срібла до розплаву чорного свинцю додають металічний цинк, який зі сріблом утворює тугоплавкі інтерметалічні сполуки Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 . Ці сполуки не розчинні в рідкому свинці, вони спливають на поверхню останнього, утворюючи так звану *срібну піну*. Її знімають з поверхні розплавленого свинцю, відганяють цинк (температура кипіння цинку 906°C , срібла — 2184°C), а домішки свинцю переводять в оксид свинцю дією повітря. Далі срібло очищують електролізом. Деяку кількість срібла добувають зі срібних і золотих руд, а також з анодних шлаків, які утворюються під час електролітичного очищення міді та нікелю.

Золото добувають із подрібнених золотоносних руд промиванням. Цей метод розділення ґрунтується на великій різниці густин золота та піску, він є надзвичайно простим, але дає змогу вилучити не більше 25 % золота, що міститься в руді. Значно більший вихід дає амальгамний метод. Для цього подрібнену породу разом з водою пропускають над мідними листами, покритими ртуттю. Часточки золота, що не мають оксидної плівки, швидко розчиняються у ртуті. З амальгами (розчину золота в ртуті) ртуть видаляють перегонкою. Недоліком цього методу є те, що він дає змогу вилучати лише порівняно великі ($> 0,3$ мм) часточки золота з чистою поверхнею, тоді як дрібні часточки золота або часточки, покриті інертним шаром (силікатами або сульфідами), не амальгамуються й, отже, не вилучаються.

Хімічний спосіб добування золота ґрунтується на реакції утворення дуже стійкого ціанідного комплексу золота(I). Утворення такого комплексу сприяє процесу окиснення $Au^0 \rightarrow Au^+$ вже під дією кисню повітря:



Із розчину золото виділяють дією цинку:



Далі золото сплавляють і очищають електролізом.

Фізичні властивості. Мідь, срібло і золото — м'які блискучі метали. Мідь має червоне, а золото — жовте забарвлення. Ці метали легко витягуються в дуже тонкий дріт або фольгу. Так, з міді можна виготовити фольгу завтовшки 2,6 мкм, а із золота — завтовшки 0,18 мкм, з 1 г золота можна вигнути нитку завдовжки 2 км. Мідь і срібло мають високі електро- та теплопровідність, причому срібло має найвищу електропровідність серед усіх металів.

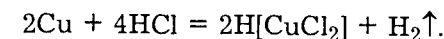
Деякі властивості металів підгрупи міді наведено в табл. 7.15.

Таблиця 7.15. Фізичні властивості металів підгрупи міді

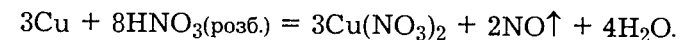
Властивість	Cu	Ag	Au
Густина, г/см ³	8,94	10,5	19,3
Температура плавлення, °C	1084	961	1047
Температура кипіння, °C	2582	2177	2707
Твердість (за шкалою Мооса)	2,3–3	2,5–2,7	2,5
Електропровідність (Hg = 1)	55,6	63,9	38,5
E^0 , В	0,34	0,799	1,50
	(Cu ²⁺ /Cu)	(Ag ⁺ /Ag)	(Au ³⁺ /Au)

Хімічні властивості. Хімічна активність міді, срібла і золота невелика. Всі ці метали в ряду електрохімічних потенціалів стоять після водню. У міру зростання номера періоду, тобто в ряду Cu — Ag — Au, як і в підгрупах інших d-елементів, хімічна активність зменшується.

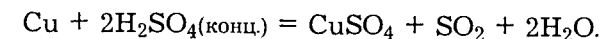
Мідь, срібло і золото не витісняють водень із кислот. Винятком є взаємодія міді з дуже концентрованою соляною кислотою, оскільки комплексоутворення іона Cu^+ з іонами Cl^- великою мірою змінює значення електродного потенціалу в бік від'ємних значень:



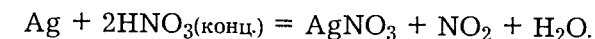
За звичайних умов мідь досить швидко реагує з кислотами-окисниками, причому вона окиснюється до ступеня окиснення +2, наприклад:



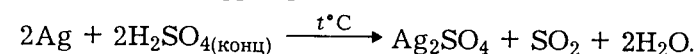
Під час нагрівання мідь реагує з концентрованою сірчаною кислотою:



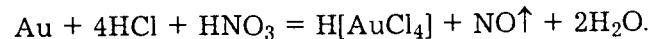
Срібло повільно реагує з розбавленим розчином азотної кислоти і значно швидше — з концентрованим; срібло окиснюється до свого настійкішого ступеня окиснення +1:



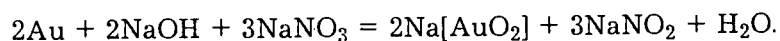
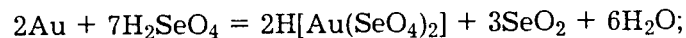
Під дією концентрованої сірчаної кислоти під час нагрівання срібло переходить в Ag_2SO_4 :



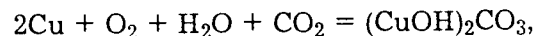
Золото з цими кислотами не реагує, але розчиняється у царській горілці; перебігу цієї реакції сприяє зв'язування іона Au^{3+} з іонами Cl^- у стійкий комплекс, а також утворення атомарного хлору внаслідок взаємодії HNO_3 з HCl (див. с. 321):



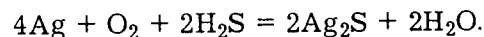
Золото також розчиняється в суміші концентрованої сірчаної кислоти з гідросульфатами або сульфатами лужних металів, у 98 %-му розчині селенової кислоти, в розплавах, які містять луги та нітрати лужних металів, наприклад:



Золото стійке проти корозії на повітрі, мідь у вологому повітрі повільно покривається плівкою зеленого гідроксокарбонату:



а срібло — плівкою сульфиду Ag_2S чорного кольору:



Цікаво, що срібло за відсутності H_2S з киснем не реагує і на поверхні срібла (і золота) оксидна плівка не утворюється. Отже, перебігу останньої реакції сприяє зв'язування іонів Ag^+ з іонами S^{2-} у стійку і дуже малорозчинну сполуку Ag_2S .

З киснем серед перелічених металів реагує тільки мідь. За температур 400–500 °C продуктом реакції є CuO . За вищих температур (>800 °C) CuO розкладається на Cu_2O і O_2 . Оксиди срібла і золота добувають непрямими способами. Із хлором реагують усі три метали з утворенням відповідно $CuCl_2$, $AgCl$ і $AuCl_3$. Дією бромів під час нагрівання можна добути аналогічні броміди. Фтором срібло окиснюється до ступеня окиснення +2, продуктом реакції є AgF_2 . Із сіркою під час нагрівання реагують мідь і срібло з утворенням сульфідів CuS і Ag_2S .

Останніми дослідженнями доведено, що під дією сірки на мідь у піридиновому (C_5H_5N) розчині крім звичайного сульфиду CuS може утворюватися сполука Cu_4S_{10} , в якій кожен атом міді координує три атоми сірки, з яких деяка частина залишається некоординованою, і атоми сірки утворюють два п'ятичленні ланцюги.

Хімічну поведінку міді, срібла та золота ілюструють наведені нижче таблиці.

Мідь	Кімнатна температура	у вологому повітрі $\rightarrow (CuOH)_2CO_3$
		з $NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$
		з розчином $KCN + O_2 \rightarrow K[Cu(CN)_2], K_3[Cu(CN)_4]$
	Нагрівання	з $HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O$
		на повітрі $\rightarrow Cu_2O$ і CuO
		із $F_2, Cl_2, Br_2, I_2 \rightarrow CuF_2, CuCl_2, CuBr_2, CuI$
		із $S, Se, Te \rightarrow CuS, CuSe, CuTe$
		з $H_2S \rightarrow CuS$
		із $P, As, Sb, C, Si \rightarrow Cu_3P, Cu_3P_2, Cu_3As_2, Cu_3As, Cu_3As_2, Cu_2Sb, Cu_3Sb$, карбід, силіциди
		з концентрованою HCl на повітрі $\rightarrow CuCl_2$
з концентрованою $H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4$		
з $NH_3 \rightarrow Cu_3N$		
з $NO_2, NO \rightarrow Cu_2O$		

Срібло	Кімнатна температура	з галогенами за наявності світла та вологи $\rightarrow AgF, AgCl, AgBr, AgI$
		з розбавленим розчином $HNO_3 \rightarrow AgNO_3$
		з $Me^I CN$ за наявності кисню $\rightarrow Me^I [Ag(CN)_2]$
	Нагрівання	з озоном у вологому повітрі $\rightarrow AgO, Ag_2O_3$
		із $S, Se, Te, P, As, C \rightarrow Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te, Ag_3P, Ag_3As, Ag_4C$
з H_2S у вологому повітрі $\rightarrow Ag_2S$		
з концентрованою $H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4$		

Золото	Кімнатна температура	із хлором за наявності вологи $\rightarrow Au_2Cl_6$
		з рідким бромом або бромною водою $\rightarrow Au_2Br_6$
		із царською горілкою $\rightarrow H[AuCl_4]$
		із сумішшю $H_2SO_4 + Na_2SO_4 \rightarrow Au_2(SO_4)_3$
	Нагрівання	з розчином $KCN + O_2 \rightarrow K[Au(CN)_2]$
		із $F_2, Cl_2, Br_2 \rightarrow AuF_3, Au_2Cl_6, Au_2Br_6$
		із сумішшю кисню та озону $\rightarrow Au_2O_3$
		з $Te, P, As, Sb \rightarrow Au_2Te, Au_3P_4, Au_4P_6$, арсеніди, стибіди
з 98 %-м розчином $H_2SeO_4 \rightarrow H[Au(SeO_4)_2]$		
з розплавом $NaOH + NaNO_3 \rightarrow Na[AuO_2]$		

Сполуки

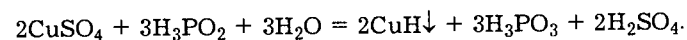
Сполуки міді, срібла, золота. Найстійкіші ступені окиснення міді, срібла і золота різняться й становлять для міді +2, для срібла +1 і для золота +3, тому сполуки цих елементів відрізняються за складом і властивостями. Вони для кожного елемента будуть розглянуті окремо.

Певна подібність складу і властивостей сполук елементів підгрупи міді спостерігається тільки для ступеня їх окиснення +1.

Під дією окисників мідь зазвичай переходить у ступінь окиснення +2.

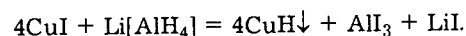
Сполуки міді(I). Сполуки міді(I) найчастіше добувають відновленням відповідних сполук міді(II).

Так, під дією такого відновника, як фосфорноватиста кислота на солі міді(II) утворюється гідрид міді(I) у вигляді червоно-бурого порошку:



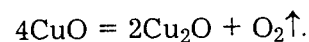
Ця реакція носить ім'я видатного французького хіміка Ш. А. Вюрца (1817–1884), який відкрив її в 1844 р.

Гідрид міді(I) CuH у чистішому стані можна добути в ефірному розчині за реакцією

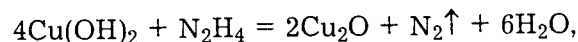


Гідрид міді(I) є нестійкою сполукою, легко розкладається і швидко окиснюється на повітрі. Цікаво, що срібло і золото аналогічних сполук не утворюють.

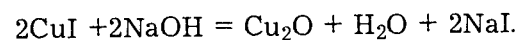
Оксид міді(I) Cu₂O можна одержати у вигляді великих червоних кристалів під час термічного розкладу CuO за температури 900–100 °C:



Під час відновлення гідроксиду міді(II) Cu(OH)₂ гідразинном, гідроксиламіном, альдегідами або глюкозою, наприклад:

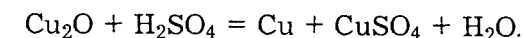
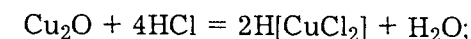


оксид міді(I) Cu₂O виділяється у вигляді жовтого дрібнодисперсного осаду. Ця сама сполука утворюється також під дією лугів на солі міді(I):



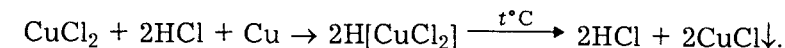
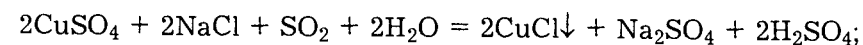
Під час перебігу цієї реакції гідроксид міді(I) не утворюється, оскільки вже в момент утворення він розкладається на оксид

міді(I) і воду. Cu₂O — термічно досить стійка сполука: її температура плавлення становить 1236 °C, термічний розклад розпочинається за температури понад 1800 °C. Він має переважно оснóвні властивості, реагує з галогеноводневими кислотами (HCl, HBr) з утворенням галогенокомплексів міді(I). З розбавленими розчинами кисневмісних кислот, наприклад H₂SO₄, утворює солі міді(II) та металічну мідь:

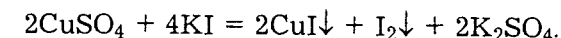


Солі міді(I) найчастіше не розчинні у воді. Так, практично нерозчинні галогеніди (CuCl, CuBr, CuI), ціанід CuCN, тіоціанат CuNCS.

Для їх добування використовують різні варіанти відновлення солей міді(II), наприклад:



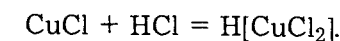
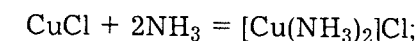
Йодид міді(I) CuI утворюється внаслідок перебігу окисно-відновної реакції, яка кількісно відбувається в разі додавання іонів I⁻ до солей міді(II):



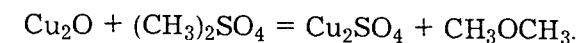
Аналогічно внаслідок взаємодії розрахованої кількості іонів CN⁻ із солями міді(II) під час нагрівання утворюється нерозчинний CuCN.

Всі ці солі міді є безбарвними кристалічними сполуками. Під дією окисників вони досить легко перетворюються на забарвлені сполуки міді(II). Окисненням міді(I) пояснюють виникнення забарвлення цих солей у вологому повітрі.

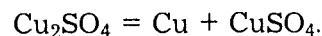
Солі міді(I) розчиняються в NH₃ і концентрованих розчинах, які містять відповідні аніонні ліганди з утворенням комплексних сполук:



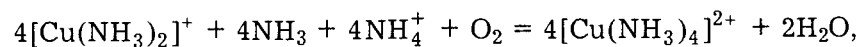
Із солей з оксоаніонами найбільш вивчений сульфат міді(I), який добувають взаємодією диметилсульфату з оксидом міді(I):



Сульфат міді(I) Cu_2SO_4 — це кристалічна сполука сіруватого кольору, під дією води повністю розкладається:



З монодентатними лігандами найстійкішими є лінійні комплексні сполуки з координаційним числом 2, наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. Існують також комплексні сполуки з координаційним числом 4, які найчастіше мають тетраедричну конфігурацію. Іон Cu^+ має завершений $3d$ -підрівень ($3d^{10}$), тому комплексні сполуки міді(I) незабарвлені. Деякі комплекси досить стійкі проти дії окисників. Так, комплексний аніон $[\text{CuCl}_2]^-$ практично не окиснюється на повітрі. Навпаки, аміачний комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ швидко реагує з киснем:

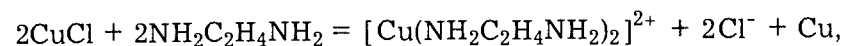


завдяки чому безбарвний розчин набуває синьо-фіолетового забарвлення. Цю реакцію можна застосовувати для вбирання кисню з газових сумішей.

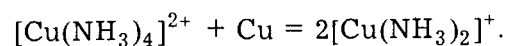
Мідь(I) досить легко утворює комплексні сполуки з ацетиленом. Так, розчин хлориду міді(I) CuCl у концентрованій соляній кислоті вибирає ацетилен й утворює безбарвні сполуки $\text{CuCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ і $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2]^-$. У нейтральному середовищі можна виділити $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot x\text{CuCl}$. Такі сполуки каталізують реакції перетворення ацетилену на вінілацетилен, хлорвініл, акрилонітрил.

Нарешті слід зазначити, що стан рівноваги $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ зміщується в обох напрямках залежно від умов. Так, наявність іонів Γ^- , CN^- , які утворюють стійкі сполуки з міддю(I), зміщує стан рівноваги в бік утворення цих сполук. За наявності оксоаніонів SO_4^{2-} , ClO_4^- тощо стан рівноваги навпаки зміщується в бік утворення іонів Cu^{2+} .

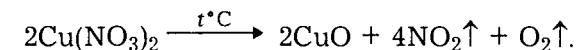
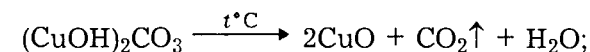
Цікаво, що бідентатний ліганд етилендіамін повністю руйнує сполуки міді(I) й утворює дуже стійкий комплекс з міддю(II):



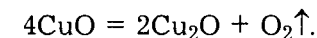
водночас аміак (за відсутності кисню) зміщує стан цієї рівноваги в протилежному напрямку:



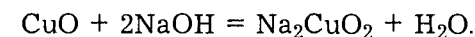
Сполуки міді(II). Оксид міді(II) CuO можна одержати не лише взаємодією простих речовин, а й за реакціями термічного розкладу багатьох кисневмісних сполук міді(II):



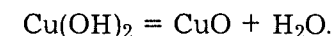
Оксид міді(II) CuO — це тверда речовина чорного кольору ($t_{\text{пл}} = 1355^\circ\text{C}$ — під тиском), за температури понад 800°C розкладається:



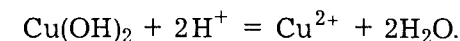
Оксид CuO легко відновлюється до металу за температури близько 250°C воднем або оксидом вуглецю(II). Він має переважно основні властивості, реагує із сильними кислотами з утворенням солей міді(II). Під час сплавлення також вступає в реакції з лугами й утворює темно-сині *купрати* $\text{Me}_2^1\text{CuO}_2$ (де Me^1 — лужний метал), наприклад:



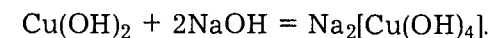
Під дією лугів на розчини солей міді(II) утворюється синій осад гідроксиду міді(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який під час нагрівання досить легко розкладається:



Реакція розкладу розпочинається вже за температури 60°C . Гідроксид міді(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, як і відповідний оксид, має переважно основні властивості. В разі додавання сильних кислот осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко розчиняється:



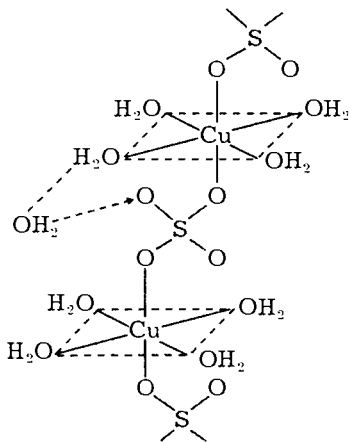
З розбавленими розчинами лугів $\text{Cu}(\text{OH})_2$ практично не реагує, під дією концентрованих розчинів лугів утворюються темно-сині гідроксокомплекси, наприклад:



Під час нагрівання до температури 200°C комплексна сполука $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ відщеплює воду і перетворюється на *оксокупрат* Na_2CuO_2 .

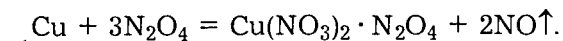
У водному розчині іони Cu^{2+} існують у вигляді аквакомплексів $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які мають блакитне забарвлення (будову цієї та інших комплексних сполук міді(II) буде розглянуто далі), тому розчинні солі виділяються у вигляді кристалогідратів, які часто зберігають блакитний або синій колір.

Найбільше значення із солей міді(II) має сульфат, який виділяється із розчину у вигляді синього кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (мідний купорос). У кристалічній ґратці цієї сполуки іон Cu^{2+} оточений чотирма молекулами води, центри яких утворюють квадрат; одна молекула води є місточковою, вона сполучена водневими зв'язками з іоном SO_4^{2-} та однією з молекул води, що оточує іон Cu^{2+} . Будову $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можна подати такою схемою:

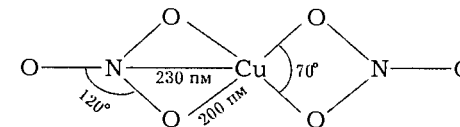


Під час нагрівання мідний купорос зневоднюється і послідовно перетворюється на $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 . Безводний сульфат міді безбарвний. Внаслідок взаємодії із сульфатами лужних металів та амонію сульфат міді(II) у водному розчині утворює подвійні сульфати $\text{Me}_2^I\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

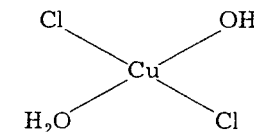
Нітрат міді(II) виділяється з водних розчинів у вигляді кристалогідратів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Безводний нітрат міді(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ не можна одержати зневодненням кристалогідратів внаслідок перебігу реакції розкладу нітрату міді(II) з утворенням оксиду CuO . Його добувають дією на мідь рідкого N_2O_4 :



За нагрівання до температури 90°C цей сольват перетворюється на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Цікаво, що ця сіль під час нагрівання до температури $150\text{--}200^\circ\text{C}$ у вакуумі сублимується без розкладу. У газовій фазі існують окремі плоскі молекули з бідентатним нітратом:

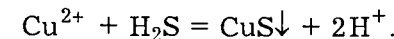


Галогеніди міді(II), що виділяються з розчинів, мають склад $\text{Cu}\Gamma_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (де $\Gamma = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$). Йодид міді(II) CuI_2 не добуто. Блакитний фторид міді(II) мало розчинний у воді, а блакитний хлорид і коричнево-зелений бромід міді(II) добре розчинні. У кристалах $\text{Cu}\Gamma_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ атом міді сполучений з двома молекулами води і двома атомами хлору. Він утворює плоскі елементарні ланки:

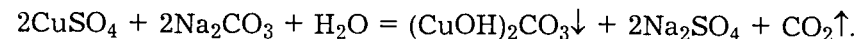


У разі додавання до галогенідів міді(II) галогеноводневих кислот або галогенідів лужних металів утворюються аніонні комплексні сполуки, найчастіше $\text{Me}_2^I[\text{Cu}\Gamma_4]$ і $\text{Me}^I[\text{Cu}\Gamma_3]$.

Багато солей міді(II) є не розчинними у воді. До найменш розчинних солей належить чорний сульфід міді(II) CuS , який утворюється внаслідок взаємодії простих речовин або під дією сірководню чи розчинних сульфідів на сполуки міді(II):



Карбонат міді(II) CuCO_3 не добуто. Під час взаємодії солей міді(II) з карбонатами лужних металів утворюється нерозчинний гідроксокарбонат:



Кристалічні основні карбонати трапляються в природі у вигляді дуже красивих мінералів: зеленого *малахіту* $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (або $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) і синього *лазуриту* $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

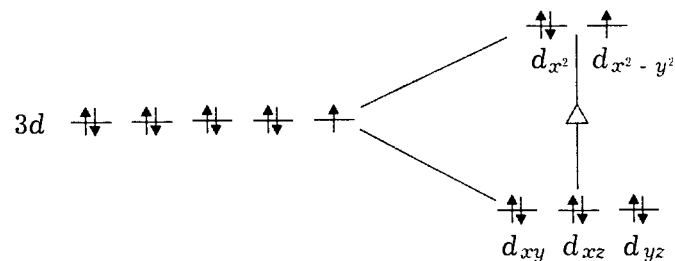
Під час взаємодії іонів Cu^{2+} і NCS^- утворюється нерозчинний тіоціанат міді(II) $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ чорного кольору. Вже за звичайних умов він поступово відновлюється до також нерозчинної безбарвної солі CuNCS . За надлишку іонів NCS^- утворюється зелений комплексний іон $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

Для міді(II) дуже характерні реакції комплексоутворення. Крім згаданих вище комплексних сполук з водою, іоном NCS^- , галогенід-іонами, іон Cu^{2+} утворює багато комплексних сполук з іншими лігандами. Оскільки d -підрівень в іоні Cu^{2+} незавершений ($3d^9$), то усі комплексні сполуки міді(II) забарвлені.

Максимальне координаційне число міді(II) дорівнює 6, проте в таких сполуках чотири координовані групи розташовані на менших відстанях від центрального атома, ніж дві інші. Так, у комплексній сполуці $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ довжина зв'язку атома міді з чотирма атомами кисню, що лежать в екваторіальній площині, дорівнює 195 пм, а з двома іншими (аксіальна площина) — 280 пм. Аналогічна ситуація простежується в аквакомплексах, галогенідних комплексах та ін. Внаслідок цього чотири ліганди, розміщені в екваторіальній площині, сполучені з атомом міді набагато міцніше, ніж два інших, розміщених в аксіальній площині.

Іноді різниця відстаней та енергій зв'язку настільки велика, що комплексні сполуки міді розглядають як квадратні і вважають, що їх координаційне число дорівнює 4.

Найпростіше нерівноцінність лігандів у комплексних сполуках міді(II) з координаційним числом 6 можна пояснити з позицій теорії кристалічного поля. Справді, розглядаючи розподіл дев'яти $3d$ -електронів атома міді(II) в октаедричному полі:



можна дійти висновку, що на одній із d -орбіталей, які напрямлені на ліганди, розміщений один, а на іншій — два електрони. Менші сили відштовхування (і більш вигідний енергетичний стан) виникатимуть, коли неспарений $3d$ -електрон перебуватиме на орбіталі $d_{x^2-y^2}$, яка напрямлена на чотири ліганди, що та-

кож є носіями негативного електричного поля. Наявність електронної пари на d_{z^2} -орбіталі спричинює посилення відштовхування двох лігандів, розміщених по осі z . У зв'язку з цим комплексні сполуки міді(II) найчастіше мають конфігурацію викривленого (видовженого) октаедра. Відповідним чином часто записують і формули комплексних сполук: гексааквакатіон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, гексагідроксоаніон $[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ і т.д.

Під дією аміаку на розчини солей міді(II) молекули води у внутрішній сфері поступово заміщуються на молекули NH_3 з утворенням комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, який має інтенсивний синьо-фіолетовий колір. Заміщення п'ятої молекули води відбувається лише в концентрованому розчині аміаку. Чотири молекули NH_3 сполучені з іоном Cu^{2+} набагато міцніше, ніж п'ята, що підтверджують значення ступінчастих констант стійкості комплексу: $K_1 = 1,4 \cdot 10^4$, $K_2 = 3,2 \cdot 10^3$, $K_3 = 7,8 \cdot 10^2$, $K_4 = 1,4 \cdot 10^2$, $K_5 = 0,3$. З водного розчину можна виділити кристалічні комплексні сполуки з чотирма молекулами NH_3 , наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

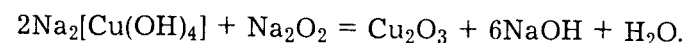
Отже, в аміачних комплексних сполуках міді(II) також утворюються чотири міцні зв'язки у площині і ще два слабких зв'язки, що завершують октаедр.

Іон міді(II) утворює численні комплекси з поліфункціональними органічними лігандами, наприклад з етилендіаміном $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (а також $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{2+}$ — у разі великого надлишку ліганда), оксалат-іоном $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, амінооцтовою кислотою $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

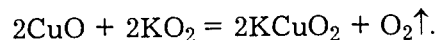
Ацетат міді(II) також можна розглядати як комплексну сполуку. У кристалічному стані вона є димером складу $[\text{Cu}_2(\text{OOCCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ і має таку саму будову, як і ацетат хрому(II) (див. с. 585). Кожен атом міді координує по чотири атоми кисню ацетат-іонів, причому утворюється структура, близька до квадратної: обидва атоми кисню карбоксильних груп координуються атомами міді, атоми кисню однієї карбоксильної групи сполучаються з різними атомами міді. Крім того, на більшій відстані розміщена одна молекула води, а атоми міді утворюють зв'язок між собою (кластер). Отже, кожен атом міді перебуває у звичайному оточенні з шести атомів, що утворюють видовжений октаедр.

Сполуки міді(III). Сполуки міді(III) найчастіше добувають окисненням сполук міді(II).

Темно-червоний оксид міді(III) Cu_2O_3 утворюється під час окиснення гідроксиду міді(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ або $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ дією пероксиду натрію Na_2O_2 або пероксодисульфату калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



Купрат(III) калію KCuO_2 добувають сплавленням надпероксиду калію з оксидом міді(II) за температури 450°C



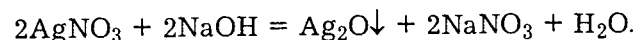
Це — кристалічна речовина, колір якої змінюється від блакитного до темно-синього. Водою купрат(III) калію повністю розкладається з утворенням коричневого осаду (ймовірно Cu_2O_3).

Світло-зелений фторидний комплекс міді(III) $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$ утворюється під дією фтору на суміш хлоридів калію і міді(II).

Сполуки міді(III) нестійкі, вони є дуже сильними окисниками. У кислому середовищі вони перетворюються на солі міді(II), окиснюючи кисень або хлор.

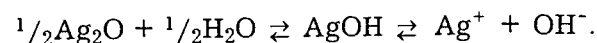
Сполуки срібла(I). Вихідною сполукою срібла для добування інших його сполук зазвичай є нітрат срібла(I) AgNO_3 , який одержують розчиненням срібла в азотній кислоті.

Під дією лугів на розчини солей срібла(I) утворюється бурий осад оксиду срібла(I):



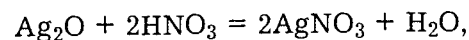
Утворення оксиду срібла(I) під час перебігу цієї реакції пояснюють тим, що гідроксид срібла(I) AgOH існує лише у дуже розбавлених розчинах, за більших концентрацій він розкладається на Ag_2O і H_2O .

Оксид срібла(I) Ag_2O дещо розчинний у воді ($\sim 0,02$ г/л за температури 20°C). При цьому він вступає в оборотну реакцію з водою й утворює досить сильну основу AgOH :

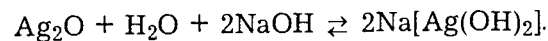


Константи рівноваги за температури 25°C для реакції перетворення Ag_2O на AgOH і дисоціації AgOH становлять відповідно $1,8 \cdot 10^{-6}$ та $2 \cdot 10^{-2}$. Значення константи дисоціації AgOH свідчить, що за концентрацій, які відповідають насиченому розчину, ступінь дисоціації AgOH наближається до одиниці, тому розчин AgOH має лужну реакцію.

Оксид срібла(I) Ag_2O досить легко взаємодіє з розчинами сильних кислот:



але він здатний розчинятися і в концентрованих розчинах лугів з утворенням гідросокомплексу:

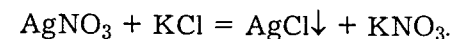


За температури понад 160°C оксид срібла(I) Ag_2O розкладається на прості речовини.

Розчинні солі срібла, що містять залишки сильних кислот (AgNO_3 , AgClO_4 та ін.), практично не піддаються гідролізу. Це підтверджує те, що AgOH є досить сильною основою. Іон Ag^+ має завершений $(n-1)d$ -підрівень ($4d^{10}$), тому аквакомплекс $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ і розчинні солі срібла(I) — безбарвні (якщо незабарвленим є аніон).

Цікаві властивості має перхлорат срібла AgClO_4 , який добре розчиняється не тільки у воді та полярних органічних розчинниках, а й на відміну від інших солей також у неполярних розчинниках, наприклад у бензолі.

Розчинність галогенідів срібла зменшується в разі переходу від фториду AgF до йодиду срібла AgI . Розчинний AgF можна одержати дією HF на оксид срібла(I). Він виділяється у вигляді кристалогідрату $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який втрачає кристалізаційну воду вже за температури понад 40°C . Нерозчинні AgCl (білий), AgBr (жовтуватий), AgI (жовтий) можна добути за реакціями обміну, наприклад:



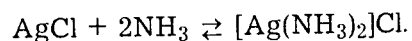
Добутки розчинності галогенідів срібла при переході від AgCl до AgI швидко зменшуються і становлять: для хлориду AgCl — $1,56 \cdot 10^{-10}$, бромиду AgBr — $5,3 \cdot 10^{-13}$, йодиду AgI — $8,3 \cdot 10^{-17}$.

Нерозчинними є також псевдогалогеніди срібла(I) — білі ціанід AgCN та тиоціанат AgSCN . Деякі нерозчинні солі срібла(I) мають характерне забарвлення, наприклад хромат срібла Ag_2CrO_4 — червоно-коричневе, фосфат срібла Ag_3PO_4 — жовте, сульфід срібла Ag_2S — чорне. Сульфід срібла Ag_2S належить до найменш розчинних сполук срібла, добуток його розчинності становить $2 \cdot 10^{-50}$.

Утворення нерозчинних солей срібла використовують в аналітичній хімії для якісного і кількісного визначення відповідних аніонів.

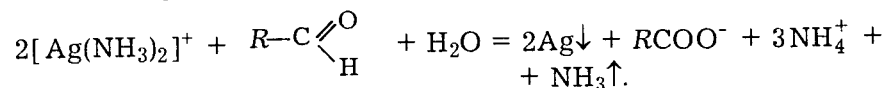
Відомо багато комплексних сполук срібла(I) як у розчинах, так і в твердому стані. Найстійкіші комплекси Ag^+ мають лінійну будову $L-\text{Ag}-L$. Навіть типові хелатоутворювальні ліганди не дають циклів, а входять до складу багатоядерних сполук, виступаючи місточками між іонами Ag^+ . Прикладом може бути етилендіамін, який під час взаємодії з AgCl утворює сполуку $\text{ClAgNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{AgCl}$. З монодентатними лігандами утворюються сполуки AgL , AgL_2 , AgL_3 , AgL_4 , але якщо константи утворення K_1 і K_2 зазвичай мають досить великі значення, то K_3 і K_4 відносно малі, тобто в розчинах переважають сполуки складу AgL_2 . Прикладом можуть бути аміачні комплекси срібла(I).

Під дією аміаку на нерозчинні сполуки срібла(I) утворюється комплексний іон $[Ag(NH_3)_2]^+$, реакція утворення якого є причиною розчинення $AgCl$ в аміаку:



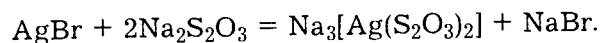
Ця реакція є оборотною, рівновага зміщується в бік утворення розчинного комплексу в разі надлишку аміаку. Під час переходу до менш розчинних броміду $AgBr$ і йодиду AgI рівновага все більшою мірою зміщується в бік утворення осаду, і йодид AgI з розчином аміаку практично не реагує.

Внаслідок відновлення аміачних комплексів срібла (I) альдегідами, глюкозою чи деякими іншими відновниками виділяється металічне срібло у вигляді дзеркала:



Цю реакцію застосовують під час виготовлення дзеркал, а також для якісного і кількісного визначення альдегідів.

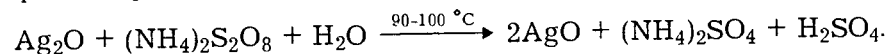
Стійкіші комплекси із сріблом(I) утворює тіосульфат-іон, тому під дією тіосульфату натрію $Na_2S_2O_3$ всі галогеніди срібла розчиняються, наприклад:



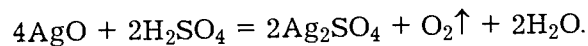
Цю реакцію використовують для видалення $AgBr$ із фотоматеріалів після процесу проявлення (*фіксаж*).

Срібло(I) утворює комплексні сполуки з алкенами, алкінами (наприклад, ацетиленід срібла $Ag-C\equiv C-Ag$), алкіл- і арилпохідними фосфіну.

Сполуки срібла(II). Відомо багато сполук срібла(II), але вони дуже нестійкі і не мають практичного значення. Темно-коричневий фторид AgF_2 утворюється під дією фтору на дрібнодисперсне металічне срібло. Чорний оксид срібла AgO добувають окисненням Ag_2O іонами пероксодисульфату $S_2O_8^{2-}$ у нейтральному або кислому середовищі під час нагрівання:



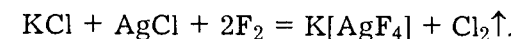
Оксид AgO є дуже сильним окисником:



Доведено, що в оксиді AgO містяться іон Ag^+ з лінійною координацією двох атомів кисню та іон Ag^{3+} з площинною квад-

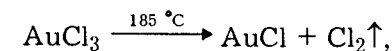
ратною координацією чотирьох атомів кисню, тобто насправді іон Ag^{2+} відсутній ($Ag \overset{+1}{Ag} \overset{+3}{O}_2$).

Сполуки срібла(III). Під час анодного окиснення срібла(I) у лужних розчинах утворюється чорний осад, склад якого наближається до Ag_2O_3 . Припускають, що ця сполука містить срібло(III). Під дією фтору на суміш хлоридів калію і срібла(I) утворюється тверда речовина жовтого кольору $K[AgF_4]$:

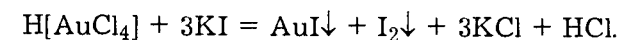


Срібло має ступінь окиснення +3, ймовірно, також у сполуках, які утворюються під час окиснення срібла(I) періодатом, наприклад $K_5H_2Ag(IO_6)_2 \cdot 10H_2O$.

Сполуки золота(I). Сполуки золота(I) найчастіше добувають із сполук золота(III). Так, під час нагрівання хлориду золота(III) $AuCl_3$ утворюються $AuCl$ і Cl_2 :



під дією іонів I^- на сполуки золота(III) — малорозчинний йодид золота(I) AuI :



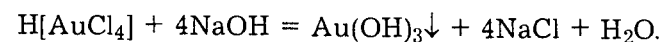
Особливо стабілізується ступінь окиснення +1 за наявності іонів CN^- , які утворюють дуже стійкий комплекс золота(I) $[Au(CN)_2]^-$.

Для золота(I), як і для міді(I) та срібла(I), найхарактернішими є практично нерозчинні галогеніди $AuCl$, $AuBr$, AuI , а також псевдогалогеніди ($AuCN$). Всі ці сполуки мають ланцюгову будову: $-G-Au-G-Au-G-Au-$.

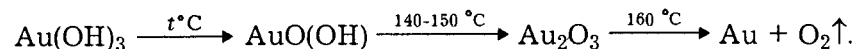
Для комплексних сполук золота(I) найхарактернішим є координаційне число 2, наприклад $[AuCl_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$. Як і відповідні сполуки міді і срібла, вони мають лінійну будову.

Сполуки золота(III). Під час добування сполук золота найчастіше виходять із *золотохлороводневої кислоти* $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$, яка утворюється під дією царської горілки на золото, або з хлориду золота(III) $AuCl_3$, що є продуктом взаємодії золота із хлором.

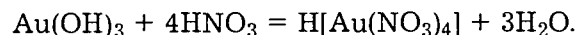
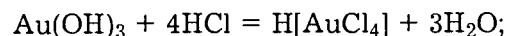
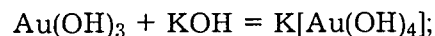
Під дією лугів на розчини $AuCl_3$ або $H[AuCl_4]$ виділяється бурий осад гідроксиду золота(III) $Au(OH)_3$:



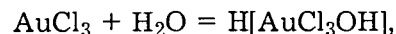
Під час висушування відбуваються процеси поступового його зневоднення:



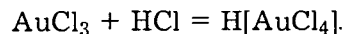
Гідроксид золота(III) $\text{Au}(\text{OH})_3$ є амфотерною сполукою з деяким переважанням кислотних властивостей. Продуктами взаємодії $\text{Au}(\text{OH})_3$ з кислотами і лугами є аніонні комплекси:



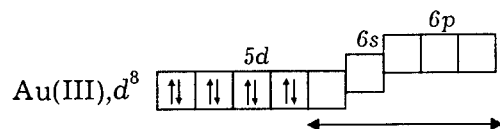
Аніонні комплекси — найхарактерніші сполуки золота(III). Гідратований катіон $\text{Au}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ у розчинах не існує. Сполуки золота(III), які умовно можна вважати солями золота(III), наприклад AuCl_3 або AuBr_3 , добувають «сухим» способом, тобто безпосередньою взаємодією золота з галогеном за температури 200°C . Ці сполуки — червоні кристалічні речовини, вони є димерами (Au_2Cl_6 , Au_2Br_6) як у кристалічному стані, так і в парі. Під час розчинення у воді вони перетворюються на аніонні комплекси:



а під дією галогеноводневих кислот — на *тетрагалогеноаурати*, наприклад:



Комплекси золота(III) мають квадратно-площинну конфігурацію, що відповідає dsp^2 -гібридизації орбіталей іона Au^{3+} :



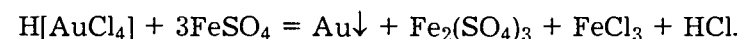
Із комплексів з неорганічними лігандами відносно високу стійкість мають сполуки з іонами Cl^- та Br^- . Так, якщо до розчину $\text{H}[\text{AuCl}_3\text{OH}]$ додати AgNO_3 , то осад хлориду AgCl не утворюється, а відбувається обмін протонів на іони Ag^+ ; продуктом обміну є малорозчинний $\text{Ag}_2[\text{AuCl}_3\text{O}]$.

З кислоти $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ за реакціями обміну можна добути низку солей типу $\text{Me}^l[\text{AuCl}_4]$. Ці сполуки мають жовте забарвлення.

Значно менш стійкими є комплекси з оксоаніонами. Продукт взаємодії $\text{Au}(\text{OH})_3$ з HNO_3 можна виділити як кристалогідрат $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а за наявності іонів лужних металів — солі, наприклад $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$. Аналогічно можна добути також сульфатні комплекси, наприклад $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$. Водю нітрато- і сульфатокомплекси розкладаються з утворенням $\text{Au}(\text{OH})_3$.

У кристалічному стані виділено і гідросокомплекси, наприклад жовтий $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ і малорозчинний зелений $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сполуки золота(III) є сильними окисниками. Реакцію сполук золота(III) із залізом(II) використовують в аналітичній хімії для відокремлення золота від інших металів:



Застосування

Мідь, завдяки високій електропровідності й гнучкості, використовують для виготовлення електричного дроту. На це витрачається понад половини всієї міді, що виробляється.

Широко використовують різні сплави міді, зокрема *латуні* (сплави міді, цинку та деяких інших металів), *бронзи* (сплави міді та олова або міді, алюмінію, заліза і нікелю). Велике значення мають також мідно-нікелеві сплави.

Низку сполук міді використовують для боротьби зі шкідниками сільськогосподарства. Сполуки міді також є ефективними каталізаторами багатьох органічних синтезів, особливо тих, що відбуваються за участю етилену та ацетилену.

Головними споживачами срібла є електротехніка і радіоелектроніка (срібні контакти, посріблені деталі). Значні кількості срібла йдуть на виготовлення фотоплівки і фотопаперу, що містять бромід срібла.

Високі технічні характеристики мають срібно-цинкові акумулятори, які за потужністю значно перевищують свинцеві й залізо-нікелеві. Срібло також використовують для виготовлення дзеркал.

Срібло часто застосовують в органічному синтезі як каталізатор, особливо в реакціях окиснення органічних сполук.

Зі срібла і золота виготовляють ювелірні вироби.

Золото є еквівалентом грошей і більша його частина міститься у сховищах банків. Це обмежує технічне використання золота, та його все ж використовують у приладобудуванні, для виготовлення зубних протезів та в деяких інших галузях.

7.8. d-ЕЛЕМЕНТИ II ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів II групи

До d-елементів II групи належать цинк Zn, кадмій Cd і ртуть Hg, які є останніми d-елементами відповідно четвертого, п'ятого і шостого періодів. Їхні атоми мають завершені d-підрівні, електронна конфігурація валентних підрівнів $(n-1)d^{10}ns^2$. Для цих елементів характерний ступінь окиснення +2, що відповідає стану, коли атоми віддають зовнішні s-електрони. На відміну від цинку і кадмію існує низка сполук ртуті, де вона формально має ступінь окиснення +1. Іони Hg^+ сполучені між собою ковалентним зв'язком й утворюють кластерне угруповання $(Hg-Hg)^{2+}$, тому сполуки ртуті(I) мають діамантні властивості.

Деякі характеристики елементів підгрупи цинку наведено в табл. 7.16.

Таблиця 7.16. Характеристики елементів підгрупи цинку

Показник	Zn	Cd	Hg
Порядковий номер	30	48	80
Відносна атомна маса	63,37	112,40	200,59
Радіус атома, пм	139	156	160
Радіус іона Me^{2+} , пм	74	97	110
Вміст у земній корі, % (мол.)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$

На величину радіуса атома ртуті впливає не тільки d-стиснення, а й f-стиснення, оскільки d-елементи шостого періоду (крім La) розміщені після f-елементів — лантанодів. У зв'язку з цим хімічна активність металічної ртуті набагато менша, ніж цинку і кадмію.

Поширення в природі

Сполуки цинку, кадмію і ртуті містяться переважно у поліметалічних рудах. Кадмій і ртуть можна вважати рідкісними елементами, хоча слід зазначити, що способи їх відокремлення від інших компонентів, які містяться в поліметалічних рудах, та добування самих металів є порівняно нескладними. Тому сполуки цих елементів і самі метали досить доступні.

Найважливішим мінералом цинку є *сфалерит* (цинкова обманка) ZnS , яка входить до складу поліметалічних руд. Важливою рудою є також *смітсоніт* $ZnCO_3$. У цих рудах містяться також сполуки свинцю, міді, заліза, олова та ін.

Кадмій є супутником цинку, мінерали цинку (наприклад, *сфалерит*) містять 0,5–1 %, іноді до 5 % кадмію. Рідше трапляються самостійні мінерали кадмію, наприклад *гринокіт* CdS .

Найважливішим мінералом ртуті є *кіновар* HgS , яка найчастіше є складовою частиною поліметалічних руд, що містять також мідь, свинець, цинк, вольфрам, стибій, срібло та інші елементи. Для промислового добування використовують руди з вмістом ртуті 0,2–0,3 %.

Історична довідка

Сплави цинку з міддю (*латуні*) були відомі з давніх часів грекам та єгиптянам. Уперше металічний цинк виділив у 1721 р. саксонський металург І. Ф. Генкель (1678–1744). Промислове добування цинку розпочалося у XVIII ст.

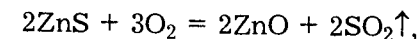
Кадмій відкрив у 1817 р. німецький хімік Ф. Штрөмейєр (1776–1835), який виявив, що сполуки цинку містять домішку іншого невідомого металу, який осаджується у вигляді жовтого осаду під дією сірководню. Незалежно від нього німецькі вчені К. С. Л. Герман (1776–1839) та К. Б. Карстен (1782–1853) у 1818 р. відкрили кадмій у сілезьких цинкових рудах.

Ртуть була відома з глибокої давнини. В одній з єгипетських пірамід, що споруджена у XV–XVI ст. до н.е., знайдено посудину із ртуттю. Металічну ртуть з кіноварі добув грецький лікар Діоскорид у I ст.

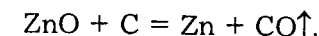
У твердому стані ртуть одержав у 1759 р. петербурзький академік І. А. Браун (1712–1768).

Прості речовини

Добування. Цинк добувають із поліметалічних руд, в яких вміст цинку становить 1–4 %. Руди збагачують селективною флотацією. Цинкові концентрати (50–60 % ZnS) випалюють:

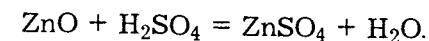


після чого цинк відновлюють коксом або вугіллям за температури 1200–1300 °С:



Пара цинку, конденсуючись, утворює компактні зливки або дрібнодисперсний цинковий пил. Далі цинк від домішок заліза та свинцю очищують *ліквациєю*, тобто відстоюванням рідкого цинку за температури 500 °С. Чистіший метал можна добути ректифікацією.

Для переробки бідних цинкових руд використовують гідрометалургійний спосіб, за яким руду після випалювання обробляють розбавленим розчином сірчаної кислоти:



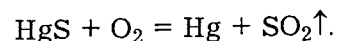
Розчин $ZnSO_4$ піддають електролізу, на катоді виділяється металічний цинк. Аноди виготовляють зі свинцю, катода — з алюмінію, оскільки шар цинку, що утворюється на катоді, порівняно легко знімається з алюмінію.

Із відходів цинкового виробництва добувають багато інших кольорових, рідкісних та розсіяних металів.

Кадмій, який є супутником цинку, виділяють з розчинів $ZnSO_4$ (що містить також інші катіони, включаючи Cd^{2+}) під час гідрометалургійного добування цинку. До цього розчину додають цинковий пил. Цинк витісняє менш активний кадмій, а також мідь, утворюється мідно-кадмієва суміш (*кек*). Під дією розбавленого розчину сірчаної кислоти на цю суміш кадмій у вигляді $CdSO_4$ переходить у розчин. Із цього розчину кадмій добувають електролізом або дією цинкового пилу.

Металічний кадмій очищають переплавленням під шаром розплавленого лугу, цинк відокремлюється від кадмію з утворенням цинкату. Кадмій високого ступеня чистоти можна добути вакуумною дистиляцією.

Для добування ртуті ртутні руди (або ртутні концентрати) піддають випалюванню:



Внаслідок випалювання утворюється металічна ртуть, оскільки її оксид за високих температур термічно нестійкий. Після охолодження пара ртуті конденсується і збирається в залізні приймачі. Для очищення ртуть пропускають у вигляді крапель кризь розбавлений розчин азотної кислоти, внаслідок чого активніші метали переходять у водний розчин. Після цього ртуть промивають водою і переганяють у вакуумі.

Фізичні властивості. Цинк, кадмій і ртуть — сріблясто-білі метали з ледь помітним блакитним відтінком. На повітрі цинк і кадмій покриваються оксидними плівками і тьмяніють. Ці метали — легкоплавкі, ртуть — єдиний метал, що за звичайних умов перебуває в рідкому стані. Деякі властивості цинку, кадмію і ртуті наведено в табл. 7.17.

Таблиця 7.17. Фізичні властивості елементів підгрупи цинку

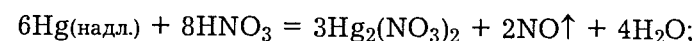
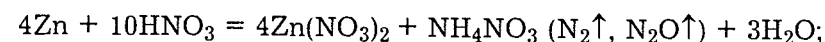
Властивість	Zn	Cd	Hg
Густина, г/см ³	7,13	8,65	13,55
Температура плавлення, °C	419,5	321	-38,9
Температура кипіння, °C	906	778	356,95
Твердість (за шкалою Мооса)	2,5-2,9	2,0	1,5
Електропровідність (Hg = 1)	16,3	14,9	1
E^0 , В ($Me^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Me$)	-0,76	-0,40	0,85

У ряду Zn — Cd — Hg температури плавлення елементів знижуються. Така закономірність є протилежною відносно інших підгруп d-елементів. Це пояснюється тим, що (n-1)d-підрівні атомів перелічених елементів завершені, їх участь в утворенні металічного зв'язку є незначною. Привертає увагу також послаблення відновних властивостей металів від цинку до ртуті.

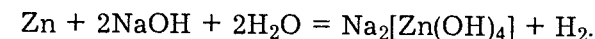
Хімічні властивості. Ртуть за звичайних умов розчиняє багато металів; тверді та рідкі розчини, що утворюються при цьому, називають *амальгамами*.

Часто під час взаємодії металів з ртуттю утворюються інтерметалічні сполуки, наприклад золото дає Hg_3Au_2 , $HgAu_3$; натрій утворює із ртуттю сім сполук, калій — п'ять, найстійкішою є KHg_2 .

Цинк і кадмій витісняють водень з розчинів сильних кислот (наприклад, HCl , H_2SO_4), ртуть з розчинами цих кислот не взаємодіє. З азотною кислотою реагують усі метали згаданої підгрупи, причому зі зміною природи металу в ряду характер утворюваних продуктів змінюється не лише у зв'язку з послабленням відновних властивостей металів, а й тому, що ртуть може окиснитися до ступенів окиснення +1 і +2. Солі ртуті(I) утворюються за надлишку ртуті, солі ртуті(II) — за надлишку азотної кислоти. Реакції взаємодії цинку й ртуті з розбавленим розчином азотної кислоти можна подати рівняннями



Цинк під час нагрівання реагує з розчинами лугів з виділенням водню, цинк(II) при цьому зв'язується в розчинний *тетрагідроксоцинкат*:



Цинк, кадмій і ртуть реагують з багатьма неметалами й утворюють з киснем — оксиди MeO , із сіркою — сульфід MeS , з галогенами — галогеніди MeI_2 . Реакція взаємодії ртуті з киснем оборотна: за температури близько 300 °C відбувається взаємодія простих речовин, а за температури понад 400 °C оксид ртуті(II) розкладається.

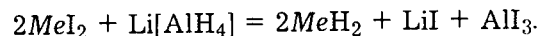
Кадмій, ртуть та їхні сполуки дуже отруйні. Металічна ртуть помітно випаровується вже за звичайних температур, тому в закритих приміщеннях можливе отруєння парами ртуті.

Хімічну поведінку цинку ілюструє наведена нижче таблиця.

Цинк	Кімнатна температура	у вологому повітрі → покривається плівкою оксиду і гідрокарбонату
		з галогенами за наявності води → $Zn\Gamma_2$ (де Γ – F_2, Cl_2, Br_2, I_2)
		з HCl (1:1) або H_2SO_4 → $ZnCl_2 \cdot nH_2O, ZnSO_4 \cdot nH_2O$
		витісняє Cu, Ag, Hg і Pt з розчинів їхніх солей
	Нагрівання	на повітрі, з киснем → ZnO
		із F_2, Cl_2, Br_2, I_2 → $ZnF_2, ZnCl_2, ZnBr_2, ZnI_2$
		із S або H_2S → ZnS
		із SO_2 → $ZnS + ZnO$
із Se, Te, P → $ZnSe, ZnTe, Zn_3P_2, ZnP_2$		
з $NaOH$ (KOH) → $Na_2[Zn(OH)_4], (K_2[Zn(OH)_4])$		
з CuO, PbO, NiO, CdO → $Me + ZnO$		

Сполуки

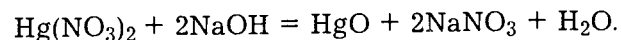
Сполуки цинку(II), кадмію(II), ртуті(II). З воднем цинк, кадмій і ртуть не взаємодіють, але внаслідок перебігу реакції обміну йодидів цих елементів з алюмогідридом літію в ефірному розчині утворюються сполуки складу MeH_2 :



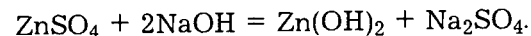
Гідриди ZnH_2, CdH_2 і HgH_2 — тверді малостійкі речовини, їх стійкість зменшується від ZnH_2 до HgH_2 . Температури розкладу цих речовин становлять відповідно 90, -20 і -125 °С.

Оксиди MeO можна одержати взаємодією простих речовин (цинковий пил горить яскравим блакитно-зеленкуватим полум'ям), а також термічним розкладом кисневмісних сполук цих елементів (нітратів, гідроксидів цинку і кадмію, карбонатів цинку і кадмію та ін.).

Оксид ртуті(II) утворюється під дією лугів на розчини солей ртуті(II), оскільки гідроксид ртуті(II) нестійкий:



Продуктами реакцій обміну солей цинку та кадмію з лугами, на відміну від ртуті, є гідроксиди, наприклад:

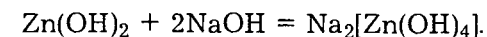
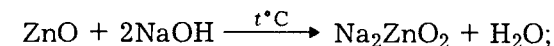
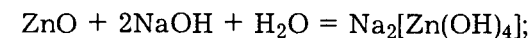


Оксид цинку(II) ZnO — біла тугоплавка речовина ($t_{пл} = 1969$ °С — під тиском), оксид кадмію(II) CdO — чорна речовина, під час

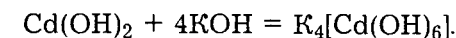
нагрівання до температури 700 °С сублімує і розкладається на кадмій і кисень. Оксид ртуті(II) HgO можна отримати у вигляді жовтої і червоної модифікацій. Обидві модифікації мають однакову будову, але червоній відповідають більші за розміром кристали. Продуктом реакції обміну солей ртуті(II) з лугами є жовта модифікація, а ртуті з киснем (за температури 300 °С) — червона. Жовта модифікація HgO розкладається за температури 400 °С.

З оксидів елементів підгрупи цинку у воді дещо розчиняється тільки оксид ртуті(II) (0,5 г/л за температури 20 °С).

Від цинку до ртуті зі збільшенням радіусів іонів Me^{2+} , як і в інших підгрупах, основні властивості оксидів і гідроксидів елементів посилюються. ZnO і $Zn(OH)_2$ мають амфотерні властивості, а $CdO, Cd(OH)_2$ і HgO — переважно основні. ZnO і $Zn(OH)_2$ реагують з розчинами лугів з утворенням гідроксокомплексів, а під час сплавляння з лугами — оксосолей:



Гідроксид кадмію(II) $Cd(OH)_2$ з розбавленими розчинами лугів практично не реагує, але під час нагрівання у концентрованих розчинах лугів $Cd(OH)_2$ перетворюється на гідроксокадмат:



Під дією води гідроксокомплекс кадмію повністю розкладаються. Аналогічні гідроксокомплекс ртуті(II) не виділено.

Оксиди і гідроксиди цинку та кадмію, оксид ртуті(II) реагують із сильними кислотами з утворенням різних солей. У водних розчинах іони Zn^{2+}, Cd^{2+} і Hg^{2+} існують у вигляді аквакомплексів $[Me(H_2O)_4]^{2+}$ і $[Me(H_2O)_6]^{2+}$, тому солі кисневмісних кислот виділяються з розчинів найчастіше у вигляді кристалогідратів: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O, CdSO_4 \cdot 8/3H_2O, HgSO_4 \cdot H_2O, Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O, Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O, Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O, Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Від цинку до ртуті здатність елементів до утворення кристалогідратів знижується. Це виявляється в зменшенні вмісту кристалізаційної води (наприклад, у нітратах і сульфатах). Деякі солі ртуті(II), що виділяються з розчинів (перхлорат, хлорид), не містять кристалізаційної води.

Солі цинку, кадмію і ртуті(II) у розчинах піддаються гідролізу, який у разі солей ртуті(II) призводить до утворення не-

розчинних оксосолей. Тому під час розчинення у воді солей ртуті(II) до розчину додають відповідну кислоту, щоб зменшити ступінь гідролізу. Галогеніди цинку, кадмію і ртуті(II) можна одержати взаємодією цих металів з відповідними галогенами, дією галогеноводнів чи галогеноводневих кислот на їхні оксиди або гідроксиди. Використовують також реакції обміну інших солей елементів(II) з галогеноводневими кислотами або галогенідами лужних металів.

Особливо зручний останній спосіб для добування малорозчинних броміду та йодиду ртуті(II).

Утворення кристалогідратів для галогенідів цинку(II), кадмію(II) і ртуті(II) нехарактерне. Винятками є хлорид і бромід кадмію ($\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CdBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1 - 4$) та фторид ртуті(II) ($\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

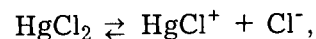
Хлорид і бромід цинку дуже гігроскопічні, для їх зневоднення використовують перегонку в струмені відповідного галогеноводню.

Галогеніди цинку(II), кадмію(II), ртуті(II) — білі кристалічні речовини, лише йодид ртуті(II) HgI_2 має яскраво-червоне забарвлення.

Молекули MeF_2 , що існують у газовій фазі, лінійні внаслідок *sp*-гібридизації валентних орбіталей атомів Zn, Cd і Hg.

Привертає увагу дуже висока розчинність хлориду, броміду та йодиду цинку, хоча фторид цинку у воді практично не розчинний. При переході до кадмію та ртуті розчинність фторидів цих елементів зростає, а інших галогенідів — зменшується: фторид HgF_2 розчинний, сильно гідролізує, бромід HgBr_2 — мало розчинний, а йодид HgI_2 — практично не розчинний у воді.

Цікаві особливості має хлорид ртуті(II) HgCl_2 (*сулема*). Ця сполука розчинна у воді (0,3 моль/л, або 81 г/л), але на відміну від переважної більшості інших солей розчини сулеми не проводять електричний струм. Причиною є те, що ця сіль практично не дисоціює на іони. Стану рівноваги процесу дисоціації відповідає схема



константа рівноваги для якого становить лише $1 \cdot 10^{-7}$. У зв'язку з цим і ступінь гідролізу цієї солі є невеликим. Слід зазначити, що ця сіль погано проводить електричний струм, а отже, погано дисоціює і в розплаві. Електропровідність розплавленої сулеми у 200 000 разів менша, ніж хлориду натрію.

Значно менший ступінь дисоціації, ніж у більшості інших солей (але більший, ніж у HgCl_2) мають розчини йодиду кадмію. Низький ступінь дисоціації цих солей у розчинах можна пояс-

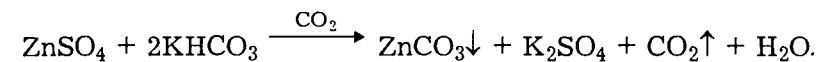
нити, якщо розглядати їх як досить стійкі аквагалогенокомплекси: $[\text{HgCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{CdI}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Нерозчинними солями є сульфід елементів підгрупи цинку. Ці речовини є природними сполуками, тобто компонентами мінералів цих елементів. Чистий сульфід цинку ZnS має біле забарвлення. Сульфід кадмію CdS залежно від способу добування може мати жовтий, оранжевий або червоний колір. У разі добування його за реакціями обміну у водних розчинах він виділяється у вигляді яскраво-жовтого осаду. Сульфід ртуті(II) HgS існує у двох модифікаціях — чорній і червоній. Чорна модифікація HgS утворюється внаслідок перебігу реакцій обміну в розчинах. Внаслідок сублімації вона перетворюється на червону модифікацію, яка існує в природі (*кіновар*).

Розчинність сульфідів ZnS , CdS і HgS у воді дуже мала і становить відповідно $1 \cdot 10^{-12}$, $6 \cdot 10^{-15}$ і $6 \cdot 10^{-27}$ моль/л. Згідно з цими значеннями змінюється і здатність сульфідів реагувати з кислотами. Так, ZnS не реагує з оцтовою кислотою, але розчиняється в розбавленому розчині соляної кислоти, CdS реагує з достатньо концентрованою соляною кислотою, а HgS — лише з концентрованою соляною кислотою під час нагрівання.

У разі додавання карбонатів лужних металів до розчинів солей цинку, кадмію і ртуті(II) утворюються осадки основних карбонатів.

Білий нерозчинний карбонат цинку ZnCO_3 можна добути за нижчих значень рН. Для цього до розчину солей цинку(II) додають розчин гідрокарбонату калію, насиченого оксидом вуглецю(IV):



Аналогічний карбонат кадмію можна добути додаванням розчину карбонату амонію до розчинів солей кадмію за наявності аміаку. Обидва карбонати легко розчиняються в кислотах, у разі нагрівання розкладаються з утворенням оксиду металу і CO_2 . Карбонат ртуті(II) не добуто.

Для цинку(II), кадмію(II) та ртуті(II) характерні реакції комплексоутворення. У ряду $\text{Zn(II)} - \text{Cd(II)} - \text{Hg(II)}$ стійкість комплексів найчастіше зростає. Найхарактерніші координаційні числа 4 і 6, а для ртуті(II) — також і 2.

Цим координаційним числам відповідають sp^3 -, sp^3d^2 - і sp -гібридизація валентних орбіталей останнього енергетичного рівня іонів Me^{2+} . Нижче подано приклади комплексних сполук з різними типами гібридизації центрального атома.

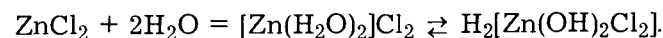
Тип гібридизації	Орбітали іона Me^{2+} , що утворюють σ -зв'язки	Координаційне число	Приклади сполук
sp^3		4	$K_2[Zn(OH)_4]$, $[Zn(H_2O)_4]SO_4$, $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$, ZnO, ZnS, CdS, HgS
sp^3d^2		6	$[Cd(NH_3)_6](NO_3)_2$, $[Cd(NH_3)_6]Cl_2$
sp		2	$[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, $HgNH_2Cl$, $Hg(CN)_2$

Найчастіше цинк(II) утворює тетраедричні сполуки, кадмій(II) — октаедричні, ртуть(II) — лінійні. Оскільки $(n-1)d$ -підрівень у комплексах завершений $[(n-1)d^{10}]$, комплексні іони цих елементів безбарвні.

Найстійкішими в розчинах є комплексні сполуки ртуті(II) з координаційним числом 2, набагато слабкіше приєднуються додаткові ліганди, що добудовують координаційну сферу ртуті(II) до тетраедра.

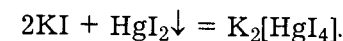
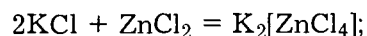
Майже всі сполуки цинку, кадмію й ртуті в кристалічному стані та в розчинах мають координаційну будову. Так, у сульфіді цинку ZnS (*сфалерити*) атоми цинку координують по 4 атоми сірки; кожен атом сірки також сполучений з 4 атомами цинку, здійснюється тетраедротетраедрична координація атомів. Аналогічну будову мають сульфід кадмію і ртуті, оксид цинку.

Як уже зазначалося, солі цинку, кадмію й ртуті в розчинах у кислому середовищі існують у вигляді аквакомплексів, у лужному середовищі іон Zn^{2+} утворює гідросокомплекс. Малодисоційовані у водних розчинах CdI_2 і $HgCl_2$ розглядають як аквагалогенокомплекси. Галогеніди цинку в розбавлених розчинах добре дисоціюють на іони, а в концентрованих розчинах також існують аквагалогенокомплекси, координовані молекули води відщеплюють протони, тому ці розчини мають кислу реакцію:



Концентрований розчин $ZnCl_2$ під час нагрівання здатний реагувати з оксидами металів, тому його використовують для зняття оксидних плівок з металів при паянні.

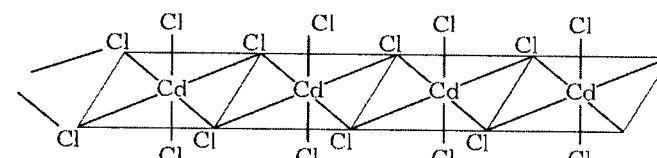
Під дією надлишку галогенідів лужних металів на відповідні галогеніди цинку(II), кадмію(II) і ртуті(II) утворюються аніонні комплекси, причому в разі малорозчинного $HgBr_2$ чи нерозчинного HgI_2 спостерігається їх розчинення:



Тетрайодомеркурат(II) калію $K_2[HgI_4]$ легко розчиняється у воді, в суміші з KOH під назвою *реактив Несслера* його використовують для визначення аміаку.

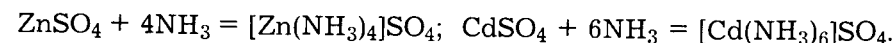
Юліус Несслер (1827–1905) — німецький агрохімік. Розробив низку аналітичних методів, винайшов реактив для визначення аміаку, який дістав назву «реактив Несслера».

У тетрагалогенокомплексах цинку і ртуті(II), наприклад $K_2[ZnCl_4]$ і $K_2[HgI_4]$, аніони мають тетраедричну будову; в аналогічній комплексній сполуці $K_2[CdCl_4]$ — октаедричну, причому октаедри сполучені спільними вершинами (частина атомів хлору координована двома атомами кадмію):

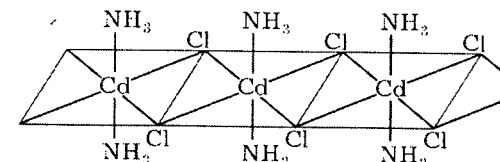


Існують також октаедричні комплекси $Me_4[CdCl_6]$ (де Me — NH_4^+ , K, Rb, Cs).

Під дією розбавленого розчину аміаку на розчини солей цинку і кадмію спочатку утворюються осадки їхніх гідроксидів (або основних солей), а за умови надлишку аміаку — розчинні аміачні комплекси, наприклад:



Навіть у тому разі, коли іон Cd^{2+} координує менше число молекул аміаку, наприклад $CdCl_2 \cdot 2NH_3$, координаційне число кадмію дорівнює 6. Кристалічний $CdCl_2 \cdot 2NH_3$ має будову, аналогічну поданій нижче для іонів $[CdCl_4]^{2-}$:

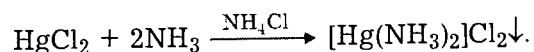


У водних розчинах за умови нестачі аміаку можуть існувати різнолігандні аквааміачні комплекси складу $[Zn(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ та ін. Побічну реакцію утворення осадків гідроксидів пригнічують додаванням до розчину надлишку солі амонію.

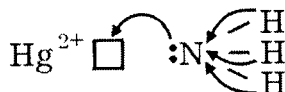
Ртуть(II) може утворювати тетрааміачні комплекси тільки у розчинах, які містять великий надлишок аміаку і солей амонію, наприклад:



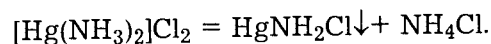
Стійкішими є комплекси ртуті з координаційним числом 2. Так, під дією аміаку на розчин HgCl_2 , який містить також хлорид амонію NH_4Cl , утворюється осад діаміаку:



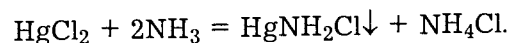
У цій сполуці зв'язок іона Hg^{2+} з молекулою NH_3 досить міцний, тобто неподілена електронна пара молекули NH_3 значно зміщена в бік іона Hg^{2+} . Внаслідок цього і зв'язки N—H стають більш полярними, координований іоном Hg^{2+} аміак набуває здатності до протолітичної дисоціації:



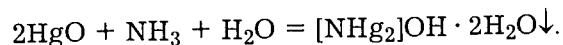
Саме тому в розчинах, де іони NH_4^+ відсутні, комплекс $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ перетворюється на *амідохлорид ртуті*:



Ця сполука утворюється також у разі безпосередньої дії NH_3 на розчин HgCl_2 за відсутності іонів NH_4^+ :



Відомо досить багато інших сполук ртуті(II), в яких лігандом виступає депротонований аміак. Так, під дією аміаку на оксид ртуті(II) утворюється малорозчинна жовта сполука, яку називають *основою Міллона*:

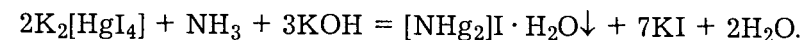


Цю сполуку можна розглядати як похідну NH_4OH , в якому атоми водню в іоні амонію заміщені на катіони Hg^{2+} .

Огюст Нікола Ежен Міллон (1812–1867) — французький хімік. Вивчав (1837–1847) реакції взаємодії азотної кислоти з металами і солей ртуті — з аміаком. Відкрив хлористу кислоту (1842), розробив метод одержання йодату калію. Запропонував (1849) використовувати для визначення білків, що містять тирозин, розчин нітрату ртуті в розбавленому розчині азотної кислоти (виникає спочатку рожеве або жовте, а потім пурпурно-червоне забарвлення; реактив Міллона).

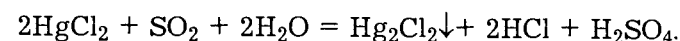
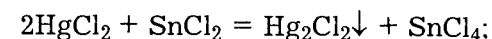
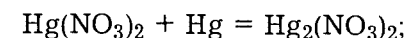
Під дією кислот на основу Міллона утворюються відповідні солі $[\text{NHg}_2]\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (де $\text{X} — \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ та ін.).

Випадання осаду $[\text{NHg}_2]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$, що має інтенсивне жовто-коричневе забарвлення, використовують для виявлення у розчинах аміаку або іонів амонію:

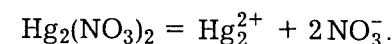


Сполуки ртуті(I). Число сполук ртуті(I) дуже обмежене. Відомі солі лише Hg_2X_2 (де $\text{X} —$ одновалентні аніони), а також аналогічні солі з двовалентними аніонами. Оксид, гідроксид, комплексні сполуки ртуті(I) не добуто.

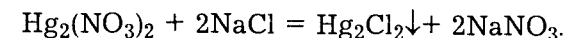
Як уже зазначалося, нітрат ртуті(I) можна одержати дією азотної кислоти на надлишок ртуті. Сполуки ртуті(I) можна добути також відновленням солей ртуті(II), наприклад:



Під час дисоціації розчинних сполук ртуті(I) утворюються іони, в яких атоми ртуті сполучені ковалентним зв'язком $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$, або Hg_2^{2+} :



Угрупування Hg_2^{2+} зберігається в реакціях обміну, наприклад:

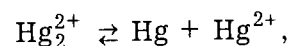


Хлорид ртуті(I) — біла мало розчинна у воді речовина ($2 \cdot 10^{-3}$ г/л), під дією світла поступово чорніє, має історичну назву *каломель* (від грец. *χαλον* — красивий, *μελας* — чорний).

Ця сполука складається з лінійних молекул $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$. Аналогічні властивості й будову мають білі бромід Hg_2Br_2 , тиоціанат $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ і жовтий йодид Hg_2I_2 . Малорозчинними є безбарвні сульфат Hg_2SO_4 та оксалат $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а також червоний хромат Hg_2CrO_4 .

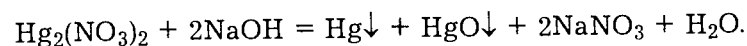
Розчинні солі ртуті(I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ легко піддаються гідролізу, внаслідок чого утворюються осадки оксоосолей. Для пригнічення гідролізу до розчинів солей ртуті(I) додають відповідні кислоти.

Іон Hg_2^{2+} здатний диспропорціювати за схемою

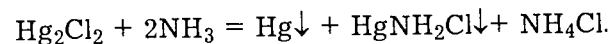


тому сполуки ртуті(I) завжди містять домішки сполук ртуті(II). За наявності іонів ClO_4^- або NO_3^- , які практично не взаємодіють з іонами Hg_2^{2+} і Hg^{2+} , у розчинах встановлюється рівновага, якщо концентрації іонів Hg_2^{2+} і Hg^{2+} співвідносяться між собою як 116 : 1.

Водночас у разі додавання реагентів, які зв'язують іони Hg^{2+} у нерозчинні або комплексні сполуки, процес диспропорціювання відбувається практично повністю. Так, під дією лугів на розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ йде реакція

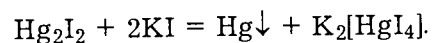


У разі додавання аміаку до Hg_2Cl_2 миттєво утворюються чорний осад дрібнодисперсної ртуті та амідохлорид ртуті(II):

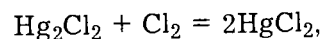


Саме внаслідок перебігу цієї реакції Hg_2Cl_2 дістав назву *каломель*, оскільки в ній утворюються амідохлорид ртуті HgNH_2Cl та дрібнодисперсна ртуть, які зумовлюють чорний колір осаду.

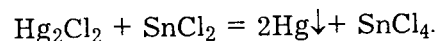
Під дією іонів I^- на Hg_2I_2 також утворюється металічна ртуть у вигляді чорного осаду, а іон Hg^{2+} зв'язується у розчинний *тетрайодомеркурат*:



Під дією окисників сполуки ртуті(I) можуть повністю перетворитись на сполуки ртуті(II):



і навпаки, під дією відновників — на металічну ртуть:



Застосування

Цинк є складовою частиною деяких важливих сплавів, наприклад латуні. Його також застосовують для захисту залізних виробів від корозії. З цієї метою проводять цинкування, тобто нанесення на вироби шару цинку. Цинк зазвичай використовують для виготовлення анодів у хімічних джерелах струму. У вигляді порошку його застосовують як відновник під час добування золота з ціанідних розчинів, під час добування кадмію, міді та срібла, а також у деяких хіміко-технологічних процесах.

Оксид цинку ZnO — білий пігмент фарб, його використовують також як активатор вулканізації й вулканізуючий реагент, каталізатор синтезу метанолу та в інших органічних синтезах. У вигляді мазей, паст, присипок тощо оксид цинку(II) ZnO застосовують у медицині, а також у парфумерії.

Хлорид цинку застосовують під час паяння для очищення поверхні металів від оксидних плівок, для виготовлення зубних цементів. Сульфат цинку використовують у виробництві віскози, мінеральних фарб, глазурей. Сульфід цинку — складова частина люмінофорів, напівпровідник.

Кадмій входить до складу деяких сплавів. Невелика добавка кадмію до міді значно підвищує її міцність. Сульфід кадмію (жовтий) і селенід кадмію (червоний) — пігменти лаків і фарб, їх використовують також у напівпровідникових приладах.

Кадмій та його сполуки застосовують у хімічних джерелах струму, зокрема кадмій — у кадмій-нікелевих акумуляторах, сульфат кадмію та амальгаму кадмію — у гальванічних елементах.

Унікальні властивості ртуті — рідкий стан за звичайних умов, корозійна стійкість, досить висока густина, — роблять її незамінною для виготовлення багатьох приладів (термометрів, манометрів, барометрів, вакуумних насосів, полярографів). Ртуть у великих кількостях застосовують як рідкий катод під час добування лугів електролізом, для добування низки металів амальгамним способом (Au, Ag, Cu, Cd, In та ін.).

Ртуть використовують для виготовлення ефективних освітлювальних приладів — ртутних ламп. Ртуть та її сполуки — каталізатори в деяких органічних синтезах.

Ртуть, кадмій та їхні сполуки дуже отруйні, тому застосування цих елементів намагаються обмежувати.

Розділ 8

f-ЕЛЕМЕНТИ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

У наступних за лантаном та актінієм чотирнадцяти елементів шостого і сьомого періодів періодичної системи електронами заповнюються відповідно *4f*- та *5f*-підрівні атомів. Вони утворюють два сімейства подібних за властивостями елементів — сімейства лантаноїдів і актиноїдів. Для зручності елементи цих сімейств винесено з періодичної системи; вважають, що всі вони належать до побічної підгрупи III групи. Елементи сімейства лантаноїдів умовно розміщені в одній клітинці з лантаном, сімейства актиноїдів — в одній клітинці з актінієм.

8.1. СІМЕЙСТВО ЛАНТАНОЇДІВ

Загальна характеристика

Лантаноїди були відкриті під час дослідження рідкісних мінералів, які містили у зв'язаному вигляді оксиди (їх називали «землями») лантаноїдів, тому лантаноїди разом з подібними до них лантаном та ітрієм називають *рідкісноземельними елементами*.

В атомах елементів шостого періоду електронні підрівні атомів мають заповнюватись у такій послідовності: $6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p$. У *4f*- ($n = 4, l = 3$) та *5d*-підрівнях ($n = 5, l = 2$) суми $n+1$ однакові, однак у *4f*-підрівні головне квантове число менше, він першим має заповнюватись електронами. Водночас співвідношення енергій цих підрівнів залежить також від заряду ядра атома: у разі його зростання енергія *4f*-підрівня знижується швидше, ніж *5d*-підрівня. У лантану меншу енергію має *5d*-підрівень, тому енергетично вигіднішою є електронна конфігурація $5d^1 6s^2$. У наступного елемента — церію Се *4f*- і *5d*-підрівні мають настільки близькі енергії, що на кожному з них розміщується по одному електрону, тому електронна конфігурація валентних підрівнів його атома має формулу $4f^1 5d^1 6s^2$. Далі в атомі празе-

одиму, що розміщений за церієм, *4f*-підрівень стає енергетично вигіднішим, тому валентні електрони розміщені на *6s*- та *4f*-підрівнях, а на *5d*-підрівні електрони відсутні: $4f^3 5d^0 6s^2$. У всіх наступних елементів до європію Еу додаткові електрони розміщуються на *4f*-підрівні, й електронна конфігурація валентних підрівнів атома Еу відповідає формулі $4f^7 5d^0 6s^2$. У наступного за європієм елемента гадолінію на *5d*-підрівні атома знову з'являється один електрон, тому що наполовину заповнений *f*-підрівень має підвищену стійкість, конфігурація $4f^7 5d^1 6s^2$ є вигіднішою, ніж $4f^8 5d^0 6s^2$. В атомі тербію триває заповнення *4f*-підрівня, а на *5d*-підрівні електрони знову відсутні, електронна конфігурація валентних підрівнів Тб відповідає формулі $4f^9 5d^0 6s^2$.

Заповнення *4f*-підрівня продовжується в наступних елементах і закінчується в ітербію: $4f^{14} 5d^0 6s^2$. Нарешті, в останнього елемента цього ряду лютецію на *5d*-підрівні знову з'являється один електрон: Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$. Електронні конфігурації атомів лантану і лантаноїдів наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. Деякі характеристики лантану і лантаноїдів

Заряд ядра	Назва елемента	Відносна атомна маса	Валентні підрівні	Ступінь окиснення	Радіус атома, пм	Радіус іона Me^{3+} , пм	Забарвлення іона Me^{3+}	Вміст у земній корі, % (мол.)
57	Лантан	138,905	$4f^0 5d^1 6s^2$	+3	187,7	106	Відсутнє	$2 \cdot 10^{-4}$
58	Церій	140,12	$4f^1 5d^1 6s^2$	+3, +4	182,5	103	Відсутнє	$6 \cdot 10^{-4}$
59	Празеодим	140,9077	$4f^3 5d^0 6s^2$	+3	182,8	101	Зелене	$9 \cdot 10^{-5}$
60	Неодим	144,24	$4f^4 5d^0 6s^2$	+3	182,1	99	Червоно-фіолетове	$3,5 \cdot 10^{-4}$
61	Прометій	[145]	$4f^6 5d^0 6s^2$	+3	—	98	Рожеве	—
62	Самарій	150,35	$4f^6 5d^0 6s^2$	+2, +3	180,2	96	Жовте	$9 \cdot 10^{-5}$
63	Європій	151,96	$4f^7 5d^0 6s^2$	+2, +3	204,2	95	Блідорожеве	$1,8 \cdot 10^{-5}$
64	Гадоліній	157,25	$4f^7 5d^1 6s^2$	+3	180,2	94	Відсутнє	$1 \cdot 10^{-4}$
65	Тербій	158,9254	$4f^9 5d^0 6s^2$	+3, +4	178,2	92	Блідорожеве	$1 \cdot 10^{-5}$
66	Диспрозій	162,50	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	+3	177,3	91	Жовте	$5 \cdot 10^{-5}$
67	Гольмій	164,9304	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	+3	177,6	89	Жовте	$5 \cdot 10^{-5}$
68	Ербій	167,26	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	+3	175,7	88	Червоно-рожеве	$5 \cdot 10^{-5}$
69	Тулій	168,9342	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	+3	174,6	87	Зелене	$8 \cdot 10^{-6}$
70	Ітербій	173,04	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	+2, +3	194,0	86	Відсутнє	$3 \cdot 10^{-5}$
71	Лютецій	174,967	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	173,4	85	Відсутнє	$1 \cdot 10^{-5}$

Отже, у лантаноїдів реалізуються два близькі за енергією варіанти заповнення валентних підрівнів: $4f^{k+1} 5d^0 6s^2 \rightleftharpoons 4f^k 5d^1 6s^2$, де k — порядковий номер лантаноїду, якщо церій Се вважати першим. Друга електронна конфігурація реалізується для першого, сьомого і чотирнадцятого елементів (Се, Gd, Lu).

Хоча у лантаноїдів можливі два варіанти заповнення валентних підрівнів, різниці між ними можна не надавати великого значення, оскільки перехід одного *4f*-електрона на *5d*-підрівень

потребує невеликих затрат енергії. І справді, в усіх лантаноїдів за рахунок цього електрона та двох електронів 6s-підрівня найстійкішим є ступінь окиснення +3. Число електронів на 4f-підрівні атома мало впливає на властивості лантаноїдів, тому що 4f-орбіталі розміщені в глибині електронної оболонки (на третьому ззовні енергетичному рівні). Ззовні вони екрануються електронами, які перебувають на 6s-, 5s- і 5p-підрівнях (для іонів Me^{3+} — лише 5s- і 5p-електронами), тому f-орбіталі майже не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Все це приводить до того, що всі лантаноїди мають подібні властивості.

Відмінності у властивостях лантаноїдів передусім зумовлені тим, що деякі з них можуть виявляти ступені окиснення, які відрізняються від +3. Так, церій Ce ($4f^1 5d^1 6s^2$) може мати ступінь окиснення +4. Оскільки у нього 4f-підрівень лише починає заповнюватись, він має майже таку саму енергію, що й 5d-підрівень, тому один електрон з 4f-підрівня може легко перейти на 5d-підрівень.

Реалізація ступенів окиснення +4 у тербію Tb, +2 в європійу Eu та ітербію Yb пояснюється підвищеною стійкістю наполовину або повністю заповнених 4f-підрівнів. Справді, таку електронну конфігурацію (f^7 або f^{14}) мають іони Tb^{4+} ($4f^9 5d^0 6s^2 \xrightarrow{-4e^-} 4f^7 5d^0 6s^0$), Eu^{2+} ($4f^7 5d^0 6s^2 \xrightarrow{-2e^-} 4f^7 5d^0 6s^0$), Yb^{2+} ($4f^{14} 5d^0 6s^2 \xrightarrow{-2e^-} 4f^{14} 5d^0 6s^0$). Крім того, можливі дуже нестійкі ступені окиснення +4 і +5 у празеодиму Pr, +4 у диспрозію Dy, +2 у самарійу Sm і тулію Tm. Характерні ступені окиснення та деякі інші характеристики лантаноїдів наведено в табл. 8.1. Серед ступенів окиснення, які відрізняються від +3, порівняно стійким є лише ступінь окиснення +4 у церію.

Відмінності у властивостях лантаноїдів пов'язані також зі зменшенням радіусів їхніх атомів та іонів у ряду церій — лютецій внаслідок f-стиснення (лантаноїдне стиснення). Явище f-стиснення зумовлене збільшенням енергії притягання зовнішніх валентних електронів до ядра, заряд якого зростає від +58 у церію до +71 у лютецію. Цей ефект лише частково компенсується зростаючою екранувальною дією f-електронів, число яких змінюється від одного у церію до чотирнадцяти — у лютецію. В результаті металічні радіуси атомів зменшуються від 187 пм у La і 183 пм у Ce до 173 пм у Lu, послідовно зменшуються і радіуси іонів Me^{3+} (див. табл. 8.1).

Поширення в природі

Як уже зазначалося, лантаноїди разом з лантаном та ітрієм називають рідкісноземельними елементами (РЗЕ), хоча насправді вони не такі вже й рідкісні, оскільки їх вміст у земній корі не

дуже малий (див. табл. 8.1). Так, вміст одного з найменш поширених з них елементів — тулію — більший, ніж ртуті або селену.

Лантаноїди з непарними порядковими номерами містяться в земній корі в набагато меншій кількості, ніж лантаноїди з парними порядковими номерами. Якщо прийняти вміст усіх лантаноїдів у земній корі за 100 %, то відносний вміст кожного з рідкісноземельних елементів, за даними норвезького геохіміка В. М. Гольдшмідта (1888–1947), становить:

Лантаноїди	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Порядковий номер	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Вміст, %	7	31	5	18	0	7	0,3	7	1	7	1,2	6	1	7	1,5

Головним джерелом лантаноїдів є монацит, який в основному складається з фосфатів $MePO_4$ (де Me — всі рідкісноземельні елементи), причому лантан, церій, празеодим, неодим становлять близько 90 % загального вмісту лантаноїдів в цьому мінералі. РЗЕ містяться також у *бастнезиті* $MeFCO_3$, *лопариті* $(Na, Ca, Me)_2(Ti, Nb, Ta)_2O_6$ та як домішки в природних фосфатах — *апатитах* і *фосфориті*.

Прометій у земній корі практично відсутній. Його можна добути з відпрацьованого ядерного палива реакторів, де утворюється нуклід ^{147}Pm .

Історична довідка

Історія відкриття лантаноїдів тривала майже півтора століття — від 1803 р., коли був відкритий церій, до 1945 р. — року відкриття прометію. Труднощі в дослідженні цих елементів спричинені тим, що в своїх мінералах вони містяться в суміші, а процеси розділення достатньо складні і тривалі, тому лише застосування іонообмінних методів вже в другій половині ХХ ст. дало змогу одержати достатньо чистими всі лантаноїди. Крім того, складним є і процес добування простих речовин з їхніх сполук. Наприклад, після відкриття церію в 1803 р. минуло понад 70 років, доки в 1875 р. добули металічний церій.

До початку ХХ ст. у вчених не було надійних методів ідентифікації елементів. Щоб відрізнити елементи, вчені спирались на значення атомних мас, які могли стосуватись і суміші елементів. Лише відкриття спектрального методу аналізу, започаткованого працями Р. В. Бунзена і Г. Р. Кірхгофа (1824–1887), а також відкриття закону Мозлі дало змогу дослідникам надійно відрізнити один елемент від іншого і визначати їхні порядкові номери.

Церій був відкритий в 1803 р. шведським хіміком Й. Я. Берцеліусом та німецьким хіміком М. Г. Клапротом у «церівій землі». У 1836 р. шведський хімік К. Г. Мосандер встановив, що до складу «церівіої землі» входить також і лантан. Празеодим і неодим були відкриті в 1885 р. австрійським хіміком К. Ауером фон Вельсбахом (1858–1929), який довів, що відкритий раніше елемент «дидим» є сумішшю двох елементів з порядковими номерами 59 і 60.

Про відкриття елемента № 61 було багато повідомлень, однак усі вони виявились помилковими. Німецький хімік І. Ноддак у 1931 р. висловила гіпотезу, що елемент № 61 у земній корі відсутній, оскільки всі його ізотопи нестійкі, радіоактивні. Нарешті, в 1945 р. американський фізик Л. Гленденін (1918–1995) із співробітниками виділив цей елемент із продуктів ланцюгового розпаду ^{235}U . Найстабільніший нуклід ^{147}Prm має період напіврозпаду 2,7 року.

Європій було відкрито в 1907 р. французьким хіміком Е. А. Демарсе (1852–1903).

Гадоліній у 1880 р. виявив у рідкісному мінералі *гадолініті* швейцарський хімік Ж. Ш. Г. Мариньяк (1817–1894).

Сполуки тербію та ербію вперше були виділені з мінералу *ітербіту* в 1843 р. шведським хіміком К. Мосандером.

Диспрозій відкрив у 1886 р. як домішку до тербію французький хімік П. Е. Лекок де Буабодран.

Гольмій і тулій відкрив у 1879 р. шведський хімік П. Т. Клеве (1840–1905).

Сполуку ітербію вперше виявив у 1878 р. швейцарський хімік Ж. Ш. Г. Мариньяк під час дробної кристалізації нітратів, добутих взаємодією азотної кислоти з оксидом ербію, який містив ітербій як домішку.

Аналогічно під час вивчення фракцій, добутих кристалізацією нітрату ітербію, французький хімік Ж. Урбен (1872–1938) у 1907 р. виявив домішку нітрату нового елемента — лютецію.

Загальні схеми, які ілюструють основні результати багаторічних досліджень церівієвих та ітрієвих «рідкісних земель», наведено на рис. 8.1, 8.2. Ці схеми дають уявлення про процес поступового розділення «земель» та встановлення їх складу. Часто за сполуку якогось елемента визнавали суміші «земель» або недостатньо чисті препарати окремих елементів (на схемах вони взяті в дужки). Серед помилково відкритих елементів особливо багато рідкісноземельних.

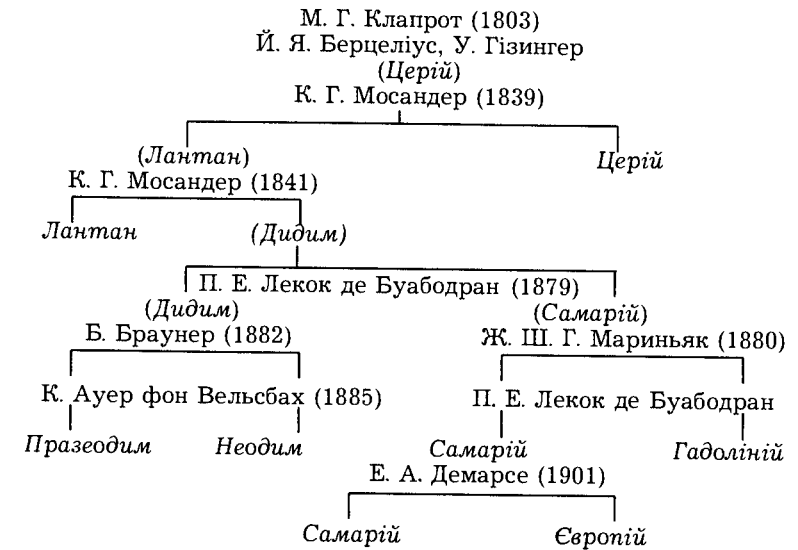


Рис. 8.1. Хронологія відкриття рідкісноземельних елементів церівіої групи

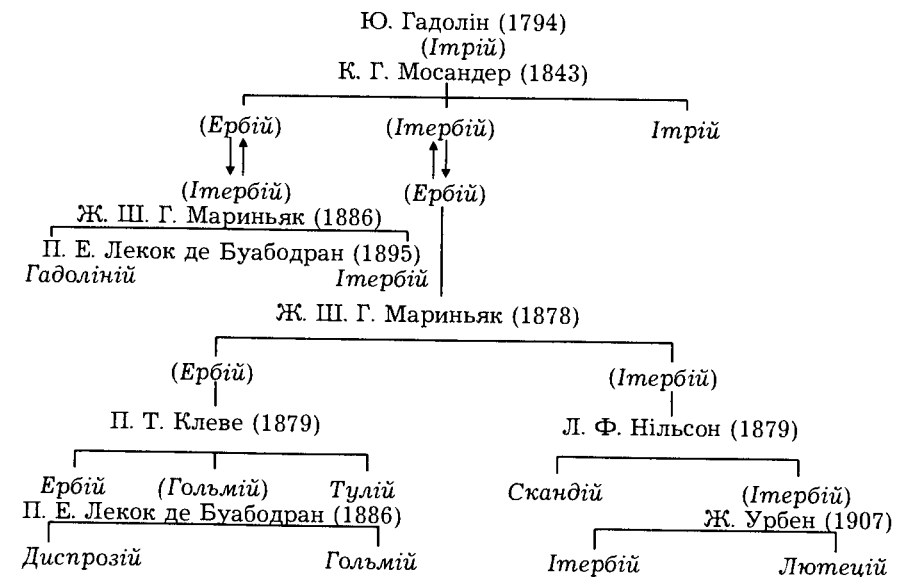


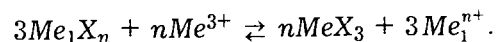
Рис. 8.2. Хронологія відкриття рідкісноземельних елементів ітрієвої групи

Прості речовини

Добування. Добування лантаноїдів — складне технічне завдання, оскільки в мінералах вони майже завжди містяться в суміші, а процесам розділення заважає близькість хімічних властивостей.

Після збагачення руди для добування та розділення лантаноїдів використовують різні методи, але всі ці процеси досить складні й тривалі.

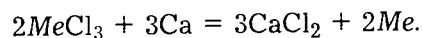
Насамперед використовують дробну кристалізацію, яка ґрунтується на відмінності розчинності солей чи інших сполук лантаноїдів, пов'язаній зі зміною радіусів іонів Me^{3+} внаслідок f -стиснення. Так, у разі поступового додавання розчину лугу або аміаку до розчину, який містить суміш лантаноїдів, спочатку осаджується $Sc(OH)_3$, потім $Lu(OH)_3$ і так далі до $La(OH)_3$. Проте розділення лантаноїдів методом дробної кристалізації є неповним. Для добування чистих препаратів розчин суміші солей лантаноїдів пропускають крізь колонку з катіонітом. Катіоніти — це нерозчинні високомолекулярні органічні сполуки або алюмосилікати, здатні обмінювати свої катіони (Me_1^{n+}), на катіони, які містяться в розчині, наприклад на катіони лантаноїдів (Me^{3+}):



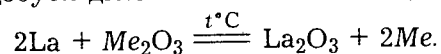
У міру зменшення радіусів іонів Me^{3+} зростає стійкість їхніх аквакомплексів, тому катіоніт гірше зв'язує катіони важких лантаноїдів, і вони першими виходять з колонки під час пропускання розчину, який містить суміш іонів Me_1^{n+} (тобто в разі перебігу зворотної реакції).

Найпростіше із суміші лантаноїдів виділити церій, який порівняно легко переходить у ступінь окиснення +4. Сполуки $Ce(IV)$ добувають кристалізацією його малорозчинних сполук або екстракцією.

Лантаноїди відновлюють з їхніх хлоридів чи фторидів магній- або кальційтермічним методом, наприклад:



Реакції з кальцієм відбуваються інтенсивніше і повніше, але рештки магнію легше вилучити із суміші, оскільки він має нижчу температуру кипіння. Цим способом, тобто дією кальцію або магнію, не можна добути самарій Sm, європій Eu та ітербій Yb, які відновлюються не до металів, а до сполук зі ступенем окиснення +2 з утворенням хлоридів $MeCl_2$ або фторидів MeF_2 . Ці метали можна добути дією лантана на їх оксиди:



Лантаноїди добувають також електролізом суміші солей, які містять хлориди $MeCl_3$, $NaCl$, KCl або $CaCl_2$.

Фізичні властивості. Всі лантаноїди — тугоплавкі сріблясто-білі метали, на повітрі вони швидко тьмяніють, покриваючись плівкою оксидів. Деякі їх властивості наведено в табл. 8.2.

Таблиця 8.2. Фізичні властивості лантаноїдів

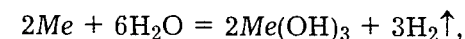
Лантаноїд	Густина, г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C	Лантаноїд	Густина, г/см ³	$t_{пл}$, °C	$t_{кип}$, °C
Ce	6,68	798	3467	Tb	8,23	1353	3041
Pr	6,77	935	3212	Dy	8,54	1407	2335
Nd	7,01	1024	3027	Ho	8,78	1460	2700
Pm	7,26	~1035	~3200	Er	9,05	1522	2510
Sm	7,54	1072	1800	Tm	9,31	1545	1727
Eu	5,26	826	1439	Yb	6,97	816	1193
Gd	7,90	1312	3000	Lu	9,84	1660	3315

Привертають увагу аномально низькі густини, температури плавлення і кипіння європію Eu ($4f^75d^06s^2$) та ітербію Yb ($4f^{14}5d^06s^2$). Очевидно, це пов'язано з меншою участю напівзаповненого (f^7) або завершеного (f^{14}) підрівня в металічному зв'язку.

Хімічні властивості. Як і лантан, лантаноїди є досить активними металами. Внаслідок f -стиснення хімічна активність лантаноїдів дещо зменшується, стандартні електродні потенціали, які відповідають стану рівноваги $Me^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Me$, змінюються від $-2,52$ В у лантану і $-2,42$ В у церію до $-2,25$ В у лютецію.

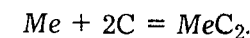
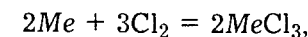
Їхні хімічні властивості подібні до властивостей лантану.

Вони реагують з водою з виділенням водню, повільно — за кімнатної температури і швидко — під час нагрівання:



легко згоряють у повітрі з утворенням оксидів Me_2O_3 (лише церій на відміну від решти лантаноїдів під час згорання утворює оксид CeO_2). Здатність до самозаймання невеликих часточок металів (*пирофорність*) використовують під час виготовлення «кремнів» для запальничок, трасуючих куль тощо.

Усі метали легко реагують з галогенами, сіркою, вуглецем, воднем з утворенням сполук, аналогічних тим, які утворює лантан:



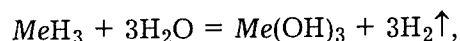
Вони легко розчиняються в кислотах:



крім HF і H₃PO₄, оскільки в цьому разі метали покриваються захисними плівками нерозчинних фторидів і фосфатів.

Сполуки

Сполуки лантаноїдів(III). Сполуки лантаноїдів за складом і властивостями подібні до сполук лантану. Гідриди лантаноїдів, склад яких може змінюватися від MeH₂ до MeH₃, є енергійними відновниками. Подібно до гідридів лужноземельних металів вони швидко реагують з водою з виділенням водню:



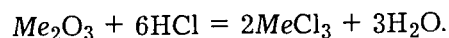
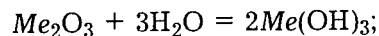
а також реагують з киснем.

Оксиди лантаноїдів Me₂O₃ — це міцні сполуки, переважно тугоплавкі. Вони характеризуються високими значеннями теплоти утворення (табл. 8.3).

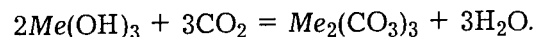
Таблиця 8.3. Теплота утворення оксидів лантаноїдів

Оксид	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	Оксид	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	Оксид	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль
CeO ₂	1095	Eu ₂ O ₃	1640	Er ₂ O ₃	1900
Ce ₂ O ₃	1810	Dy ₂ O ₃	1860	Tu ₂ O ₃	1885
Pr ₂ O ₃	1900	Ho ₂ O ₃	1880	Yb ₂ O ₃	1810
Nd ₂ O ₃	1800	Gd ₂ O ₃	1810	Lu ₂ O ₃	1880

Оксиди лантаноїдів мають основні властивості, добре розчиняються в кислотах, взаємодіють з водою:



Одержані за реакціями обміну із солей або взаємодією Me₂O₃ з водою гідроксиди мають типові основні властивості. Вони реагують навіть зі слабкими кислотами з утворенням солей і здатні зв'язувати вуглекислий газ з утворенням карбонатів:



У ряду гідроксидів від Ce(OH)₃ до Lu(OH)₃ у зв'язку зі зменшенням радіусів іонів Me³⁺ дещо послаблюється основний ха-

рактер гідроксидів, зменшуються їхня термічна стійкість і розчинність у воді. Так, добуток розчинності La(OH)₃ становить 1 · 10⁻¹⁹, Ce(OH)₃ — 1 · 10⁻²⁰ і далі зменшується до 2,5 · 10⁻²⁴ для Lu(OH)₃.

Нітрати, сульфати, хлориди лантаноїдів розчинні у воді, а їхні фториди, карбонати та фосфати нерозчинні.

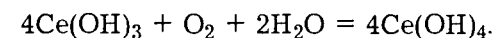
Іони лантаноїдів Me³⁺ у водних розчинах мають певне забарвлення (див. табл. 8.1). Незабарвленими є іони Me³⁺ з конфігурацією 4f⁰ (La³⁺), 4f⁷ (Gd³⁺), 4f¹⁴ (Lu³⁺), а також 4f¹ (Ce³⁺), 4f¹³ (Yb³⁺). На відміну від іонів d-елементів у спектрах іонів лантаноїдів простежуються вузькі смуги, причому їх положення мало залежить від природи партнерів по зв'язку.

Всі іони Me³⁺, крім Lu³⁺, мають неспарені електрони і виявляють парамагнітні властивості. На магнітні властивості сполук партнери по хімічному зв'язку також не впливають. Все це підтверджує незначну участь f-орбіталей в утворенні хімічних зв'язків.

Координаційні числа іонів лантаноїдів Me³⁺ змінюються від 6 до 12, найхарактернішими є 7, 8 і 9.

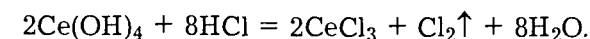
Для лантаноїдів зі ступенем окиснення +3 характерним є утворення подвійних солей, наприклад K₂SO₄ · Me₂(SO₄)₃ · 2H₂O, 2NH₄NO₃ · Me(NO₃)₃ · 4H₂O. Відмінність у розчинності цих солей використовують для розділення лантаноїдів.

Сполуки лантаноїдів(IV). Такі сполуки відомі для церію, тербію та празеодиму. Порівняно стійким цей ступінь окиснення є для церію. Як уже зазначалося, внаслідок взаємодії металічного церію з киснем утворюється оксид CeO₂. Гідроксид Ce(OH)₃ легко окиснюється навіть за звичайних умов киснем повітря:



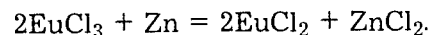
Гідроксид церію(IV) Ce(OH)₄ — желатиноподібна маса жовтого кольору, яка має змінний склад (CeO₂)_x(H₂O)_y. Оксид і гідроксид церію(IV) виявляють переважно основні властивості. Так, CeO₂ повільно розчиняється в сильних кислотах, швидкість реакцій з кислотами зростає в разі додавання відновників. Під дією сильних кислот на Ce(OH)₄ утворюються розчини оранжевого кольору, які містять аквакомплекс [Ce(H₂O)_n]⁴⁺. Відомі деякі солі Ce(IV), наприклад сульфат Ce(SO₄)₂, перхлорат Ce(ClO₄)₄.

У кислому середовищі сполуки Ce(IV) є сильними окисниками. У стані рівноваги Ce⁴⁺ + 1e⁻ ⇌ Ce³⁺ в розчині хлорної кислоти стандартний електродний потенціал становить 1,70 В. Так, церій(IV) здатний окиснити іони Cl⁻:



Тербій(IV), а особливо празеодим(IV), дуже малостійкі, для них відомі тільки відповідні оксиди і фториди.

Сполуки лантаноїдів(II). Ступінь окиснення +2 найстійкіший для європію. Іон Eu^{2+} можна добути відновленням Eu^{3+} цинком або магнієм, наприклад:



За хімічними властивостями сполуки Eu(II) подібні до сполук Ba(II) . Сульфат EuSO_4 і карбонат EuCO_3 не розчинні у воді, а гідроксид Eu(OH)_2 розчиняється добре. Іон Eu^{2+} окиснюється на повітрі.

Іони Sm^{2+} і Yb^{2+} можна одержати під дією амальгами натрію на розчині солей Sm(III) і Yb(III) . Іони Sm^{2+} і Yb^{2+} у водному розчині нестійкі, досить швидко окиснюються, відновлюючи водень. Ще менш стійкими є сполуки Tm(II) і Nd(II) .

Застосування

Незважаючи на невеликий вміст у земній корі й труднощі, пов'язані з розділенням і очищенням сполук лантаноїдів, вони застосовуються дедалі ширше.

Рідкісноземельні метали є цінними легуючими компонентами чавунів, сталей, титанових, магнієвих та мідних сплавів.

Це пояснюється високою спорідненістю цих металів до кисню та інших неметалів (сірки, фосфору, азоту), що дає змогу розкиснити метали, тобто зв'язати і перевести в шлаки небажані домішки, в тім числі і гази, що спричинюють утворення раковин. У разі застосування лантаноїдів як легуючих компонентів добувають ковкий чавун.

Оксиди лантану і лантаноїдів використовують як каталізатори і промотори каталізаторів. Лантаноїди є складовою частиною багатьох лазерних матеріалів.

Сплави на основі чистих гадолінію і диспрозію застосовують як робочі тіла — холодоагенти екологічно чистого криогенного обладнання. Рідкісноземельні метали мають унікальні магнітні властивості, їх застосовують для виготовлення високоякісних магнітів. Крім того, сполуки лантаноїдів є компонентами високотемпературної надпровідникової кераміки.

Лантаноїди та їхні сполуки все ширше застосовуються для виготовлення нової техніки, високотехнологічного обладнання.

8.2. СІМЕЙСТВО АКТИНОЇДІВ

Загальна характеристика

У наступних після актинію чотирнадцяти елементів сьомого періоду заповнюється електронами 5f-підрівень, і аналогічно лантаноїдам вони належать до сімейства актиноїдів. Відмінність полягає у більшій енергетичній близькості 5f- і 6d-підрівнів, особливо в актиноїдів, що містяться на початку ряду. В міру зростання заряду ядра атома енергія 5f-підрівня зменшується швидше, ніж 6d-підрівня, тому 5f-підрівень поступово стає енергетично вигіднішим (рис. 8.3).

Перші елементи сімейства актиноїдів є одночасно як f-, так і d-елементами, тобто валентні електрони в їхніх атомах розміщені частково на 5f- і на 6d-підрівнях. Крім того, валентними в них є електрони останнього енергетичного рівня ($7s^2$). Так, в атомі торію Th валентні електрони розміщені ще переважно на 6d-під-

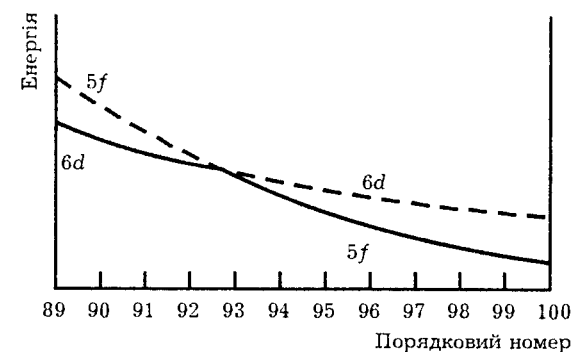


Рис. 8.3. Енергія 5f- і 6d-підрівнів атомів сімейства актиноїдів

рівні, електронна конфігурація валентних підрівнів $5f^0 6d^2 7s^2$. В атомах наступних елементів протактинію Pa та урану U валентні електрони розподілені між 5f- і 6d-підрівнями, крім того, два електрони розміщені на 7s-підрівні: протактиній Pa — $5f^2 6d^1 7s^2$ або $5f^1 6d^2 7s^2$, уран U — $5f^3 6d^1 7s^2$. Однак, починаючи з нептунію Np, 5f-підрівень стає дещо енергетично вигіднішим, і валентні електрони розміщуються на 5f- і 7s-підрівнях: нептуній Np — $5f^5 6d^0 7s^2$, плутоній Pu — $5f^6 6d^0 7s^2$, америцій Am — $5f^7 6d^0 7s^2$. У наступного за америцієм Am елемента кюрію Cm, як і у сьомого лантаноїду — гадолінію, в зв'язку з підвищеною стійкістю наполовину заповненого f-підрівня атома один електрон знову з'являється на 6d-підрівні: кюрій Cm — $5f^7 6d^1 7s^2$. Далі у берклію Bk можливі два енергетично близькі стани: Bk $5f^8 6d^1 7s^2$ або $5f^9 6d^0 7s^2$. У важких актиноїдів від каліфорнію Cf до нобелію No 5f-підрівень атома енергетично вигідніший, ніж 6d: каліфорній Cf — $5f^{10} 6d^0 7s^2$, ейнштейній Es — $5f^{11} 6d^0 7s^2$, фермій Fm — $5f^{12} 6d^0 7s^2$, менделєвій Md — $5f^{13} 6d^0 7s^2$, нобелій No — $5f^{14} 6d^0 7s^2$. У нобелію No заповнення 5f-підрівня завер-

щується, тому в атомі останнього актиноїду лоуренсію Lr знову на $6d$ -підрівні з'являється один електрон: Lr — $5f^{14}6d^17s^2$.

Отже, аналогічно лантаноїдам, електронні конфігурації валентних підрівнів атомів майже усіх актиноїдів можна подати формулою: $5f^{k+1}6d^07s^2 \rightleftharpoons 5f^k6d^17s^2$, де k — номер актиноїду, якщо торій Th вважати першим ($k = 1$). Другий із цих варіантів реалізується для урану U, кюрію Cm, лоуренсію Lr, в одному з варіантів розподілу електронів у атомах протактинію Pa та берклію Bk; перший варіант — у більшості інших актиноїдів. Цій формулі не відповідає тільки розподіл електронів у атомі торію Th та один зі станів атома протактинію Pa, в яких на d -підрівні можуть перебувати два електрони.

Ступені окиснення важких актиноїдів, у яких $5f$ -підрівень атомів вже енергетично вигідніший, ніж $6d$, аналогічні ступеням окиснення лантаноїдів. Тобто, починаючи з америцію Am, найхарактернішим стає ступінь окиснення +3. Водночас, оскільки перші елементи ряду актиноїдів — торій Th, протактиній Pa, уран U є і f -, і d -елементами, вони виявляють подібність не лише до інших f -елементів, а й до d -елементів відповідних підгруп, тому для цих елементів найхарактерніші ступені окиснення відповідно +4, +5 і +6. Усі $5f$ -електрони цих елементів можуть переходити на $6d$ -підрівень і брати участь в утворенні хімічних зв'язків. У наступних елементах — нептунію Np, плутонію Pu та америцію Am у зв'язку зі стабілізацією $5f$ -підрівня атомів значення характерних ступенів окиснення поступово зменшуються до +3: Np +5, Pu +4, Am +3.

Слід зазначити, що $5f$ -орбіталі мають значно більші розміри, ніж $4f$ -орбіталі. Вони разом із $6d$ - і $7s$ -орбіталами можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків, тому ступені окиснення актиноїдів взагалі більш різноманітні, ніж лантаноїдів (табл. 8.4; найстійкіші ступені окиснення виділено темним шрифтом).

Таблиця 8.4. Ступені окиснення актиноїдів і радіуси іонів Me^{3+}

Елемент	Ступінь окиснення	Радіус іона Me^{3+} , пм	Елемент	Ступінь окиснення	Радіус іона Me^{3+} , пм
Th	+3, +4	108	Bk	+3, +4	98
Pa	+3, +4, +5	105	Cf	+2, +3	97,7
U	+3, +4, +5, +6	103	Es	+2, +3	
Np	+3, +4, +5, +6, +7	101	Fm	+2, +3	
Pu	+3, +4, +5, +6, +7	100	Md	+2, +3	
Am	+2, +3, +4, +5, +6	99	No	+2, +3	
Cm	+3, +4	98,5	Lr	+3	

У ряду актиноїдів, як і в ряду лантаноїдів, простежується зменшення радіусів атомів і іонів (ефект f -стиснення) (див. табл. 8.4).

Розміщення цих елементів у періодичній системі тривалий час було предметом дискусії. Торій Th, протактиній Pa, уран U, які за властивостями подібні до d -елементів, спочатку були розміщені в побічних підгрупах відповідно IV, V та VI груп (у клітинках, де нині розміщені 104-, 105- і 106-й елементи). Уран довго був останнім елементом періодичної системи, але після відкриття перших трансуранових елементів нептунію Np, плутонію Pu та наступних за ними елементів, а також вивчення їхніх властивостей стало зрозуміло, що всі ці елементи подібні за хімічними властивостями до лантаноїдів. В атомах цих елементів заповнюється $5f$ -підрівень, тому за пропозицією американського вченого Г. Т. Сиборга (нар. 1912) вони були об'єднані в сімейство актиноїдів і за аналогією з лантаноїдами винесені з періодичної системи.

Поширення в природі

Усі актиноїди є радіоактивними. Найстабільніші ізотопи мають торій та уран, зокрема періоди напіврозпаду нуклідів ^{232}Th , ^{235}U та ^{238}U відповідно становлять $1,39 \cdot 10^{10}$, $7,1 \cdot 10^8$ і $4,5 \cdot 10^9$ років.

Торій та уран містяться в земній корі, їхні молярні частки дорівнюють відповідно $6 \cdot 10^{-5}$ і $2 \cdot 10^{-5}$ %. Головними мінералами цих елементів є *торит* ThSiO_4 та *ураніт* U_3O_8 (або $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$). Торій є складовою частиною мінералу *монациту*. Уран входить до складу багатьох мінералів: *карнотиту* $\text{KUO}_2\text{VO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, *настурану* $\text{UO}_{2,0-2,6}$ та ін. При цьому руди урану зазвичай містять не більше як 0,5 % корисного мінералу.

Протактиній є незначною домішкою в уранових рудах, молярна частка цього елемента в земній корі становить лише $8 \cdot 10^{-12}$ %.

Усі інші актиноїди в природі практично не трапляються, вони добуті штучно за ядерними реакціями.

Історична довідка

Першим з актиноїдів був відкритий уран. У 1789 р. німецький хімік М. Г. Клапрот під час дослідження смоляної руди виявив нову речовину, яку на честь відкриття планети Уран також було названо *ураном*. Металічний уран у 1841 р. добув французький хімік Е. М. Пеліго.

Торій відкрив у 1829 р. шведський хімік Й. Я. Берцеліус, який з мінералу ториту виділив *торієву землю*.

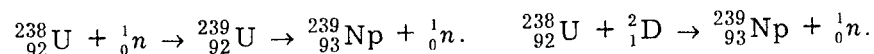
Майже через 90 років (у 1917 р.) німецькі дослідники О. Ган (1879–1969) і Л. Мейтнер (1878–1968) під час дослідження спо-

лук урану відкрили протактиній, вміст якого становить лише близько 1 г на 10 т уранової руди.

Із часу створення періодичної системи і до сорокових років XX ст. уран вважали останнім елементом періодичної системи. З розвитком ядерної фізики виникла ідея синтезу *трансуранових* (тобто розміщених за ураном) елементів. Першу спробу добування таких елементів зробив італійський фізик Е. Фермі (1901–1954) у 1935 р. Перший з цих елементів нептуній був добутий і надійно ідентифікований у 1940 р. американськими вченими Е. М. Мак-Мілланом (1907–1986) та Ф. Абельсоном (1913–1986), а також групою вчених під керівництвом американського вченого Г. Т. Сиборга. Ця група за порівняно короткий термін з 1940 по 1961 рр. добула ізопои всіх трансуранових актиноїдів з 93 по 103. Нині вчені різних країн працюють над синтезом інших елементів сьомого періоду.

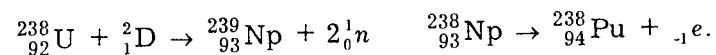
Трансуранові актиноїди були добути за такими схемами ядерних реакцій:

Нептуній (1940 р.):

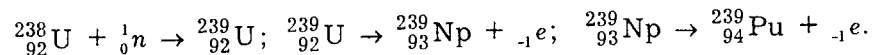


Найстійкішим є нуклід нептунію ${}_{93}^{237}\text{Np}$ з періодом напіврозпаду $2,2 \cdot 10^6$ років.

Плутоній (1940 р., Г. Т. Сіборг та ін.):

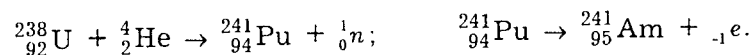


Плутоній утворюється в ядерних реакторах за реакціями:



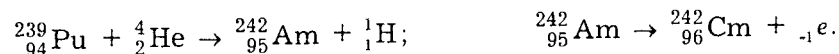
Період напіврозпаду нукліда плутонію ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ становить 24 тис. років.

Америцій (1944 р., Г. Т. Сіборг та ін.):



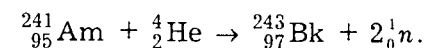
Найстійкіший нуклід америцію ${}_{95}^{243}\text{Am}$ має період напіврозпаду 10 тис. років.

Кюрій (1944 р., Г. Т. Сіборг та ін.):

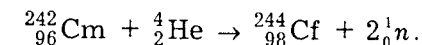


Найстійкішим нуклідом кюрію є ${}_{96}^{245}\text{Cm}$ з періодом напіврозпаду 500 років.

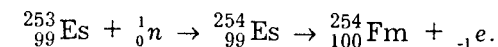
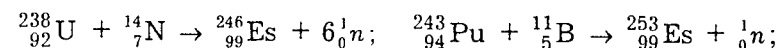
Берклій (1949 р., Г. Т. Сіборг та ін.):



Нуклід берклію ${}_{97}^{243}\text{Bk}$ має період напіврозпаду 4,6 року.
Каліфорній (1950 р., Г. Т. Сіборг та ін.):

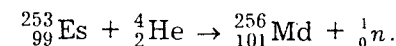


Ейнштейній і фермій були виявлені в продуктах термоядерного вибуху в 1952 р. Г. Т. Сіборгом та А. Гіорсо (1915–1992). Згодом, у 1954 р. Г. Т. Сіборг із співробітниками добули ейнштейній і фермій під час бомбардування урану чи плутонію важкими (порівняно з α -частинками) ядрами азоту і бору:

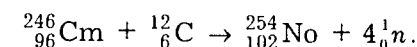


Періоди напіврозпаду найстійкіших нуклідів ${}_{99}^{254}\text{Es}$ і ${}_{100}^{253}\text{Fm}$ становлять відповідно 254 та 4,5 доби.

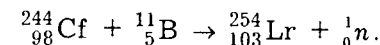
Менделевій (1955 р., Г. Т. Сіборг та ін.):



Нобелій (1966 р., Г. М. Флеров та ін.):



Лоуренсій (1961 р., А. Гіорсо):



Періоди напіврозпаду найстійкіших нуклідів ${}_{102}^{254}\text{No}$ і ${}_{103}^{254}\text{Lr}$ відповідно дорівнюють 3 і 8 с.

Всі елементи, які розміщені після плутонію, були добути в незначних кількостях. При зростанні заряду ядра елементів періоди напіврозпаду їх ізопоів швидко зменшуються.

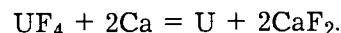
Прості речовини

Добування. Як уже зазначалося, торій та уран — два актиноїди, які містяться в земній корі (вміст протактинію незначний). Ці елементи добувають у промислових масштабах, і вони (особливо уран) є основою ядерної енергетики, тому далі деталь-

ніше розглянемо властивості цих металів та їхніх сполук. Головним джерелом торію є монацитовий пісок. Після обробки мінералу концентрованим розчином лугу не розчинні в ньому гідроксиди розчиняють у соляній кислоті. З цього розчину торій екстрагують розчином трибутилфосфату в гасі.

Для добування урану після збагачення на руду діють азотною або сірчаною кислотою за наявності окисника, наприклад оксиду мангану(IV) MnO_2 . З цих розчинів уран екстрагують розчином трибутилфосфату в гасі, діетиловим ефіром або іншими органічними розчинниками. Використовують також іонообмінні методи.

Далі торій та уран найчастіше переводять у фториди ThF_4 і UF_4 , з яких добувають торій, відновлюючи його кальцієм, а уран — кальцієм або магнієм, наприклад:



Реакція UF_4 з кальцієм відбувається енергійніше, але магній дешевший, ніж кальцій, крім того, він більш легкий, тому домішки магнію легше видаляти нагріванням урану у вакуумі.

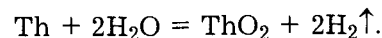
Обидва метали можна також добувати електролізом розплаву, який містить фторидні комплекси $K[MeF_5]$, а також хлориди лужних металів і хлорид кальцію (для зменшення температури плавлення).

Фізичні властивості. Торій та уран — сріблясто-білі тверді метали, на повітрі швидко покриваються темною плівкою оксидів і нітридів.

Деякі фізичні властивості металічних торію та урану наведено нижче:

Властивість	Th	U
Густина, г/см ³	11,72	19,05
Температура плавлення, °C	1750	1132

Хімічні властивості. Торій та уран — хімічно активні метали, уран дещо активніший. Так, обидва метали реагують з водою з витісненням водню й утворенням оксидів MeO_2 , наприклад:



Торій швидко реагує із соляною кислотою і царською горілкою, повільно — з азотною, сірчаною і плавиковою кислотами. Уран легко розчиняється в соляній та азотній кислотах, повільно — у плавиковій кислоті.

Обидва метали енергійно реагують з багатьма неметалами. З воднем торій реагує під час нагрівання, а уран — за звичайних

умов з утворенням сполук, склад яких наближається до MeH_3 . З киснем торій утворює оксид ThO_2 , а уран — низку сполук, склад яких змінюється від UO_2 до UO_3 , зокрема U_3O_8 ($UO_2 \cdot 2UO_3$), із фтором — фториди ThF_4 і UF_4 (за умови надлишку фтору — UF_6); із хлором — хлориди $ThCl_4$ та UCl_4 (за умови надлишку хлору — UCl_5 , який легко розкладається на UCl_4 та UCl_6).

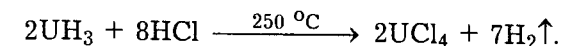
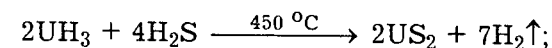
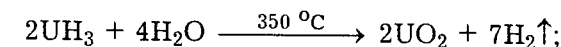
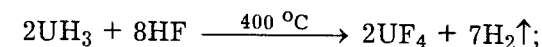
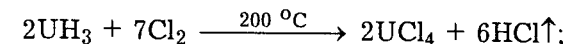
Торій і уран здатні взаємодіяти з азотом, сіркою та іншими неметалами.

Сполуки

Гідриди. Гідриди торію та урану — чорні порошки. Склад гідриду урану відповідає формулі UH_3 . Гідриди дуже активні, є дуже сильними відновниками, UH_3 самозаймається на повітрі.

Гідрид UH_3 використовують як вихідну речовину для синтезу багатьох сполук урану.

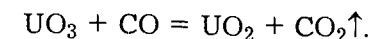
Наведемо деякі типові реакції для UH_3 :



Сполуки торію(IV), урану(IV). Оксид ThO_2 — дуже термічно стійка речовина білого кольору, температура її плавлення становить $3050\text{ }^\circ\text{C}$. З розбавленими розчинами кислот він практично не реагує, а під час нагрівання з концентрованою сірчаною кислотою легко перетворюється на сульфат. Луги не взаємодіють з ThO_2 навіть у разі сплавляння.

Гідроксид $Th(OH)_4$ добувають за реакціями обміну із солей. Він не реагує з лугами, тобто має типові основні властивості. Цим він відрізняється від інших гідроксидів $Me(OH)_4$ чотиривалентних елементів, які розміщені в періодичній системі до торію. Це пояснюють порівняно великим радіусом іона Th^{4+} .

Оксид UO_2 можна добути відновленням UO_3 :



Гідроксид $U(OH)_4$ має блідо-зелене забарвлення й подібно до $Th(OH)_4$ — основні властивості. На відміну від ThO_2 і $Th(OH)_4$ відповідні сполуки урану мають відновні властивості. Так, у реакціях UO_2 і $U(OH)_4$ з азотною кислотою утворюється сполука $U(VI)$ — нітрат діоксоурану $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Солі торію(IV) мало піддаються гідролізу, що зумовлено достатньо вираженими основними властивостями гідроксиду $Th(OH)_4$. Як вихідну сполуку для синтезу інших сполук $Th(IV)$ зазвичай використовують $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, — безбарвні добре розчинні у воді кристали.

Фториди MeF_4 можна добути під дією HF на метали, оксиди MeO_2 або гідриди. Ці сполуки мало розчинні у воді, тугоплавкі, здатні до утворення комплексів, наприклад $K[MeF_5]$, $K_2[MeF_6]$, $K_3[MeF_7]$.

Для добування хлоридів і бромідів $MeCl_4$ і $MeBr_4$ використовують нагрівання суміші MeO_2 з вуглецем у середовищі відповідного галогену, або в парі CCl_4 , CBr_4 . Хлорид UCl_4 і бромід UBr_4 — досить легкі сполуки. Йодиди MeI_4 можна добути взаємодією простих речовин. Всі галогеніди, за винятком фторидів, добре розчинні у воді.

Добутки розчинності гідроксидів $Th(OH)_4$ і $U(OH)_4$ становлять відповідно 10^{-35} і 10^{-52} . Сполуки $Th(IV)$ найчастіше безбарвні, а $U(IV)$ — мають зелений колір.

Властивості деяких солей торію(IV) та урану(IV) наведено в табл. 8.5.

Таблиця 8.5. Фізичні властивості галогенідів торію та урану

Сполука	Колір	Температура плавлення, °C	Температура кипіння, °C
ThF_4	Безбарвний	1100	1680
$ThCl_4$	Безбарвний	770	922
$ThBr_4$	Безбарвний	678	880
ThI_4	Жовтий	566	837
UF_4	Зелений	1063	1450
UCl_4	Зелений	589	792
UBr_4	Коричневий	619	766
UI_4	Чорний	Розкладається за $t = 520$ °C з утворенням UI_3 і I_2	

Для солей $Th(IV)$ і $U(IV)$ характерні реакції утворення комплексів. Найповніше ці комплекси вивчені для $Th(IV)$. Так, нітрат і сульфат торію(IV) під дією відповідних солей одновалентних металів Me^I утворюють комплекси складу $Me^I[Th(NO_3)_5]$, $Me_2^{II}[Th(NO_3)_6]$, $Me_2^I[Th(SO_4)_3]$, $Me_4^I[Th(SO_4)_4]$ та $Me_8^I[Th(SO_4)_6]$. Внаслідок взаємодії солі торію(IV) з Na_2CO_3 утворюється осад нерозчинного $ThOCO_3 \cdot 8H_2O$, який під дією надлишку розчину Na_2CO_3 розчиняється з утворенням легкорозчинного карбонату $Na_6[Th(CO_3)_5]$.

Чорний сульфід торію ThS_2 ($t_{пл} = 1925$ °C) можна одержати взаємодією простих речовин, сульфід US_2 — дією H_2S на гідрид або на оксид U_3O_8 за температури 1300 °C. Сульфід торію ThS_2 з водою не реагує, а US_2 розкладається під дією води.

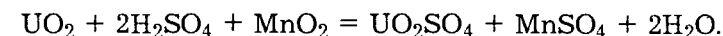
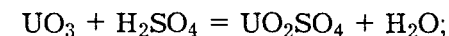
Сполуки урану(VI). Для урану(VI) найхарактернішими є солі діоксоурану (застаріла назва — солі уранілу), які містять катіон UO_2^{2+} .

Нітрат $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (де $n = 2, 3, 6$) утворюється внаслідок розчинення металічного урану або будь-яких його оксидів в азотній кислоті, наприклад:

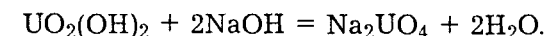
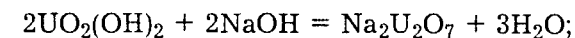
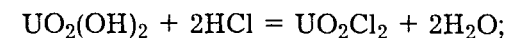


Число молекул кристалізаційної води, що входить до складу цього нітрату, зменшується в міру зростання концентрації азотної кислоти.

Сульфат $UO_2SO_4 \cdot 3,5H_2O$ добувають взаємодією сірчаної кислоти з оксидами урану; для окиснення урану в разі потреби додають окисники:



Під дією лугів на розчинні солі діоксоурану утворюється нерозчинний гідроксид $UO_2(OH)_2$, який має амфотерні властивості. З кислотами знову утворюються солі діоксоурану UO_2X_2 , з водними розчинами лугів — діуранати $Me_2^I U_2O_7$ або уранати $Me_2^I UO_4$:



Діуранати та уранати погано розчиняються у воді.

Із солей діоксоурану UO_2^{2+} у воді добре розчиняються солі, що містять аніони F^- , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} . Ці солі виділяються з води у вигляді кристалогідратів. Нерозчинними є йодат, фосфат, оксалат діоксоурану.

Для іона UO_2^{2+} характерне утворення комплексних сполук, наприклад $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{F}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$, $\text{K}_2[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$ і $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Утворення малорозчинних комплексних ацетатів використовують в аналітичній хімії для визначення іонів Na^+ у розчинах. Оксид урану UO_3 має оранжевий, а гідроксид діоксоурану $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ — жовтий колір, добуток розчинності останнього становить 10^{-22} . Відомі також нітрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$); перхлорат $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл}} = 185^\circ\text{C}$), хлорид UO_2Cl_2 ($t_{\text{пл}} = 578^\circ\text{C}$). Фторид UF_6 ($t_{\text{субл}} = 57^\circ\text{C}$) має будову викривленого октаедра, в якому довжина зв'язку $d_{\text{U-F}}$ становить 198 пм; хлорид UCl_6 ($t_{\text{пл}} = 177^\circ\text{C}$) має темно-зелений колір, довжина зв'язку $d_{\text{U-Cl}}$ становить 241-251 пм.

Застосування

Уран, а також плутоній, який утворюється з урану в ядерних реакторах, використовують як ядерне паливо. У тепловидільні елементи вміщують оксид UO_2 , іноді металічний уран або інші його сполуки.

Оксид ThO_2 є вогнетривким матеріалом, його використовують як каталізатор. Торій також можна застосовувати як ядерне паливо. Його використовують і як легуючу добавку до вольфраму. В суміші з платиною торій застосовують як каталізатор.

Розділ 9 НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ І ПРОБЛЕМИ ДОВКІЛЛЯ

9.1. ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ

Бурхливий технічний розвиток цивілізації, починаючи з XIX ст., спричинив появу не лише сучасних корисних технологій, а й проблем, які називають «забрудненням довкілля». Періодично у світі відбуваються катастрофічні викиди (або виливи) шкідливих забруднювальних речовин, які потрапляють в атмосферу, воду або ґрунт.

Вирішувати проблеми, пов'язані із забрудненням довкілля, здебільшого досить складно, оскільки зумовлені ним дії можуть істотно впливати на соціальне та економічне благополуччя окремого регіону чи навіть цілої країни. Так, однією з основних причин, яка призводить до забруднення навколишнього середовища, є використання людством величезної кількості нафти. Водночас припинити видобуток нафти і використання нафтопродуктів за нинішніх умов неможливо, оскільки вони істотно впливають на сучасний спосіб життя і функціонування економіки будь-якої країни загалом, а це, в свою чергу, зумовлює неможливість швидкої ліквідації одного з головних джерел забруднення. Під час розв'язування проблем забруднення враховують найрізноманітніші складові і не в останню чергу економічну доцільність природоохоронних дій, а також вплив цих дій на населення певного регіону.

Нині людство вже може вирішувати більшість як технічних, так і наукових проблем, зумовлених забрудненням довкілля. Зокрема, добре вивчено причини, пов'язані із забрудненням повітря шкідливими речовинами, розроблено способи, які дають змогу запобігти або зменшити рівень забруднення водоймищ, однак залишається багато інших невирішених питань і ведуться наукові пошуки успішного їх розв'язування. Уся складність проблеми стосунків людини з природою полягає в тому, що діє багато чинників у формуванні і розвитку цих стосунків. Враховуються здебільшого тільки деякі, найочевидніші, а також ті, що

найлегше піддаються визначенню та вимірюванню. До останніх можна віднести хімічні забруднення, які нарівні з радіоактивними найбільш уражують природу.

В екологічному маніфесті М. Ф. Реймерса (1931–1993) сказано, що «якщо хімія вміє все, то насамперед — вбивати. Пестициди знищують не лише «шкідників». Вони загрожують усьому живому на Землі й передусім — людині. Хімізація сільського господарства заводить у глухий кут, у безвихідь. Тут війна з природою програє. Нові хімічні забруднення довкілля спричинюють людські хвороби і деградацію природи. З хімією необхідно бути обережним, обережним і ще раз обережним...».

Обговорення проблем впливу хімічних речовин на навколишнє середовище стосується різних аспектів хімії і тому є дуже актуальним при вивченні неорганічної хімії.

Природні та штучні причини забруднення довкілля

Існують дві причини забруднення довкілля — природна та антропогенна, тобто штучно створена людиною внаслідок її життєдіяльності.

Природа пристосувалася до більшості спричинюваних забруднень за винятком природних катастроф. Наприклад, сильні дощі можуть змивати слабо закріплені ґрунти і каламутити річки, але якщо дощі випадають періодично, то ґрунти відновлюються і підтримують розвиток рослинності, достатній для їх зміцнення. Рослинність запобігає руйнуванню ґрунтів і унеможливає їх вимивання в річки. У цьому разі природа відновлюється сама собою без втручання людини.

До катастрофічних явищ насамперед належать такі природні стихії, як виверження вулканів, сильні землетруси тощо, які дуже сильно впливають на навколишнє середовище. Так, внаслідок лише вулканічної діяльності температура земної поверхні могла б знизитися настільки, що це спричинило б виникнення нового льодовикового періоду.

Класичним прикладом велетенської природної катастрофи є виверження у 1883 р. індонезійського вулкану Кракатау. Він викинув в атмосферу близько 16 км^3 розжареної лави, каміння і пилу. При цьому утворилася така кількість дрібнодисперсних часточок, що упродовж кількох років у всьому світі спостерігалися сутінки під час заходу Сонця з дивним забарвленням.

Виверження вулканів завдає не лише шкоди, а й може приносити користь. Наприклад, після виверження вулкану Мазамата у Північній Америці (США) утворилось озеро Крейтер, а з величезних хмар пилу, що потяглися на північ і схід, випали шари

вулканічного попелу, що сприяло утворенню високопродуктивних ґрунтів та надзвичайно цінних глинистих матеріалів на всій території їх осідання.

Відходи, які утворюються внаслідок життєдіяльності живих організмів і рослин, повністю залучаються в природний кругообіг речовин під дією різноманітних бактерій і комах, тому вони практично не спричиняють забруднення довкілля.

До останнього часу природні витіки нафти і газу з родовищ та біологічна активність у природі призводили до непорівняно більшого забруднення довкілля вуглеводнями, ніж це спричиняється автомобільними відпрацьованими газами та випадково розливою нафтою.

Типові проблеми із забрудненням виникають тоді, коли промислові потужності не забезпечують переробку локально зростаючих концентрацій відходів у густонаселених районах або коли на великих площах моря чи океану розливається нафта.

Важливим показником активності суспільства є кількість енергії, яку воно споживає, що в свою чергу породжує низку проблем екологічного змісту. Щоразу, спалюючи паливо, людина одержує певну теплову енергію ΔH , частина якої у вигляді вільної енергії Гіббса ΔG перетворюється на корисну роботу, а решта витрачається на зміну ентропії ΔS , тобто йде на зростання неупорядкованості в системі. Отже, споживання енергії зумовлює утворення побічних продуктів-забрудників довкілля і призводить до часткового її розсіювання у формі теплоти.

У природних умовах утворюються значні кількості оксиду вуглецю(II) та оксидів азоту, а в гірських породах, ґрунтах та природних джерелах води трапляються важкі метали. Звільнитися від усього цього не тільки неможливо, а й небажано. Оксиди азоту поступово перетворюються на нітрати, які засвоюються рослинами, а важкі метали в мікрокількостях необхідні для нормального розвитку як рослинних, так і тваринних живих організмів.

Поступово на стані цієї рівноваги почав позначатися негативний вплив людини. Хід природних процесів відчутно змінюється. Ці зміни зумовлені передусім використанням людиною природних (насамперед енергетичних) ресурсів. За будь-якої діяльності, пов'язаної з видобутком металів, нафти, вугілля, з будівництвом гребель на річках, з розорюванням земель для вирощування рослин тощо, людина поступово зміщує рівноваги, які є частиною звичних природних циклів. Прикладом може бути доля більшості річок. До втручання людини вони були прісноводними самоочисними системами, які існували віками. У них водилися найрізноманітніші види риб та водної рослинності, було дуже мало мулу та багато чистого піску. Безупинні викиди ве-

ликих мас продуктів життєдіяльності людини та технічних відходів спричинили фактично вимирання флори і фауни більшості малих річок і ускладнення самоочищення великих.

Зокрема Дніпро, що забезпечує водою 30 млн чоловік (понад 60 % населення України) збирає все зі стоків і приток. Вода у Дніпрі вже настільки забруднена, що навіть після очищення її лише з обережністю можна застосовувати для життєвих потреб, особливо для пиття. У Дніпро щорічно скидають 11 км³ стічних вод, що становить третину усіх вод, які потрапляють до його басейну, з них 2–3 км³ взагалі не очищені.

9.2. ВОДА

§ 1. Вода як природний ресурс

Роль води в життєдіяльності людини та розвитку життя на Землі неоціненна.

Вода покриває більшу частину земної поверхні. У природі вона буває прісною і солоною. З величезних площ солоних океанів та морів під дією сонячного тепла вода випаровується, а, охолоджуючись, концентрується у вигляді туману, хмар, дощу, роси, снігу і граду. Такий кругообіг води наповнює прісноводні річки та озера, які людина використовує для різних потреб. Підраховано, що на земну поверхню щорічно випадає близько 120 тис. км³ прісної води у вигляді дощу та снігу. З них 32 тис. км³ стікає струмками та річками в озера і моря, а решта води випаровується або споживається рослинним і тваринним світом.

Від загальних ресурсів води на Землі (близько 1,5 млрд км³) частка придатної для споживання питної води становить усього 0,4 млн км³. Наприклад, у США щодобово використовується 1600 млрд літрів води, причому залежно від зростання рівня життя та чисельності населення споживання прісної води швидко зростає: у 1900 р. щодоби використовували 160 млрд л, у 1960 р. — 1200 млрд л, а в 2000 р. споживання води досягне 3600 млрд л/добу. Якщо в середньовіччі людина споживала щодоби 10–15 л води, то нині у середньому 150–600 л.

В Україні в 1997 р. добове споживання питної води становило 11,5 млрд л.

Річки, які протікають територіями густонаселених промислово розвинутих регіонів, наприклад Європи, Північної Америки, півдня Азії, мають надзвичайно велике навантаження, пов'язане з використанням їхньої води. Наприклад, води Рейну, який є найважливішою транспортною артерією Центральної Європи, використовують до 30 разів, перш ніж вони досягають берегів Північного моря, тому використану воду треба добре очищувати перед скиданням у річки.

Процеси очищення води у природі відбуваються саморегульовано. Завдяки процесам випаровування та конденсації з води вилучається все, крім розчинених газів, тому природа здатна відновлювати величезні кількості прісної води навіть з найбільш забруднених вод. На випаровування 1 моль води за температури 20 °C витрачається 43,6 кДж сонячної енергії. Така сама кількість енергії повертається в атмосферу внаслідок конденсації водяної пари в рідку воду. Процеси випаровування інтенсивніше відбуваються в теплих зонах планети, які при цьому дещо охолоджуються, а в холодніших зонах випадають опади, виділяється теплота конденсації та кристалізації, що надходить в атмосферу. Отже, вода сприяє також рівномірності розподілу сонячного тепла по планеті.

Очищення води в природі відбувається також під час послідовного замерзання води та танення льоду, проходження води крізь земні товщі тощо.

Отже, завдяки кругообігу води в природі людина отримує прісну воду, яку закономірно вважають одним з найважливіших природних ресурсів. Якщо потреби у воді перевищують природні ресурси чистої води, то їх поповнюють штучно, застосовуючи різні способи очищення.

Наприкінці ХХ ст. людство почало відчувати гостру нестачу прісної води, а запаси придатних прісних вод продовжують скорочуватись. Дефіцит прісної води пов'язаний як з великими об'ємами її використання у промисловості й сільському господарстві, так і з величезними втратами, пов'язаними з недбалим ставленням до цього скарбу.

§ 2. Забрудники води і контроль за ними

Найкоротший шлях забруднень до людини пролягає через воду, яку ми споживаємо, та повітря, яким дихаємо.

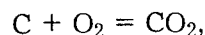
Вода має унікальні властивості розчинника та диспергуючого середовища, тому різні речовини, які випадково чи зумисне потрапили у воду, можна розглядати як її забрудники. Стосовно реакцій взаємодії з розчиненим у воді киснем усі забрудники можна поділити на два типи (табл. 9.1).

Життя рослин і тварин під водою можливе тільки за наявності у ній достатньої кількості розчиненого кисню. Розчинність кисню в чистій воді залежить від температури: за 0 °C вона становить 15, а за 20 °C — 9 частинок на мільйон (част./млн). Під час нагрівання розчинність газів у воді зменшується. Такі організми, як фітопланктон, водорості і бактерії взагалі не можуть існувати без розчиненого у воді кисню, але найнеобхідніший він для існування риби.

Таблиця 9.1. Типи забруднень води та джерела їх надходження

Речовини, для окиснення яких потрібен кисень	Приклад
Збудники інфекцій	Бактерії та віруси (стічні води, відходи тваринного походження)
Поживні речовини для рослин	Нітрати та фосфати (добрива, промислові відходи)
Органічні речовини	Детергенти ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), інсектициди, пестициди, гербіциди, стічні води
Інші типи забруднення води	Приклад
Мінерали і хімікати	Кислоти, основи та солі (шахтні води, неорганічні промислові відходи)
Осади	Мул (продукти ерозії ґрунтів)
Радіоактивні речовини	Радіоактивні ізотопи (утворюються внаслідок добування або виготовлення радіоактивних речовин)
Теплові забруднення	Теплоскид (вода, що охолоджується, з парових турбін електростанцій)

Витрати розчиненого у воді кисню різко збільшуються в разі потрапляння у водойми речовин, здатних до окиснення. Виходячи з найпростішої реакції перетворення вуглецю на CO_2 :



легко підрахувати, що для окиснення 1 г вуглецю необхідно 1,67 г кисню, тобто така його кількість, яка міститься в 300 л води за температури 20 °С. Тому велике скидання неочищених стічних вод різко знижує кількість розчиненого у воді кисню до рівня, недостатнього для підтримування життя у воді.

Кількість кисню, необхідну для окиснення речовин, які містяться у воді, називають *біологічним споживанням кисню* (БСК). Для його експериментального визначення пробу води витримують упродовж 5 діб за температури 20 °С і вимірюють кількість розчиненого кисню в ній до і після витримання. Найнижчі значення БСК мають найчистіші природні джерела води. Чим більше у воді здатних до окиснення речовин, тим вище БСК (табл. 9.2).

Таблиця 9.2. БСК води з різних джерел

Вода	БСК, част./млн
Чиста джерельна	< 1
Придатна для пиття	< 5
Вода, що скидається у річки (гранично допустима норма)	20
Каналізаційна (у місті)	100–500
Дренажна з тваринницьких ферм	100–10 000
Вода для зрошування полів	100–10 000

За високих значень БСК, які відповідають повній витраті розчиненого у воді кисню, існуючі в ній аеробні бактерії (їх життєдіяльність неможлива без кисню) поступаються місцем анаеробним бактеріям, життєдіяльність яких не потребує кисню. Внаслідок цього продукти окисних реакцій (CO_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 та HNO_3) замінюються на продукти реакцій відновлення (CH_4 , H_2S , PH_3 , NH_3). Вода з високим показником БСК, тобто переважана різними стоками, має неприємний запах.

У водоймах, які крім забруднень вміщують ще й поживні речовини у вигляді нітратів і фосфатів, розвивається різноманітна водна рослинність, внаслідок чого БСК підвищується. У таких системах відбувається так звана *евтрофікація*, тобто вони насичуються поживними речовинами. Такі водойми поступово заболочуються і згодом зникають. Наприклад, людська діяльність значно прискорює евтрофікацію багатьох озер. Саме тому не можна, щоб поживні речовини типу фосфатів і нітратів потрапляли в річки.

Для ефективного знищення в каналізаційних водах інфекційних бактерій і вірусів їх обробляють переважно хлором. В основу цього методу покладено використання сильно виражених окиснювальних і отруйних (щодо вірусів і бактерій) властивостей хлору та хлорнуватої кислоти, яка утворюється під час його взаємодії з водою. Залежно від ступеня забрудненості в каналізаційні води додають 2–5 част./млн хлору. Останнім часом все частіше замість хлору з тією самою метою використовують озон.

Стосовно інших типів забруднень, наведених у другій частині табл. 9.1, слід зауважити, що в міру можливості необхідно запобігати їх потраплянню у воду, оскільки, по-перше, звільнитися від них досить важко, а по-друге, цей процес потребує великих енергетичних витрат. Контролювати просочування у водні системи кислотних, шахтних вод дуже важко. Встановлено, що стічні води багатьох промислових підприємств, які містять хімікати, а також здатні до осадження речовини, економічно доцільніше утилізувати, ніж скидати в річки. Наприклад, на підприємствах харчової промисловості використану для миття овочів воду очистити і повторно використати у замкненому циклі. Осаджені речовини можна успішно застосовувати для вирощування квітів та інших рослин.

§ 3. Забруднення води сполуками металів

Більшість важких металів, потрапляючи у воду чи повітря, спричинюють отруєння живих організмів. За токсичністю та різноманітністю шкідливої дії, метали істотно відрізняються один від одного. Їх токсична дія пов'язана зі здатністю вступати в найрізноманітніші хімічні взаємодії з біохімічними системами. Не всі процеси, які при цьому відбуваються, достатньо вивчено,

але багато сучасних наукових досліджень присвячено саме цій проблемі. Наприклад, висока отруйність кадмію зумовлена його великою подібністю до цинку — металу, який відіграє істотну роль у багатьох біохімічних процесах. Очевидно, кадмій здатний замінювати цинк, але виконувати його роль неспроможний.

Часто можна спостерігати іншу ситуацію, коли важкий метал до певної його концентрації є корисним, бере участь у необхідних для розвитку живого біохімічних процесах, а в надмірних кількостях стає досить отруйним. Це стосується міді, заліза, срібла, селену тощо.

У табл. 9.3 наведено деякі найхарактерніші елементи-забруднювачі води (ГДК — гранично допустима концентрація).

Таблиця 9.3. Елементи, що забруднюють воду

Елемент	Хімічний стан	Токсичність	Токсичний ефект та джерело надходження	ГДК, мг/л
As	AsO ₂	Висока	Ниркова недостатність, розумові розлади (з пального, мийних засобів, відходів металургії)	0,01
Cd	Cd ²⁺	Висока	Гіпертонія, хвороби нирок, зменшення вмісту гемоглобіну в крові (цигарковий дим, копаліни)	0,001
Cr	CrO ₄ ²⁻	Середня	Можливий канцероген (гальванічні виробництва, виготовлення матеріалів з використанням цементу)	0,01
Cu	Cu ²⁺	Середня	Порушення діяльності печінки (копаліни, мідні труби)	0,01
Fe	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Низька	У разі підвищеного вживання зростає сприйнятливості до інфекцій (мінеральні джерела, іржавий метал)	0,1
Pb	Pb ²⁺	Висока	Анемія, ниркова недостатність, розумова відсталість у дітей, судоми (автомобільні викиди)	0,03
Hg	Hg ²⁺ Hg ₂ ²⁺ CH ₃ Hg ⁺	Висока	Нервові розлади, параліч, божевілля, сліпота (відходи хімічних виробництв)	0,002 0,0001
Ag	Ag ⁺	Середня	Знебарвлення шкіри та очей (гальванічні виробництва, стічні води)	0,005
Se	SeO ₃ ²⁻	Висока	Порушення діяльності печінки (мінерали, металургія)	0,01
CN ⁻	CN ⁻	Висока	Отруєння з летальним кінцем за концентрації 1 мг/л (спалювання сміття, синтетичних матеріалів)	0,01
F	F ⁻	Середня	За концентрацій понад 1,2 мг/л руйнує зубну емаль (розсіюється разом з мінеральними добривами)	45,0
N	NO ₃ ⁻	Середня	Захворювання крові — метгемоглобінемія у дітей (вода, добрива)	

Найотруйнішими серед важких металів є сполуки Pb(II) та Hg(II). Останнім часом почастишали випадки отруєння риби, птахів і людей ртуттю. Ртуть порівняно досить поширена в природі. Вона має низку унікальних властивостей, пов'язаних з її рідким фазовим станом, і тому широко використовувалася впродовж XIX та першої половини XX ст. Різні металоорганічні сполуки ртуті застосовували для боротьби з грибовими хворобами рослин, тому не тільки за рахунок вулканічної діяльності, а й завдяки діяльності людини ртуть та її сполуки широко розповсюдилися на поверхні Землі.

У вигляді каломелі Hg₂Cl₂, яка дуже мало розчинна у воді, ртуть не особливо отруйна. Каломель раніше навіть використовували в медицині як проносний засіб. Водночас іон двовалентної ртуті Hg²⁺ є надзвичайно небезпечним. Потрапляючи в організм людини, іон Hg²⁺ діє на центральну нервову систему, спричинюючи симптоми психічного розладу.

Найтоксичнішими формами цього елемента є його сполуки з органічними групами: CH₃Hg⁺ та (CH₃)₂Hg. Метилртуть CH₃Hg⁺ розчинна в жирах і в такому вигляді поступово накопичується в організмах. Диметилртуть (CH₃)₂Hg — летка сполука (t_{кип} = 96 °C), яка легко всмоктується шкірою і належить до найотруйніших речовин. У природі обидві сполуки можуть утворюватися під дією анаеробних бактерій. Потрапивши в організм, вони в ньому сильно затримуються порівняно з іншими отрутами і тому належать до отрут з кумулятивною (здатною до накопичення) дією.

Очищення стічних вод включає такі три послідовні стадії.

1. Відфільтровування домішок, піску, мулу та хлорування води для знешкодження інфекційних бактерій.
2. Фільтрування води крізь товщу гравію, в якому містяться бактерії, здатні розкласти 75 % розчинених органічних речовин.
3. Видалення розчинених іонних сполук та залишків органічних речовин, які не вдалося вилучити на другій стадії. Технологічно очищення на цій стадії проводять залежно від характеру забруднень і тому можна застосовувати сорбенти, іонообмінники тощо.

Про зм'якшення та опріснення води див. с 138.

Вода на Землі перебуває у безпосередньому контакті з повітряним океаном — земною атмосферою; за участю атмосфери відбуваються природні процеси очищення води газу, які входять до складу атмосфери, забезпечують перебіг багатьох важливих процесів у воді.

Сама ж земна атмосфера є дивовижним незрівнянним живим організмом, який не лише захищає життя на нашій планеті, а й робить його можливим.

9.3. АТМОСФЕРА

§ 4. Будова і склад атмосфери

Земна атмосфера оточує нашу планету унікальним повітряним океаном. За своєю природою вона є сумішшю різних газів (табл. 9.4). Основними складовими цієї суміші є гази з двохатомних молекул N_2 та O_2 (~99 %).

Таблиця 9.4. Склад сухого повітря над рівнем моря

Компонент	Вміст, мол. частка	Відносна молекулярна маса
Азот N_2	0,78084	28,013
Кисень O_2	0,20948	31,998
Аргон Ar	0,00934	29,948
Оксид вуглецю(IV) CO_2	0,00033	44,0099
Неон Ne	0,00001818	20,184
Гелій He	0,00000524	4,003
Метан CH_4	0,000002	16,043
Криптон Kr	0,00000114	83,80
Водень H_2	0,0000005	2,0159
Оксид азоту(I) N_2O	0,00000005	44,0128
Ксенон	0,000000087	131,3

У значно менших кількостях у повітрі можуть міститися SO_2 , CO , NH_3 , NO_2 , O_3 та деякі інші гази. Їх вміст значною мірою залежить від місця відбирання проби.

Під дією сили гравітації гази з більшою молекулярною масою опускаються нижче до землі, а у верхніх шарах атмосфери залишаються гази з меншою атомною чи молекулярною масою, тому склад атмосфери змінюється з висотою. Число газових частинок в одиниці об'єму в міру зростання висоти швидко зменшується, і тому спостерігається поступове зниження тиску.

На рівні моря атмосферний тиск становить близько 101,3 кПа, на висоті 50 км він уже дорівнює лише 100 Па, а на висоті 100 км — всього 0,3 Па. Оскільки тиск пропорційний числу частинок у газі, можна приблизно обчислити це число, скажімо, на висоті 100 км.

За тиску 101 325 Па в 1 л газу міститься $\frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 2,69 \cdot 10^{22}$ молекул, а за тиску 0,3 Па на висоті 100 км в 1 л газу міститиметься близько $8 \cdot 10^{16}$ молекул, в 1 см^3 — $8 \cdot 10^{13}$ молекул, в 1 мм^3 — $8 \cdot 10^{10}$ молекул. Отже, навіть у дуже розрідженій атмосфері на великих висотах в одиниці об'єму ще залишається величезне число молекул.

Зі зростанням висоти змінюється і температура, але ця зміна не має монотонного характеру: з підйомом можна спостері-

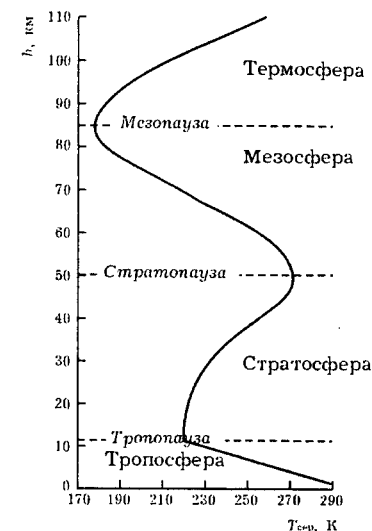
гати два температурні мінімуми та один чіткий максимум (рис. 9.1), тому зміна температури з висотою нагадує синусоїдальну криву. На ній температурними мінімумами і максимумами можна виділити атмосферні шари, в межах яких поступово знижується або підвищується температура. Такі атмосферні товщі називають *сферами*. Умовні поверхні, які відокремлюють ці шари один від одного і в яких простежуються температурні мінімуми чи максимуми, називають *паузами*.

Найближчий до земної поверхні та наймасивніший (у ньому зосереджена переважна маса повітря) атмосферний шар простягається вгору приблизно на 12 км і називається *тропосферою*. При підйомі в тропосфері температура поступово знижується від ~290 К (17 °С) до 215 К (-58 °С). Цей температурний мінімум називають *тропопаузою*. Далі до висоти 50 км температура поступово підвищується до 275 К (2 °С). Цей атмосферний шар називають *стратосферою*, а межу, яка відповідає температурному максимуму — *стратопаузою*. Вище стратопаузи до висоти 85 км розміщена *мезосфера*, в межах якої температура знову поступово знижується до 180 К (-100 °С). Цьому температурному мінімуму відповідає *мезопауза*, за якою у так званій *термосфері*, що сягає висоти 110 км, знову відбувається поступове підвищення температури.

Граничні поверхні між різними атмосферними шарами відіграють важливу роль, оскільки вони зумовлюють дуже повільне перемішування сусідніх шарів і, відповідно, також вкрай повільне переміщення забруднень.

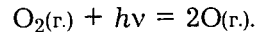
§ 5. Процеси у верхніх атмосферних шарах

Майже до висоти 90 км відносний склад атмосфери сталий, а середня молекулярна маса повітря дорівнює 28,96 а. о. м. Вище 90 км середня молекулярна маса повітря різко зменшується, що відповідає істотній зміні складу атмосфери: на великих висотах переважають частинки, на які слабо діють сили гравітації. Так,

Рис. 9.1. Зміна середньої температури атмосфери $T_{\text{сер}}$ з висотою h

гелій, якого в атмосфері на рівні моря дуже мало, на висоті 500–1000 км стає одним з найголовніших компонентів серед порівняно невеликого числа атомів та молекул на цих висотах.

Зміна складу атмосфери з висотою зумовлена також і хімічними змінами. Внаслідок вбирання атмосферними частинками енергії Сонця спостерігається дисоціація та іонізація атомів і молекул. Наприклад, молекула кисню дисоціює на атоми:



Перебіг такого типу процесів накопичення легших частинок (зокрема, атомів кисню замість молекул кисню) спричинює зменшення середньої молекулярної маси атмосфери у найвищих її шарах.

У вищих атмосферних шарах зосереджена дуже мала частина загальної маси атмосфери, але ці шари відіграють надзвичайно важливу роль у формуванні умов життя на нашій планеті. Вони першими стикаються з величезною руйнівною силою випромінювання і частинками високої енергії, які прилітають із космосу.

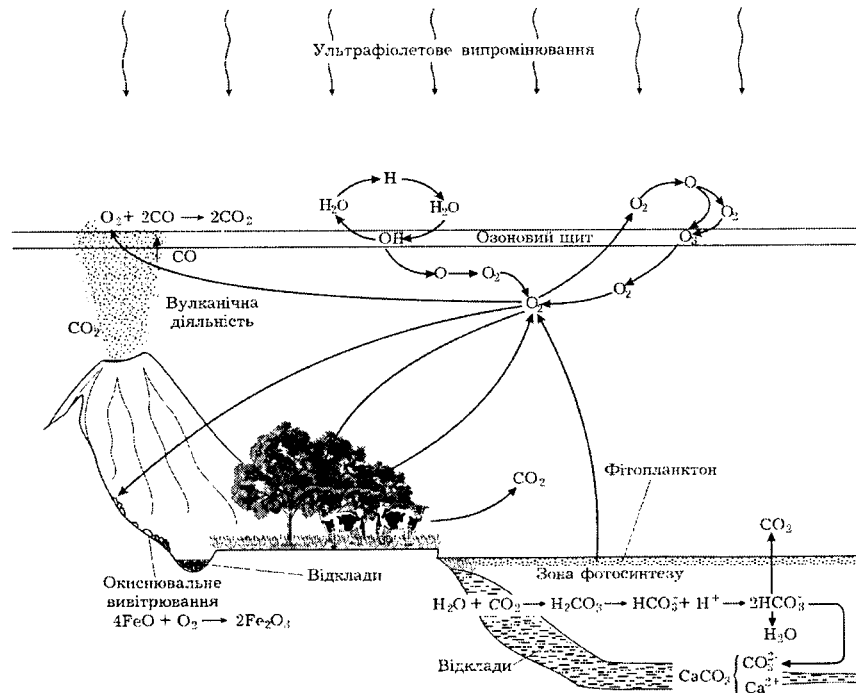


Рис. 9.2. Спрощена схема кругообігу кисню в природі й найголовніші процеси, в яких він бере участь

Спектр сонячного випромінювання складається з променистої енергії з різними довжинами хвиль. Випромінювання з високою енергією (від космічних до ультрафіолетових променів) здатне спричинювати хімічні перетворення.

Відомо, що будь-яке випромінювання складається з потоку фотонів енергією $E = h\nu$, де ν — частота випромінювання ($\nu = c/\lambda$). Під дією зовнішнього випромінювання хімічні перетворення можуть відбуватися тоді, коли виконуються дві умови: по-перше, енергія фотонів має перевищувати енергію хімічного зв'язку, відривання електрона чи якогось іншого процесу, необхідного для ініціювання певної хімічної реакції; по-друге, молекули мають вбирати такі фотони, тобто енергія фотона має перетворюватись у молекулі на якісь інші форми.

До найважливіших процесів, які відбуваються у найвіддаленіших атмосферних шарах, належить процес фотодисоціації молекул кисню (рис. 9.2). Мінімальна енергія, яка для цього потрібна, визначається енергією зв'язку молекули O_2 (498 кДж/моль). Легко обчислити, що фотони, які можуть спричинити атомізацію молекул O_2 , повинні мати частоту $\nu = 1,24 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ або довжину хвилі $2,42 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ і менше.

Енергію зв'язку обчислюють для 1 моль речовини. Фотон має взаємодіяти з однією молекулою і зможе зруйнувати зв'язок, якщо його енергія перевищуватиме енергію зв'язку у молекулі. Отже, для молекули кисню матимемо:

$$h\nu \geq \frac{E_{\text{зв. O}_2}}{N_A} \geq \frac{498\,000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}},$$

звідки

$$\nu \geq \frac{498\,000 \text{ Дж}}{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,24 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}.$$

Отже,

$$\lambda \leq \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^9 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{1,24 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}} = 2,42 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

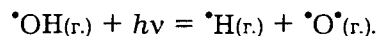
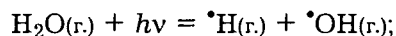
Це означає, що, дисоціюючи, молекули O_2 «гасять» космічні, γ -, рентгенівські та частину ультрафіолетових променів з високою енергією.

Згідно з другою умовою під дією випромінювання молекула кисню для дисоціації має вбирати фотон. Молекули O_2 вбирають більшу частину сонячного короткохвильового випромінювання з високою енергією перш ніж воно досягне нижніх атмосферних

шарів. При цьому утворюється атомарний кисень, енергія якого вища, ніж молекулярного. Так, на висотах порядку 400 км близько 99 % кисню перебуває у дисоційованому стані, на висоті 130 км — концентрації молекулярного й атомарного кисню приблизно однакові, а на менших висотах — переважає молекулярний кисень.

Азот в атмосфері не відіграє ролі, подібної до ролі кисню. Його молекула дуже міцна, вона погано вбирає фотони і тому у високих шарах атмосфери атомів азоту утворюється дуже мало.

Важливим фотохімічним процесом у верхніх шарах атмосфери є фотодисоціація молекул води. Частка водяної пари швидко зменшується з висотою і на висоті 30 км становить всього 3 частинки на мільйон (3 част./млн). Це зумовлено тим, що молекули води, які потрапляють у верхні шари атмосфери, зазнають швидкої фотодисоціації:



Процес фотодисоціації води міг відіграти велику роль на ранніх стадіях історії Землі, коли ще не була сформована киснева атмосфера.

§ 6. Процеси іонізації та реакції атмосферних іонів

Під дією сонячного випромінювання відбувається не тільки дисоціація молекул на атоми, а й іонізація частинок, які складають найвищі атмосферні шари. Цей процес називають *фотоіонізацією*. Для перебігу процесу фотоіонізації необхідно, щоб молекули або атоми поглинали такі фотони, які мають достатню енергію для того, щоб відщепити електрон з найвіддаленіших від ядра енергетичних рівнів атомів. Таку енергію мають фотони короткохвильової ділянки ультрафіолетової частини спектра (табл. 9.5).

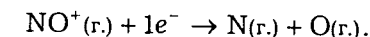
Таблиця 9.5. Процеси іонізації, енергії іонізації та максимальні довжини хвиль фотонів, які здатні спричиняти дисоціацію

Процес іонізації	Енергія іонізації, кДж/моль	Довжина хвилі фотона, $\lambda_{\text{макс}} \cdot 10^{-9}$ м
$\text{N}_2 + h\nu \rightarrow \text{N}_2^+ + 1e^-$	1495	80,1
$\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2^+ + 1e^-$	1205	99,3
$\text{O} + h\nu \rightarrow \text{O}^+ + 1e^-$	1313	91,2
$\text{NO} + h\nu \rightarrow \text{NO}^+ + 1e^-$	890	134,5

Саме завдяки іонізаційним процесам дуже жорстке і згубне для живих організмів ультрафіолетове випромінювання не досягає поверхні Землі і поглинається верхніми атмосферними шарами.

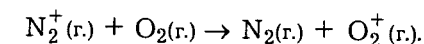
Утворені іони мають надзвичайно велику реакційну здатність. Вони дуже швидко взаємодіють з іншими зарядженими або електронейтральними частинками. Реакції, які при цьому відбуваються, поділяють на три типи.

1. *Дисоціативна рекомбінація*. Це реакції між позитивно зарядженими молекулярними іонами та електронами, тобто фактично вони є зворотними до утворення молекулярних іонів. Під час перебігу таких реакцій вивільняється величезна кількість енергії, якої достатньо для дисоціації молекул на атоми. Оскільки у надзвичайно розрідженій атмосфері звільнитися від надлишкової енергії шляхом зіткнення з іншими частинками мало ймовірно, то в разі рекомбінації найчастіше відбувається дисоціація молекул:

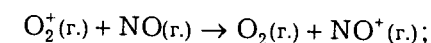
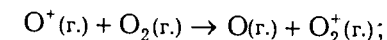


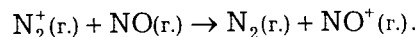
Утворення атомарного азоту в найвищих шарах атмосфери пояснюють саме перебігом реакцій дисоціативної рекомбінації.

2. *Перенесення заряду*. Під час зіткнення зарядженої і незарядженої частинок між ними може передаватися електрон. Наприклад, у разі зіткнення іона N_2^+ і молекули O_2 електрон від кисню перейде до молекулярного іона азоту:



Водночас у разі зіткнення іона O_2^+ з молекулою N_2 аналогічний процес не відбуватиметься, оскільки для реалізації такого процесу необхідно, щоб енергія іонізації частинки, яка втрачає електрон, була меншою за енергію іонізації молекули, що утворюється внаслідок перенесення заряду. У наведеному прикладі енергія іонізації молекули O_2 (втрачає електрон) менша за енергію іонізації N_2 (утворюється внаслідок перенесення електрона). В разі дотримання цієї умови реакції відбуваються екзотермічно. Надлишкова енергія, що при цьому виділяється, перетворюється на кінетичну енергію продуктів реакції. Згідно з даними табл. 9.5 екзотермічними мають бути також реакції





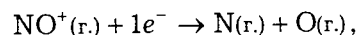
Оскільки молекула N_2 має найвищу енергію іонізації, молекулярний іон N_2^+ здатний приєднати електрон під час зіткнення з будь-якою іншою молекулою, тому концентрація іонів N_2^+ у віддалених атмосферних шарах дуже мала.

Розглянуті процеси перенесення заряду, які відбуваються у газовому середовищі, є найпростішими прикладами важливого класу окисно-відновних реакцій — реакцій перенесення електрона, які у хімії трапляються досить часто.

3. *Реакції обміну.* Існують реакції, внаслідок перебігу яких відбувається обмін атомами. Серед них є дві важливі реакції, що відбуваються у верхніх шарах атмосфери:



Вони відбуваються екзотермічно і дуже легко. В обох випадках утворюється іон NO^+ . Енергія іонізації NO нижча, ніж у решти частинок, які містяться у верхніх шарах атмосфери (див. табл. 9.6), тому заряди іонів NO^+ не компенсуються внаслідок реакцій перенесення заряду. Компенсуватися вони можуть тільки внаслідок перебігу реакції рекомбінації:



тому іон NO^+ , незважаючи на дуже малу (близько 1 част./млн) концентрацію NO , є найпоширенішим іоном у віддалених шарах атмосфери.

Наведені хімічні процеси відіграють важливу роль в атмосфері на висотах порядку 100 км і більше. Їх екзотермічний перебіг зумовлює підвищення температури термосфери порівняно з температурою мезопаузи. За рахунок молекул N_2 , O_2 та NO відбувається «фільтрування» космічного випромінювання високої енергії, яке за умови проникнення на Землю знищило б на ній життя. Частина жорсткого короткохвильового випромінювання, що залишається, знешкоджується в нижчих шарах атмосфери.

§ 7. Озон в атмосфері та його значення

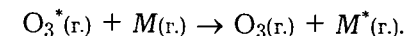
Внаслідок перебігу розглянутих вище процесів більша частина короткохвильового сонячного випромінювання, здатного спричинювати іонізацію, на висоті близько 90 км уже поглинається. Однак залишається значна частина ультрафіолетових променів, які здатні викликати фотодисоціацію молекул O_2 в атмосферних шарах вище 30 км. Хімічні процеси, які тут від-

буваються, істотно відрізняються від тих, що спостерігаються в найвищих шарах. У мезосфері та стратосфері концентрація молекулярного кисню значно перевищує концентрацію атомарного, тому атоми кисню, які утворюються в цих сферах, часто стикаються з молекулами O_2 . Ці співудари спричинюють утворення озону O_3 з вивільненням енергії:

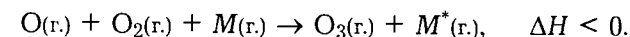


(зірочка над молекулою O_3^* свідчить, що остання має надлишкову енергію).

Цей процес оборотний, тому для стабілізації молекули озону мають швидко звільнитися від надлишкової енергії, інакше вони знову розпадуться на O і O_2 . Звільнитися від надлишкової енергії молекули озону можуть внаслідок стикання з іншими атомами або молекулами (найчастіше це — молекули O_2 та N_2 , у загальному випадку позначимо їх літерою M):



Якщо ці два рівняння додати одне до одного, то одержимо

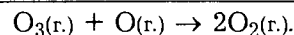
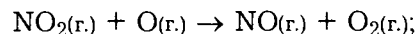
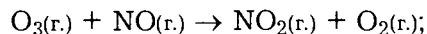


Отже, зіткнення з іншими молекулами стабілізують молекулу озону. Якщо ж вони відбуваються рідко, то озон розкладається.

У міру зменшення висоти число молекул в одиниці об'єму, а отже, і число стабілізаційних зіткнень швидко зростає, але водночас зі зменшенням висоти зменшується число фотонів, які здатні ініціювати фотодисоціацію молекул O_2 на атоми. Наслідком цих протидійних чинників є те, що швидкість утворення озону досягає максимуму на висоті близько 50 км.

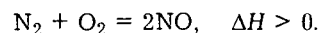
Утворені молекули озону можуть існувати недовго. Поглинаючи сонячну енергію, озон розкладається на молекулярний та атомарний кисень. Потрібну для цього енергію 105 кДж/моль можуть давати фотони, довжина хвилі яких не перевищує $1,14 \cdot 10^{-6}$ м. Найсильніше молекули озону поглинають фотони з довжиною хвилі $(2,0-3,1) \cdot 10^{-7}$ м, що надзвичайно важливо для живих істот, оскільки інші частинки в наведеному діапазоні випромінювання поглинають набагато слабкіше. Якби не шар озону в стратосфері, то короткохвильові фотони з великою енергією могли б проникати до поверхні Землі й руйнувати живу природу, тому «озоновий щит» є важливою складовою збереження життя на Землі. Екзотермічність процесу утворення озону в стратосфері спричинює підвищення температури, яка досягає максимуму в стратопаузі.

Крім руйнівного випромінювання на вміст озону в стратосфері великою мірою впливають оксиди азоту NO та NO₂. В атмосфері вони містяться в малих концентраціях, але здатні взаємодіяти з озоном та атомарним киснем за схемами



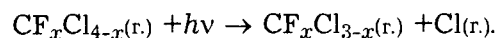
Отже, загальним результатом реакції за участю NO є розклад озону. Оскільки хімічний стан NO при цьому не змінюється, то цей оксид фактично виконує роль каталізатора розкладу озону.

Науковці інтенсивно вивчають вплив надзвукових транспортних літаків на озоновий шар атмосфери. За високих температур роботи їхніх двигунів атмосферні азот і кисень взаємодіють з утворенням NO:

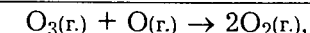
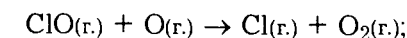
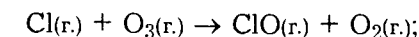


Ці літаки призначені для польотів у стратосфері, тому NO, що утворюється, потрапляє в простір, де концентрація озону є високою. Наслідком частих польотів таких літаків може стати значне підвищення концентрації NO в стратосфері, що, в свою чергу, зумовить зменшення товщини озонового шару і призведе до підвищення інтенсивності й посилення руйнівної дії ультрафіолетового випромінювання високої енергії біля поверхні Землі. А це збільшить ймовірність захворювання на рак шкіри серед тих, хто тривалий час перебував під впливом сонячного опромінення.

Іншими речовинами, які згубно впливають на озон, є фреони — фторхлорметани CF₂Cl₂ та CFCl₃. Їх широко використовують в аерозольних балонах — дезодорантах у вигляді розпилювачів газів та у холодильному устаткуванні як газоподібні холодоагенти. У хімічному відношенні фреони надзвичайно інертні й можуть тривалий час зберігатися, аж доки не потраплять у стратосферу під вплив короткохвильового ультрафіолетового опромінення. Світло високої енергії з довжиною хвиль (1,9–2,25) · 10⁻⁷ м спричинює фотоліз фреонів, внаслідок чого утворюються атоми хлору. Швидкість утворення атомів хлору під час фотолізу фреонів максимальна на висоті близько 30 км:



Дія атомарного хлору на озон аналогічна дії NO:



тобто атомарний хлор також є каталізатором розкладу озону. Залишається лише сподіватися, що оскільки швидкість дифузії молекул фреонів від земної поверхні в стратосферу дуже мала, може минути ще кілька десятиліть, перш ніж вплив на озоновий шар хлорфторметанів стане відчутним. Однак застосування фреонів треба максимально обмежити, що й робиться нині в усьому світі.

§ 8. Хімічні процеси в тропосфері

Внаслідок перебігу розглянутих процесів фотодисоціації і фотоіонізації кисню та озону вище тропопаузи відбувається практично повне поглинання сонячного випромінювання з довжинами хвиль меншими за 3 · 10⁻⁷ м, яке є згубним для всього живого на Землі. Отже, унікальна кисневмісна земна атмосфера виконує рятівну функцію і фактично забезпечує розвиток життя на нашій планеті. З випромінюванням, що має довжину хвилі понад 3 · 10⁻⁷ м, найголовніші компоненти атмосфери не взаємодіють. У фотохімічних реакціях біля поверхні Землі, у тропосфері, беруть участь непоширені компоненти, які можуть локально накопичуватися в досить значних кількостях, насамперед внаслідок життєдіяльності людини. До них належать оксид сірки(IV) SO₂, оксид вуглецю(IV) CO₂, оксид вуглецю(II) CO, метан CH₄, оксид азоту(II) NO, озон O₃.

§ 9. Забруднення атмосфери сполуками сірки

У незабрудненому повітрі сполук сірки мало, їх кількість коливається в межах 0–0,01 част./млн. Вони надходять в атмосферу за рахунок природної життєдіяльності живих істот, бактеріального розкладу органічних речовин, виділяються з вулканічними газами, утворюються під час виплавляння металів із руд тощо. У забрудненій атмосфері міст їх концентрація підвищується до 0,1–2 част./млн. В атмосферу з природних джерел надходить значно менше сполук сірки, ніж внаслідок промислової діяльності людини. Серед забрудників атмосфери сполуки сірки, особливо SO₂, вважаються найшкідливішими. Хоча у

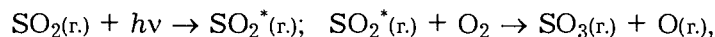
містах концентрація SO_2 зазвичай не перевищує 0,08 част./млн, що значно нижче від кількості CO (понад 10 част./млн), та серед інших забруднювачів оксид сірки(IV) є найнебезпечнішим для здоров'я людини. Доведено, що у містах із забрудненою атмосферою люди частіше страждають на хвороби органів дихання, скорочується середня тривалість життя.

Найбільше SO_2 утворюється під час горіння нафти та вугілля за умови їх використання як палива, наприклад на теплових електростанціях, внаслідок випалювання сульфідів тощо. Оксид сірки(IV) SO_2 також бере дуже активну участь у процесах хімічної корозії. Його шкідлива дія пов'язана не стільки із самим SO_2 , скільки з дією продуктів його окиснення — сірчанам ангідридом SO_3 та сірчаною кислотою H_2SO_4 .

У сухому чистому повітрі SO_2 окиснюється дуже повільно, але за наявності в ньому пилоподібних часток оксидів металів і деякої кількості оксидів азоту процес перетворення SO_2 на продукти окиснення відбувається дуже швидко. Ці речовини виявляють каталітичний вплив на процес окиснення оксиду сірки(IV).

Окисненню SO_2 сприяє також наявність у повітрі вологи, оскільки розчинений у воді SO_2 окиснюється досить швидко.

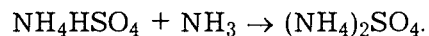
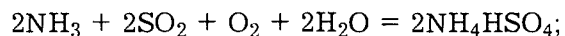
Треба враховувати також і фотохімічну складову процесу окиснення. Випромінювання з довжинами хвиль понад $3,0 \cdot 10^{-7}$ м здатне збуджувати молекули SO_2 внаслідок переміщення електронів з однієї дозволеної орбітали на інші. Реакційна здатність збудженої молекули значно вища, ніж незбудженої, тому окиснення відбувається легше:



де $\text{SO}_2^*(\text{r.})$ — електронно-збуджена молекула SO_2 .

Сірчаний ангідрид SO_3 взаємодіє з вологою повітря з утворенням сірчаної кислоти. Остання зумовлює випадання «кислотних дощів», які негативно впливають на розвиток багатьох рослин, згубно діють на фауну. Під їх впливом посилюється корозія металів, руйнуються інші поверхні.

Якщо в атмосфері крім SO_2 є ще й аміак, то кінцевими продуктами взаємодії цих речовин є гідросульфат та сульфат амонію, які утворюють щільний туман над багатьма промисловими районами:



З метою зменшення кількості SO_2 під час горіння застосовують різні способи його зв'язування. Насамперед у камеру зго-

рання додають певну кількість CaCO_3 , який розкладається з утворенням CaO , а останній взаємодіє з SO_2 з утворенням CaSO_3 . При цьому накопичується багато твердих відходів. Так вилучають близько половини SO_2 , а решту доводиться вилучати пропусканням димових газів крізь розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

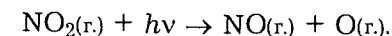
Досі ще не розроблено економічно рентабельного процесу відновлення сірки до елементарного стану, що дало б змогу значно зменшити забруднення довкілля за рахунок знешкодження сполук сірки.

§ 10. Забруднення атмосфери оксидами азоту. Фотохімічний смог

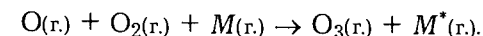
Мешканці багатьох великих міст добре знайомі з фотохімічним смогом. Смогом називають забруднення атмосфери, пов'язане із застоюванням великих мас повітря, хоча правильніше його слід називати фотохімічним смогом, оскільки його виникнення пов'язане з фотохімічними процесами.

Важливими забруднювачами, які спричиняють фотохімічний смог, є оксиди азоту NO та NO_2 .

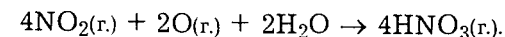
Оксид азоту NO в невеликих кількостях утворюється в циліндрах двигунів внутрішнього згорання внаслідок безпосередньої взаємодії азоту з киснем. У повітрі NO повільно окиснюється до NO_2 . Дисоціація молекул NO_2 з утворенням NO та O потребує 304 кДж/моль енергії, що відповідає поглинанню фотонів з довжиною хвилі $3,93 \cdot 10^{-7}$ м. Це спостерігається на прямому сонячному світлі:



Дуже реакційноздатний атомарний кисень, що утворюється, може легко вступати в різноманітні взаємодії, в тім числі з молекулярним киснем, який є в надлишку. Внаслідок цього процесу утворюється озон:

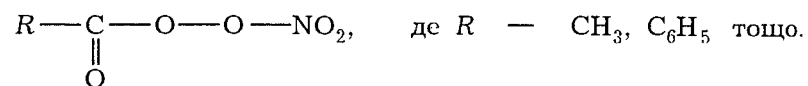


Озон, у свою чергу, здатний легко окиснювати NO до NO_2 . Якщо повітря одночасно насичене водяною парою, що досить часто трапляється, оксид NO_2 розчиняється в краплях води з утворенням азотної кислоти:



Крім цього, за наявності озону та недопалених у двигунах внутрішнього згорання решток вуглеводнів — молекулярних

фрагментів з неспареними електронами (вільних радикалів) оксид азоту NO_2 здатний легко утворювати так звані *пероксо ацилнітрати* (ПАН):



Ці речовини надзвичайно токсичні для очей і утруднюють дихання.

Доведено, що після полудня атмосфера смогу характеризується найвищим вмістом озону. Переважна частина оксидів азоту внаслідок взаємодії з ним встигає перетворитися на ПАН.

Серед інших органічних забрудників, які потрапляють у повітря таким самим шляхом (під час роботи автомобільних двигунів), особливо небезпечними вважають ненасичені вуглеводні — олефіни та альдегіди.

Крім газоподібних компонентів смогу в повітрі утворюється аерозоль — туманиста завесь крапель рідини в повітрі, яка зменшує видимість.

Загалом смог є дуже шкідливим для здоров'я людини.

Для зменшення ймовірності виникнення смогу необхідно активніше працювати над вилученням шкідливих компонентів під час роботи автомобільних двигунів, оскільки системи очищення вихлопних газів у багатьох типів автомобілів нині ще недостатньо ефективні.

§ 11. Забруднення атмосфери оксидом вуглецю(II)

За сумарною масою серед змінних компонентів повітря оксид вуглецю(II) слід вважати найголовнішим забрудником. Він потрапляє в атмосферу внаслідок неповного згоряння пального в двигунах внутрішнього згоряння, під час роботи теплових електростанцій тощо. Його вміст у земній атмосфері становить близько $5,2 \cdot 10^{11}$ кг. Найвагомий внесок у цю кількість роблять автомобільні двигуни. Промислові підприємства викидають у повітря майже вп'ятеро менше CO порівняно з транспортом.

Найголовніші забрудники повітря наведено у табл. 9.6.

Таблиця 9.6. Типові забрудники повітря у містах

Забрудник	Вміст, % (від загальної маси забрудників)
Оксид вуглецю(II) CO	48,5
Оксиди азоту ($\text{NO} + \text{NO}_2$)	15,0
Оксиди сірки ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$)	14,9
Тверді часточки	13,7
Вуглеводні	8,0

Забруднювальна дія автомобільних відпрацьованих газів визначається співвідношенням повітря та пального в робочій газорідинній суміші, а також умовами її згоряння в двигуні. В разі збільшення в цій суміші вмісту повітря досягається повніше її згоряння, але утворюється більше оксидів азоту. Якщо ж горючу суміш збагатити паливом, то зменшується виділення оксидів азоту, але зростає кількість CO. Крім того, на склад відпрацьованих газів впливає режим роботи двигуна. Так, утворення оксидів азоту збільшується внаслідок підвищення швидкості руху і зменшується під час холостого ходу і, навпаки, в разі холостого ходу і малої швидкості збільшується викид CO. На проведення наукових досліджень щодо розробки способів очищення автомобільних відпрацьованих газів тільки у США упродовж останніх 10 років було виділено 5 млрд доларів. Вчені розробили каталізатори, які забезпечують допалювання C_nH_m і CO до CO_2 та відновлення оксидів азоту до N_2 . Найкращим серед них виявилася платина з домішкою родію. Оскільки обидва метали дуже дорогі і досить рідкісні (у світі щорічно добувають 120 т платини та 3 т родію), то ці каталізатори поки що не набули значного поширення.

Отруйність оксиду вуглецю(II) зумовлена тим, що він сполучається з гемоглобіном крові, який внаслідок цього втрачає здатність сполучатися з киснем. Спорідненість гемоглобіну до оксиду вуглецю(II) у 210 разів сильніша, ніж до кисню. Гемоглобін призначений для перенесення кисню в організмі від легень до тканин. Сполучаючись з киснем, гемоглобін перетворюється на оксигемоглобін, причому між обома формами встановлюється рівновага. В легенях гемоглобін насичується киснем і перетворюється на оксигемоглобін, а в тканинах віддає кисень, і останній бере участь у хімічних процесах, які відбуваються в клітинах.

З оксидом вуглецю(II) гемоглобін утворює карбоксигемоглобін. Внаслідок більшої здатності до сполучення з гемоглобіном порівняно невеликі кількості CO позбавляють активності значну частину гемоглобіну крові. Наприклад, людина, яка вдихає упродовж кількох годин повітря, яке містить лише 0,1 % CO, поглинає таку його кількість, яка перетворює на карбоксиформу 60 % гемоглобіну, і, відповідно, на 60 % зменшується здатність крові переносити кисень. А це означає, що серце має працювати набагато інтенсивніше, щоб забезпечити достатній рівень постачання кисню в організм, тому постійне вдихання CO призводить до розвитку серцево-судинних недугів та серцевих нападів.

Концентрація CO поблизу потужних транспортних магістралей міст може досягати 50 част./млн і більше. У людей, які працюють у місцях з великою інтенсивністю транспортного руху, вміст у крові карбоксигемоглобіну аномально високий.

Найголовнішою ж причиною постійного отруєння оксидом вуглецю(II) є паління. Дим цигарки, який людина вдихає під час

паління, містить близько 400 част./млн CO. Вплив паління на вміст карбоксигемоглобіну в крові ілюструють дані табл. 9.7.

Таблиця 9.7. Вміст карбоксигемоглобіну в крові людини залежно від умов

Умова	Вміст, %
Тривале перебування в атмосфері з вмістом CO ~10 чнм	2,0
Тривале перебування в атмосфері з вмістом CO ~30 чнм	5,0
У людей, що не палять, у великому місті (Чикаго, 1970 р.)	2,0
У людей, що палять, у великому місті (Чикаго, 1970 р.)	5,8
У людей, що не палять, у сільській місцевості (Мілуокі, 1969-1971рр.)	1,1
У людей, що палять, у сільській місцевості (Мілуокі, 1969-1971 рр.)	5,0

Особливо великий вміст карбоксигемоглобіну в крові людей, які заядло палять — у середньому 6,2 %. Висновок — очевидний.

§ 12. Забруднення атмосфери водною парою та оксидом вуглецю(IV)

Як зазначалося вище, розвиток життя на Землі став можливим завдяки існуванню її унікальної атмосфери, яка захищає живі організми від згубного впливу короткохвильового випромінювання. Саме завдяки атмосфері на поверхні нашої планети підтримується відносно стала і помірна температура. За збереження сприятливих температурних умов біля поверхні Землі ми насамперед завдячуємо двом компонентам, які завжди є в атмосфері, — оксиду вуглецю(IV) та водяній парі.

З усієї енергії, яка надходить від Сонця, Земля вбирає близько 71 %, а решта відбивається в космічний простір. Температура на планеті безумовно залежить від кількості увібраної сонячної енергії. Максимальну інтенсивність у сонячному випромінюванні має видима ділянка спектра, тому поверхня Землі вбирає більшу частину сонячних променів. Короткохвильове випромінювання, яке затримується і знешкоджується у вищих атмосферних шарах, не робить значного внеску в загальну отримувану поверхнею Землі енергію.

Земля перебуває в стані теплової рівноваги зі своїм оточенням, тобто швидкості вбирання енергії Сонця та її випромінювання в космічний простір є однаковими. Якщо на поверхні Сонця температура досягає 6000 К, то Землю з космосу можна спостерігати як відносно холодне тіло з температурою близько 254 К. Розподіл інтенсивності випромінювання тіла за довжинами хвиль визначається його температурою. Якщо тіло відносно холодне, то його випромінювання має низьку енергію і припадає на довгохвильову частину спектра. Для Землі максимум інтен-

сивності перебуває в інфрачервоній частині спектра поблизу довжин хвиль $1,2 \cdot 10^{-5}$ м. Тропосфера має високу пропускну здатність для видимого світла, але вона не зовсім прозора для інфрачервоного випромінювання. Встановлено, що переважну частину поверхневого земного випромінювання з довжинами хвиль $(1,2-2,2) \cdot 10^{-5}$ м поглинають оксид вуглецю(IV) та водяна пара. Це значною мірою сприяє підтримуванию біля поверхні Землі придатної для життя рівномірної температури.

Парціальний тиск водяної пари в атмосфері найвищий біля поверхні Землі і швидко знижується з висотою. Він змінюється також залежно від місця і часу. Навпаки, оксид вуглецю(IV) розподілений в атмосфері рівномірно і його концентрація досягає у середньому 330 част./млн. Інтенсивне поглинання інфрачервоного випромінювання водяною парою відіграє дуже важливу роль у підтримувани температурі атмосфери в нічні години, коли земна поверхня не отримує сонячного тепла і випромінює свою енергію в космос. Це особливо помітно в пустелях, де в денні години дуже спекотно, а вночі, навпаки, дуже холодно.

На підтримувани помірності клімату впливає також оксид вуглецю(IV). Він потрапляє в атмосферу внаслідок перебігу природних процесів руйнування решток живих організмів, а також господарської діяльності людини. Природний перебіг процесів гниття та бактеріального розкладу відмерлих організмів до останнього часу постачав в атмосферу значно більшу кількість CO₂, ніж його виділялося під час роботи сучасних промисловості й транспорту. Рівноважна концентрація CO₂ в атмосфері підтримувалась океаном і суходолом.

Останнім часом викликає занепокоєння можливий вплив на клімат збільшення в атмосфері концентрації CO₂, спричинене діяльністю людини.

У світі щорічно спалюють величезні кількості пального у вигляді вугілля, нафти та газу, що призводить до істотного підвищення вмісту CO₂ в атмосфері, причому ця тенденція неухильно зростає (рис. 9.3).

За даними 1997 р., щорічні викиди CO₂

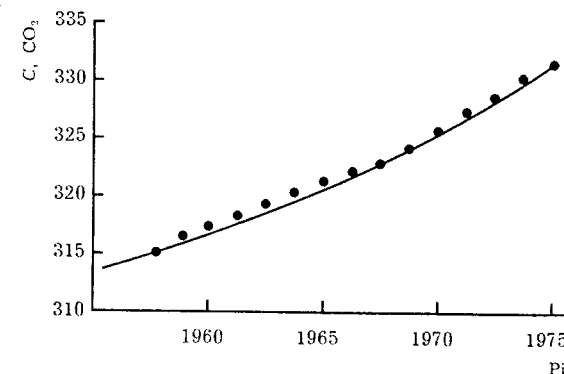


Рис. 9.3. Середня концентрація CO₂ в атмосфері за даними спостережень з 1958 по 1975 р.

дванадцятьох країн, що найбільше забруднюють атмосферу, становили $1,45 \cdot 10^{10}$ т:

Країна	Маса CO ₂ , що викидається в атмосферу, млн т
США	5228
Китай	3006
Росія	1547
Японія	1150
Німеччина	884
Індія	803
Великобританія	564
Канада	470
Україна	430
Італія	423
Франція	362
Південна Корея	353

Названі країни дають істотний щорічний приріст (лише трохи менше 1 %) до загального вмісту оксиду вуглецю(IV) в атмосфері, який у 1979 р. оцінювали величиною $2,3 \cdot 10^{12}$ т.

Виходячи з теоретичної моделі атмосфери та ґрунтуючись на оптичних властивостях CO₂ і води в інфрачервоній ділянці спектра, вчені дійшли висновку, що коли нинішній рівень вмісту CO₂ в атмосфері збільшиться вдвічі, то середня температура на поверхні нашої планети підвищиться на 3 °С. Крім того, розрахунки доводять, що в разі збереження нинішніх і прогнозованих темпів використання вуглецевого палива близько 70 % розвіданих нині запасів вугілля, а також майже вся нафта будуть витрачені до 2050 р. Спалювання цієї кількості палива призведе до подвоєння вмісту CO₂ в атмосфері, що в свою чергу зумовить підвищення середньої температури поверхні Землі на 3 °С.

Це зовсім не означає, що просто на 3 °С підвищиться температура вдень і вночі кожної пори року. Навпаки, це означає глобальні зміни всього клімату Землі, які можуть спричинити навіть меншими змінами середньої температури.

У 1997 р. у журналі «Science» було опубліковано аналіз ситуації, пов'язаної з глобальним потеплінням. Зокрема, зазначено, що природні цикли потепління та охолодження на Землі змінюються регулярно. Льодовиковий період глобальних масштабів настає через кожні 20–100 тис. років. Така сама циклічність спостерігається і для окремих регіонів. Мінільодовиковий період у Європі зафіксовано у XVIII ст. За останні 100 років температура на планеті підвищилася на 1 градус. До 2100 р. вона підвищиться ще на 3,5 градуса, що загрожує непередбачуваними

наслідками. Викиди вуглекислого газу за рахунок роботи промислових підприємств і транспорту з початку технічної революції XIX ст. збільшилися на 30 % і продовжують зростати. До 2050 р. температура підвищиться насамперед у північних широтах. Почнуть танути великі масиви північних льодовиків, почастишають дощі та снігопади. Потепління клімату призведе до значного збільшення об'ємів води у вигляді пари. Це також посилить «парниковий ефект», зростуть ймовірність і частота виникнення ураганів, тропічних штормів, циклонів і тайфунів.

Як запобігти таким катастрофічним наслідкам для людства? Вирішення цієї проблеми потребує надзвичайно великих витрат для індустрій високорозвинутих країн.

На Міжнародній конференції в Кіото в 1997 р. з проблем кліматичних змін було встановлено ліміти на викиди промислових газів, які створюють «парниковий ефект». До 2008 р. країни Європейського Економічного Співтовариства зобов'язалися зменшити викиди газів на своїх територіях на 8 % порівняно з рівнем 1990 р., США — на 7 %, Японія — на 6 %, інші індустриально розвинуті країни — на 5 %.

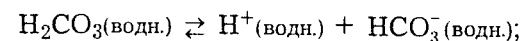
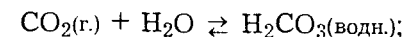
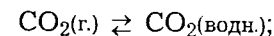
Загалом хочеться сподіватись, що людство відмовиться від певних благ заради збереження довкілля, отже, і життя на Землі.

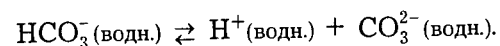
§ 13. Оксид вуглецю(IV) і вода

Відомо, що розчинність CO₂ у прісній воді за звичайних умов порівняно невелика і становить близько одного літра на 1 л води. Поглинання його морською водою набагато вище, ніж прісною. У морській воді CO₂ розчиняється у 15 разів краще за кисень та у 30 разів краще за азот (за однакового парціального тиску).

Атмосферний CO₂ перебуває у стані рівноваги з оксидом вуглецю(IV), розчиненим в океанах, причому ця рівновага між атмосферним та розчиненим CO₂ до глибини 100 м встановлюється в середньому за 2 роки. Поверхневі ж води перебувають у стані рівноваги з глибинними водами, але рівновага між розчиненими в них кількостями CO₂ встановлюється значно повільніше — упродовж тисяч років. Розчинений у морській воді CO₂ є важливою складовою частиною океанічної буферної системи.

Причину більшої розчинності CO₂ у морській воді ілюструють такі рівноваги:





Останні дві рівноваги зміщуються вправо в разі підвищення рН розчину, тобто в разі зменшення концентрації $\text{H}^+(\text{водн.})$. Морська вода є слабколужним розчином, більша частина розчиненого в ній CO_2 перебуває у формі іонів HCO_3^- і CO_3^{2-} , тому рівновага розчинності CO_2 у морській воді, згідно з принципом Ле Шательє, зміщується вправо.

Розчинений у морській воді CO_2 бере участь в утворенні твердого карбонату кальцію CaCO_3 . Рівновага між твердим CaCO_3 та іонами Ca^{2+} і CO_3^{2-} в океанічній воді дуже важлива для життєдіяльності багатьох морських організмів — моллюсків, коралових поліпів тощо.

Добуток розчинності CaCO_3 у морській воді за температури 20°C дорівнює $6,0 \cdot 10^{-7}$ і значно перевищує добуток розчинності у прісній воді за аналогічних температурних умов ($4,8 \cdot 10^{-9}$). Це зумовлено тим, що концентрація іонів CO_3^{2-} у морській воді за однакових значень рН значно вища, ніж у прісній воді.

Рівновага розчинності CaCO_3 у морській воді зміщена в бік більшої розчинності внаслідок впливу інших наявних у ній іонів. Останні при значних концентраціях істотно впливають на розчинність CaCO_3 , послаблюючи взаємодію іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} .

На глибинах понад 1 км океан пересичений розчинним карбонатом кальцію. Це означає, що іонний добуток $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ більший від добутку розчинності CaCO_3 . Водночас швидкість його поглинання морськими організмами є досить малою.

На ще більших глибинах, де концентрація Ca^{2+} зменшується, океанічна вода виявляється недонасиченою відносно CaCO_3 . Після відмирання морських організмів їхні карбонатні скелети, утворені біля поверхні, опускаються на більші глибини, і там розчиняються. На глибинах понад 3–4 км ступінь недонасиченості води CaCO_3 досить висока, і тому в морському мулі, підійнятому з великих глибин, виявляють мало CaCO_3 .

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1998. — 743 с.
2. Браун Т., Лемей Г. Ю. Химия — в центре наук: В 2-х ч. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — Ч. 1 — 448 с.; Ч. 2 — 520 с.
3. Глинка М. Л. Загальна хімія. — К.: Вища шк., 1982. — 608 с.
4. Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч.—К.: Вид-во Київ. ун-ту, 1968. — Ч. 1. — 442 с.
5. Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 ч.—К.: Вища шк., 1971. — 442 с.
6. Григор'єва В. В., Самійленко В. М., Сич А. М. Загальна хімія. — К.: Вища шк. 1991. — 431 с.
7. Делимарский Ю. К. Неорганическая химия (Избранные главы). — К.: Вища шк., 1973. — 196 с.
8. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2-х т. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — Т. 1. — 652 с.; Т. 2. — 620 с.
9. Зайцев О. С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества. — М.: Высш. шк., 1983. — 248 с.
10. Зайцев О. С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. — М.: Химия, 1990. — 352 с.
11. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1993. — 592 с.
12. Коровин Н. В. Общая химия. — М.: Высш. шк., 1998. — 559 с.
13. Лидин Р. А., Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П. Неорганическая химия в вопросах. — М.: Химия, 1991. — 256 с.
14. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Методические аспекты курса неорганической химии. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. — 184 с.
15. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии: Вып. 1. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 287 с.
16. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии: Вып. 2. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. — 255 с.
17. Некрасов Б. В. Основы общей химии: В 2-х т. — М.: Химия, 1973. — Т. 1. — 656 с.; Т. 2. — 688 с.
18. Николаев Л. А. Неорганическая химия. — М.: Просвещение, 1982. — 640 с.
19. Новиков Г. И. Основы общей химии. — М.: Высш. шк., 1988. — 431 с.
20. Перепелиця О. П. Властивості та екологічний вплив хімічних елементів: Довідник. — К.: Вентурі, 1997. — 192 с.
21. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. — К.: Перун, 1998. — 480 с.
22. Скопенко В. В., Григор'єва В. В. Найважливіші класи неорганічних сполук. — К.: Либідь, 1996. — 152 с.
23. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. — М.: Мир, 1979. — 550 с.
24. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Неорганическая химия: Ч. 1. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. — 480 с.
25. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1997. — 527 с.
26. Фримантл М. Химия в действии: В 2-х ч./ Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — Ч.1. — 528 с.; Ч. 2. — 622 с.
27. Фролов В. В. Химия. — М.: Высш. шк., 1986. — 543 с.
28. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность: Пер. с англ. / Под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина. — М.: Химия, 1987. — 696 с.

ІМЕННИЙ ПОКАЖЧИК

Абельсон Ф. (1913–1986) 736
 Агрікола Г. (1494–1555) 354, 383
 Александр Македонський (356–323 рр. до н. е.) 260
 Альберт Великий (1193–1280) 353
 Арреніус С. А. (1859–1927) 9
 Арфедсон Ю. А. (1792–1841) 89
 Ауер фон Вельсбах К. (1858–1929) 726, 727

Балар А. Ж. (1802–1876) 496
 Барлет Н. (нар. 1932) 515, 516, 522
 Бертолле К. Л. (1748–1822) 463
 Берцеліус Й. Я. (1779–1848) 63, 89, 239, 423, 463, 534, 541, 726, 727, 735
 Бессемер Г. (1813–1898) 638
 Блек Дж. (1728–1819) 280
 Бойль Р. (1627–1691) 41, 48, 327
 Бор Н. (1885–1962) 39, 541
 Бранд Х. (бл. 1630 – після 1703) 326, 327
 Брандт Г. (1694–1768) 637
 Браун І. А. (1712–1768) 709
 Браунер Б. (1855–1935) 727
 Бренстед Й. Н. (1879–1947) 61
 Брін А. (1851–1919) 67
 Бунзен Р. В. (1811–1899) 89, 576, 725
 Бюссі А. (1794–1882) 114

Вакенродер Г. В. Ф. (1798–1854) 415
 ван Аркель Н. (1894–1962) 542
 ван Гельмонт Я. Б. (1579–1644) 40
 Ван-дер-Ваальс Й. (1837–1923) 520
 Василь Валентин (XV–XVI) 354
 Велер Ф. (1800–1882) 114, 174, 534
 Вернер А. (1866–1919) 682
 Виноградов О. П. (1895–1975) 34, 35
 Вінклер К. О. (1838–1904) 257
 Воклен Л. Н. (1763–1829) 113, 576
 Волластон У. Х. (1766–1828) 670
 Вуд Р. (1868–1955) 47
 Вуд Ч. (1807–1872) 378
 Вюрц Ш. А. (1817–1884) 694

Гадолін Ю. (1760–1852) 534, 727
 Гайтлер В. Г. (1904–1989) 47
 Ган О. (1879–1969) 735
 Ган Ю. Г. (1745–1818) 612
 Гейлс С. (1677–1761) 41
 Гей-Люссак Ж. (1778–1850) 48, 89, 151, 239, 444

Генкель І. Ф. (1678–1744) 709
 Герман К. С. Л. (1776–1839) 709
 Гіорсо А. (1915–1992) 737
 Глаубер І. Р. (1604–1670) 462
 Гленденін Л. (1918–1995) 726
 Голуб А. М. (1918–1977) 6
 Гольдшмідт В. М. (1888–1947) 725
 Гомберг В. (1652–1715) 151
 Грегор У. (1761–1817) 541
 Гриньяр Ф. О. В. (1871–1935) 118
 Гьельм П. Я. (1746–1813) 577

де Бур Я. Х. (1899–1971) 542
 де Елуяр Х. (1757–1828) 577
 де Елуяр Ф. (1755–1833) 577
 де Ульоа А. (1716–1795) 670
 Деб'єрн А. (1874–1949) 534
 Деві Г. (1778–1829) 89, 114, 127, 444
 дель Ріо А. М. (1764–1849) 558
 Демарсе Е. А. (1852–1903) 726, 727
 Джоуль Дж. (1818–1889) 65
 Дорн Ф. (1848–1916) 518
 Дьюар Дж. (1842–1923) 48

Екеберг А. Г. (1767–1813) 558
 Енгел К. (1842–1925) 109
 Ерліх П. (1864–1915) 357
 Ерстед Г. Х. (1777–1851) 174
 Еру П. Л. Т. (1863–1914) 175

Жансен Ж. (1824–1898) 518

Зосіма Панополітанський (бл. 350 ? – бл. 400) 353

Кавендіш Г. (1743–1810) 41, 42, 45, 280, 517
 Кайзер Г. (1854–1912) 518
 Капіца П. Л. (1894–1984) 520
 Каро Г. (1834–1910) 411
 Карстен К. Б. (1782–1853) 709
 Кіпп К. (1808–1864) 45, 226
 Кірхгоф Г. Р. (1824–1887) 725
 Клапрот М. К. (1773–1817) 541, 726, 727, 735
 Кларк Ф. У. (1847–1931) 34
 Клаус К. К. (1796–1864) 670
 Клаус С. (1861–1929) 384
 Клеве П. Т. (1840–1905) 726, 727

Коген Е. Ю. (1869–1944) 260
 Кольрауш Ф. Ф. (1840–1910) 57
 Коршак В. В. (1909–1988) 218
 Костер Д. (1889–1950) 541
 Крафт Й. Д. (1624–1697) 327
 Крафтс Дж. М. (1839–1917) 570
 Кронштед А. Ф. (1722–1765) 637
 Крукс У. (1832–1919) 195
 Кункель Й. (1630 або 1638–1703) 327
 Куртуа Б. (1777–1838) 497
 Кюри П. (1859–1906) 127, 423

Лавуазьє А. Л. (1743–1794) 8, 42, 43, 174, 280, 327, 353, 463
 Ландау Л. Д. (1908–1968) 520
 Ле Шательє А. Л. (1850–1936) 57
 Леблан Н. (1742–1806) 105
 Левіг К. Я. (1803–1890) 663
 Лейпунський О. І. (1903–1972) 214
 Лекок де Буабодран П. Е. (1838–1912) 194, 726, 727
 Лемері Н. (1645–1715) 41
 Ленгмюр І. (1881–1957) 48
 Лібіх Ю. (1803–1873) 174
 Лінде К. (1842–1934) 65
 Лок'єр Дж. Н. (1836–1920) 518
 Лондон Ф. (1900–1954) 47
 Льюїс Г. Н. (1875–1946) 16, 18, 62, 169, 506, 569

Майов Дж. (1640–1679) 64
 Маєр П. Ж. (1718–1784) 42
 Мак-Міллан Е. М. (1907–1986) 736
 Мао-Хоа (VIII ст.) 64
 Мариньяк Ж. Ш. Г. (1817–1894) 726, 727
 Маріотт Е. (1620–1684) 48
 Мартен П. (1824–1915) 639
 Маттаух Ж. (1899–1961) 618
 Мейтнер Л. (1878–1968) 735
 Менделєєв Д. І. (1834–1907) 175, 194, 257, 423, 463, 498, 518, 533, 612
 Міллон О. Н. Е. (1812–1867) 718
 Мозлі Г. (1887–1915) 725
 Моос Ф. (1773–1839) 182
 Мор К. Ф. (1806–1879) 573, 653
 Мосандер К. Г. (1797–1858) 534, 726, 727
 Муассан А. (1852–1907) 444, 541
 Мюллер фон Рейхенштейн Ф. Й. (1740–1825) 423

Несслер Ю. (1827–1905) 717
 Нільсон Л. Ф. (1840–1899) 533, 727
 Ноддак В. К. Ф. (1893–1960) 612
 Ноддак І. (1896–1978) 612, 726

Пеліго Е. М. (1811–1890) 598, 735
 Перр'є К. (1886–1948) 612
 Пліній Старший (23–79) 382
 Потт І. Г. (1692–1777) 354
 Прехт Г. (1852–1924) 109
 Прістлі Дж. (1733–1804) 41, 42, 64, 65, 280

Райх Ф. (1799–1882) 195
 Рамзай У. (1852–1916) 517, 518
 Рашиг Ф. (1863–1928) 295, 296
 Резерфорд Дж. (1749–1819) 280, 518
 Реймерс М. Ф. (1931–1993) 744
 Релей Д. У. (1842–1919) 517, 518
 Ріхтер І. В. (1762–1807) 637
 Ріхтер І. Т. (1824–1898) 195
 Розе Г. (1798–1873) 558
 Роско Г. Е. (1833–1915) 558

Севергін В. М. (1765–1826) 113
 Сегре Е. (1905–1989) 612
 Сент-Клер Девіль А. Е. (1818–1881) 175
 Сефстрьом (1787–1845) 558
 Сеченов І. М. (1829–1905) 64
 Сиборг Г. (нар. 1912) 735, 736
 Склодовська-Кюри М. (1867–1934) 127, 423, 534
 Скотт Р. Ф. (1868–1912) 261
 Сольве Е. Г. (1836–1922) 105, 106, 107, 108, 323
 Спеддінг Ф. (1902–1989) 62
 Спіціан В. Л. (1902–1988) 207

Тенар Л. С. (1777–1857) 89, 151, 239, 444
 Теннант С. (1761–1815) 670
 Тіло Е. (1898–1979) 566
 Томас С. Д. (1850–1885) 639
 Томсон У. (1824–1907) 65
 Траверс М. У. (1872–1961) 518

Уотсон У. (1703–1762) 670
 Урбен Ж. (1872–1938) 726, 727

Фарадей М. (1791–1867) 444
 Фермі Е. (1901–1954) 736
 Ферман О. Є. (1883–1945) 34, 36
 Флеров Г. М. (1913–1994) 541, 737
 Форд Г. (1863–1947) 574
 Фраш Г. (1854–1923) 383
 Фуркрук А. Ф. (1755–1809) 281

Хатчет К. (1765–1847) 558
 Хевеші Д. (1885–1966) 541
 Холл Ч. М. (1863–1914) 175

Черняєв І. І. (1893–1966) 683
 Чугаєв Л. О. (1873–1922) 660

Шесле К. В. (1742–1786) 64, 65, 443, 463, 465, 577, 612
 Шиллер К. (нар. 1932) 566
 Шток А. (1876–1946) 158
 Штрөмейер Ф. (1776–1835) 709

Щукарев С. О. (1893–1984) 612

Юрі Г. К. (1893–1981) 50

Яковкін О. О. (1860–1936) 468

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Автокатализ 451
 Агат 113
 Азеотропи 316
 Азиди 302
 Азот 279-285
 Азотування 323, 649
 Аквакомплекси 61, 588, 652
 Акварин 113
 Актиній 532-536
 Актиніоди 722, 733-739
 Алаїт 558
 Алебастр 140, 141
 Александрит *див.* Хризоберил
 Алмаз 214-216
 Алотропія 80, 152, 170, 214-220, 260,
 327-329, 355-356, 384-387, 425-426,
 544-545, 643-644
 Алтаїт 423
 Альбіт 250
 Алюмініди 179
 Алюмінотермія 178
 Алюмогідриди 181, 712
 Алюмосилікати 173
 Алюміній 173-179
 Амальгами 93, 711
 Амблігоніт 88
 Америцій 733-739
 Аметист 238
 Аміак 287-295
 Аміди 292
 Амідохлорид ртуті 718
 Амінокомплекси 590, 619, 656-657, 678,
 683, 685, 695, 696, 701, 717-718
 Амонал 324
 Амофоси 323, 351
 Амфіболи 249
 Амфоліти 61
 Ангідрит 37, 127, 128, 140, 141, 382, 397
 Ангідрон 123, 495
 Анізотропія 217
 Аніоніт 140
 Анодний шлак 670, 689
 Анортит 127, 250
 Антимоніди *див.* Стибіди
 Антимоніт 367
 Антимоніт 353
 Антиферромагнетизм 642
 Антрацит 212
 Апатит(и) 127, 326, 443, 558, 725
 Аргіродит 257
 Аргон 515-523
 Армко-залізо 643
 Арсен 352-361
 жовтий 355
 сірий 356
 чорний 356
 Арсенати 371
 Арсеніди 358, 361
 Арсеніти 371
 Арсенопірит 352
 Арсин 362
 Астат 495-502
 Атмосфера 752-756
 Атомний паливник 48
 Ауріпігмент 352, 353
 Аустеніт 644
 Афінаж 671
 Ацетиленід(и) 117
 Бабіти 276, 378
 Бадалеїт 541
 Барит 129, 382
 Барій 112, 126-132
 Бастнезит 533, 725
 Бенойтит 248
 Берил 113, 248, 251
 Берилій 112-119
 Берклій 733-739
 Берлінська лазур 658
 Верцеліаніт 423
 Бетон 135
 Біологічне споживання кисню 748
 Бісмут 352-361
 Бісмутиди 358, 361
 Бісмутин 362
 Бісмутиніт 353
 Бішофіт 462
 Бйоміт 183
 Бликс
 бісмутувий *див.* Бісмутиніт
 кобальтовий *див.* Кобальтин
 мідний *див.* Халькозин
 свинцевий *див.* Галеніт
 Боксит 174

Бор 150-156
 Боразан 171
 Боразен 171
 Боразин 171
 Боразол 171
 Боразон 170
 Борани 157-161
 Борацит 156
 Бориди 156, 547, 616
 Борт(и) 214
 Борування 172
 Брауніт 611, 621
 Бром 495-502, 591
 Бромати 512
 Броміди 505
 Бромоводень 502-504
 Бромформ 514
 Бромфос 514
 β-Бромстирол 514
 Бромфеноловий червоний 514
 Бронзи 276, 707
 берилієві 126
 вольфрамові 609
 Букібол *див.* Фулерен
 Буланжерит 353
 Бура 104, 151, 164
 перли 167
 Валентиніт 353
 Ванадил *див.* Оксованадії
 Ванадиніт 558
 Ванадій 557-563
 Вапно
 гашене 132
 натронне 134
 негашене 132
 хлорне 134, 480
 Вапняк(и) 63, 127, 136, 212
 Вапняне молоко 134, 146
 Вапняний розчин 134
 Вепнадит 611
 Вивітрування 251
 Винний камінь 109
 Вітерит 127, 129
 Вода 55-62, 746-752
 аміачна 288
 баритова 147
 важка 62
 вапняна 134
 жавелева 479
 морська 769
 рівноважна 58
 сірководнева 390
 хлорна 467, 614
 Водень 39-54
 атомарний 47
 Властоніт 248
 Вольфрам 575-583
 Вольфраміт 576
 Вороб'євіт 113
 Вуглеводні 224
 Вуглець 211-222
 чорний 231
 чотирихлористий 234, 459, 470
 Газ(и) 40
 благородні *див.* інертні
 звеселяючий 303
 водяний 230
 вуглекислий 226
 генераторний 230
 інертні 515
 світильний 225
 сірчистий 397
 чадний 230
 Галеніт 257, 382
 Галій 197-200
 Галіт 194, 462
 Галогенангідриди 23, 168, 337, 506
 Галогени 439-442
 Галун(и) 74, 187, 410, 572, 589, 610
 Гаусманіт 188, 611
 Гафній 540-546
 Гексагідроксогалат(и) 202
 Гексаніобат(и) 567
 Гексаоксоренат(и)(VII) 632
 Гексатанталат(и) 567
 Гексахлоран 472
 Гексаціанонікелат(и) 660
 Гелій 515-523
 Геліодор 113
 Гематит 636, 662
 Геміморфіт 248
 Гемоглобін 662
 Гептамолібдат(и) 602
 Герман 266
 Германіди 265
 Германій 256-264
 Германіт 194, 257
 Гетерополікислоти 640
 Гібсцит 183
 Гідразин 295-298, 682, 694
 Гідрагіліт 183
 Гідриди 52-55, 102, 142-143, 179-180,
 201-202, 265-267, 536, 694, 712, 739
 Гідридоренати 632
 Гідрокарбонати 228
 Гідроксилапатит 326
 Гідроксогерманат(и) 270
 Гідроксокадмат(и) 713
 Гідроксоцинкат(и) 713
 Гідроналій *див.* Магналій
 Гідронітриди *див.* Іміди
 Гідросульфати 405
 Гідросульфіді 391
 Гідросульфіти 399
 Гідрофосфати 346
 Гідрофосфіти 339
 Гідроксиди 98, 120, 133, 537, 652, 655, 663
 амфотерні 26
 Гідроксиламін 298-300, 694
 Гіпоброміти 508

Гіпойодити 508
 Гіпоманганати 624
 Гіпонітри 307
 Гіпосульфіти *див.* Тіосульфати
 Гіпофосфіти 335
 Гіпохлорити 469, 478, 591
 Гіпс 37, 127, 136, 140, 141, 382, 397
 Глазурі 189
 Глина 63, 189
 Глинозем 174, 181
 Гольмії 722-730
 Горіння 71
 Горні 637
 Граніт(и) 238
 Графіт 214, 216-218
 білий 170
 фторований 458
 Графітід(и) 217
 Гринокіт 708
 Густина 59, 91, 99, 116, 129, 177, 196, 240,
 259, 356, 426, 535, 544, 561, 581, 614,
 643, 673, 691, 710, 729, 738
 Гюбнерит 576

Дейтерій 50
 Декаванадати 566
 Дефлегмація 66
 Диванадати 564, 565
 Дигідронітриди *див.* Амідн
 Дигідрофосфати 346
 Диметиллюксим 660
 Диметилсульфат 695
 Диніобати 567
 Диперіодати 513
 Дипероксомолібдат(и) 606
 Дисказерит 353
 Диссоціація води 44, 61
 Диспрозій 722-730
 Дисульфід(и) 398, 403
 Дисульфат(и) 182, 410
 Дитанталати 567
 Дитіоніт(и) 402
 Дифосфін 333
 Дихромат 596, 597
 Диціан 234
 Діагональне співвідношення 117
 Діамант(и) 214
 Діаспор 183
 Діоксигеніл 74
 Діоксованадій 565
 Діоксохлорид хрому(VI) 598, 600
 Діоксофторид хрому(VI) 599
 Діоксоуран 741
 Діуранати 741
 Діюсид 249
 Добуток води йонний 61
 Доломіт 113, 115, 121, 126, 212
 Доменна піч 637
 Доменний процес 637
 Дюралюміній 179

Евтрофікація 749
 Ейнштейній 733-739
 Екаалюміній *див.* Галій
 Екабор *див.* Скандій
 Екасиліцій *див.* Германій
 Електроліз 44, 89, 114, 128, 175, 195, 259,
 534, 578, 613, 641, 689, 710
 із ртутним катодом 464
 із твердим катодом 464
 тришаровий 176
 Електронегативність 279, 381, 440
 Електропровідність 259, 356, 544, 561,
 581, 614, 643, 673, 691, 710
 Елементи рідкісноземельні 533, 722
 Енергія
 зв'язку 440, 503
 іонізації 129, 279, 381, 440, 516
 кристалічної 99
 Енстатит 249
 Ентальпія
 випаровування 426
 плавлення 426
 утворення 430, 503
 Ербій 722-730
 Ефект(и)
 інертної 6s²-пари 194, 278
 d-стиснення 529
 f-стиснення 530, 540, 557, 611, 724,
 734

Європій 722-730

Забруднення довкілля 743-746
 Залізняк
 бурий *див.* Лимоніт
 магнітний *див.* Магнетит
 хромистий *див.* Хроміт
 червоний *див.* Гематит
 Залізо 635-648
 Заряд(и) ефективні 17
 Зв'язок
 водневий симетричний 452
 дативний 466
 Золото 686-693
 Зонна плавка 258

Ізополівольфраматн 604
 Ізополкіслоти 602
 Ізополімолібдати 602, 604
 Ізотіоціанати 237
 Ізотопи 50, 69, 92, 148, 153, 197, 213-214,
 240, 261, 284, 330, 357, 387, 426, 446,
 467, 499, 517, 613, 735, 736-737
 Ільменіт 541, 542, 549, 556
 Іміди 292
 Індат(и) 202
 Індит(и) 194
 Індій 193-200
 Іонний потенціал 12
 Іприт 494

Іржа 647
 Іржавіння 71
 Іридій 635-636, 670-674, 678-680
 Ітербіт 726
 Ітрій 532-536
 Ітербій 722-730

Йод 495-502
 Йодат(и) 512
 Йодатометрія 515
 Йодид(и) 505
 Йодоводень 502-504

Кадмій 708-712
 Кайносиметрія 150
 Калій 87-96
 Каліфорній 733-739
 Каломель 719, 720, 751
 Кальго 139
 Кальцій 112, 126-132
 Кальцит 127, 128, 211
 Каолін 173, 188, 238, 251
 Карбамід 236, 323
 Карбіди 222, 547, 616
 вкоріння 233
 іонні 222
 ковалентні 223
 Карбін 214, 218
 Карбоксигемоглобін 765, 766
 Карбонати 228
 Карбонілі 616, 646, 649-651
 Карборунд 255
 Карналіт 88, 113, 115, 462
 Карнотит 735
 Каситерит 257
 Катіоніт 140
 Каучук неорганічний 345
 Кварц 63, 245, 246
 Кек 710
 Кераміка надпровідна 147, 732
 Кермесит 353
 Кермет 610
 Керстеніт 423
 Кисень 63-72
 Кислота(и) 22, 60
 азотиста 22, 308-311
 азотистоводнева 300-303
 азотнуватиста 304
 азотна 22, 314-322
 амідосульфонова 420
 арсениста 22, 365
 арсенова 22, 371
 бромна 512
 бромнувата 510
 бромнуватиста 508
 бромоводнева 23
 вугільна 227
 гексагідроксостибієва 372
 гексайодотелуриста 432
 гексафторованадієва 562
 гексафторосилікатна 252

гексафторфосфорна 345
 гексахлороолов'яна 273
 гексаціанофератна(II) 657
 гексаціанофератна(III) 666
 гептафторотанталова 562
 германієва 262, 270
 гримуча 236
 диселенова 436
 дисірчана 406
 дисірчиста 403
 дитіоніста 402
 дитіонова 415
 дифосфориста 339
 дифосфорна 343, 347
 дихромова 596
 золотохлороводнева 705
 ізоціанова 236
 йодна 512
 йоднувата 510
 йоднуватиста 508
 Каро *див.* Кислота пероксомо-
 носірчана
 ксененова 526
 марганцева 22
 метаарсениста 22
 метабісмутова 372
 метаборна 22, 164
 метаванадієва 565
 метасилікатна 247
 метастибатна 359
 метателурова 436
 метафосфориста 340
 метафосфорна 22, 341
 молібденова 594, 601
 надсірчана *див.* Кислота пероксо-
 дисірчана
 ніобієва 567
 нітрозилсірчана 310
 α-олов'яна 271
 β-олов'яна 271
 ортоарсенова 358
 ортоарсениста 23, 365
 ортоборна 22
 ортоїодна 512
 орторенієва 631
 ортосилікатна 23, 247
 ортотелурова 434
 ортофосфорна 22, 343
 селеноводнева 430
 пентатіонова 415
 пероксодисірчана 79, 411
 пероксомоносірчана 411
 піросірчана *див.* Кислота дисірчана
 піросірчиста *див.* Кислота дисірчиста
 пірофосфориста *див.* Кислота дифос-
 фориста
 пірофосфорна *див.* Кислота дифос-
 форна
 плавикова *див.* Кислота фтороводнева
 платинохлороводнева 684
 поліборні 164

поліметасилікатна 22
 полісірчани 406
 полігіононі 411
 ренієва 627, 630
 ренієвата 627
 роданістоводнева *див.* Кислота
 гіоціанова
 селеніста 432
 селенова 434
 силікатна 246
 синильна *див.* Кислота ціановоднева
 сірководнева 23
 сірчана 404-410
 сірчиста 397-399
 соляна *див.* Кислота хлороводнева
 β-стибатна *див.* Кислота метастибат-
 на стибієва 372
 танталова 567
 телуриста 432
 телуроводнева 430
 тетраборна 164
 тетраметафосфорна 342
 тетраполіфосфорна 342
 тетратіонова 414
 технецієва 630
 титанова 550
 тіовугільна 233
 тіосилікатна 254
 тіосірчана 413
 тіоціанова 237
 триселенова 436
 фосфориста 337-339, 364
 фосфорнуватиста 334-336
 фтороборна 169
 фтороводнева 451
 фторсульфонова 420
 хлориста 22, 480
 хлорна 22, 488
 хлорнувата 22, 484
 хлорнуватиста 22, 468, 476
 хлороводнева 23, 468, 473
 хлорсульфонова 420
 хромова 22, 596
 ціанова 236
 ціановоднева 23, 235
 Кіновар 382, 709, 715
 Кларк(и) 34, 36
 атомні 34
 масові 34
 Кластери 574, 585
 Клатрати 226, 467, 520
 Клаустаніт 423
 Клевеїт 518
 Клей силікатний 247
 Клінкер 135, 189
 Кобальт 635-648
 Кобальт-пентландит 636
 Кобальтин 636
 Ковелін 687
 Кокс 213, 637
 Колеманіт 151
 Колошник 637
 Колошниковий затвор 637
 Колумбій 558
 Колумбіт 558, 612
 Колчедан
 залізний *див.* Пірит
 залізо-нікелевий 636
 Конверсія 43
 Конвертор 638, 689
 Корунд 174, 181
 Крейда 127, 136, 212
 Кремій 238
 Кремнезем 238
 Криптон 515-523
 Кристалогідрати 590, 619, 653, 698, 713
 Кристобаліт 245
 Кріоліт 443
 Крокоїт 576
 Крукезит 194
 Ксенати 526
 Ксенон 515-523
 Ксилоліт 120
 Кубоніт *див.* Боразон
 Купорос
 залізний 573, 653
 мідний 698
 Купрати(II) 697
 Купрати(III) 702
 Куприт(и) 687
 Кюріт 733-739
 Лазурит 88, 699
 Лантан 532-536, 722-730
 Лантаноїди 722-730
 Лантаноїдне стиснення *див.* Ефект f-
 стиснення
 Латуні 707
 Ледебурит 645
 Лелінгіт 352
 Лепідоліт 89
 Лимоніт 636
 Лід 56
 "сухий" 227
 Ліквіація 709
 Літій 87-96
 Літопон 147
 Лопарит 558, 725
 Лорандит 194
 Лоуренсій 733-739
 Луги 20, 87
 Лютецій 722-730
 Магналій 125, 179
 Магнезит 113, 120, 126, 212
 Магнезія біла 123
 Магнетит 636
 Магній 112-119
 Малахіт 212, 687, 699
 Манган 610-615
 Манганати 625, 626
 Манганін 634

Манганіт 611
 Мангановий ангідрид 627
 Мармур 127, 136, 212
 Мартеніт 645
 Мезаперіодати 513
 Мезопауза 753
 Менаканіт 541
 Менделевій 733-739
 Метаантимоніти *див.* Метастибіти
 Метаарсеніти 366
 Метабісульфіти *див.* Дисульфідіти
 Метаванадат(и) 565
 Метагалат(и) 202
 Метали 8
 лужні 86
 лужноземельні 86, 130
 пірофорні 642, 729
 Метан 225
 Метанід(и) 117
 Меттаперіодати 513
 Метастибіти 368
 Метатитанати 548
 Меттафосфати 348
 Метіонін 382
 Метод
 баштовий *див.* Метод нітрозний
 контактний 406
 нітрозний 408
 Мідь 686-693
 Мірабіліт *див.* Сіль глауберова
 Мішметал 535
 Модуль гідравлічний 135
 "Молекулярні сита" 250
 Молибден 575-583
 Молибденіт 576, 577, 612
 Монацит 533, 725, 735
 Моріон 238
 Муліт 255
 Мусковіт 255
 Надпероксид(и) 75, 97
 Надтекучість 520
 Настуран 735
 Натр іджий 99
 Натрій 87-96
 Науманіт 423
 Нафта 212
 Нашатир 323
 Неметали 8
 Неодим 722-730
 Неон 515-525
 Нептуній 733-739
 Нефелін 88, 174
 Нікелін 636
 Нікель 635-648
 Ніобій 557-563
 Нітрати 322
 Нітриди 285-287, 547, 616, 648
 Нітриди 310
 Нітрозопентаціаноферат(III) натрію 667

Нітропрусид натрію *див.*
 Нітрозопентаціаноферат(III) натрію
 Нітрофоска 351
 Ніхром 669
 Нобелій 733-739
 Оводні 51
 Озон 69, 80-84, 591, 620, 758-761
 Озоніди 84, 97
 Оксиди 9, 72, 96, 119, 132, 536, 651, 663
 амфотерні 14, 73
 кислотні 13, 60, 73
 несолетворні 12
 основні 12, 60, 73
 солетворні 12
 Оксилквіт(и) 85
 Оксиліт 97
 Оксованадій 570, 571
 Оксогалогеніди 418, 607
 Оксогафнати 552
 Оксоляція 184, 550
 Оксоксандати 537
 Оксотитан 549, 550
 Оксоферати(III) 663
 Оксофториди 525, 594
 Оксоцирконати 552
 Октамолибдати 602
 Олеум 406
 Олівін 248
 Олово 256-264
 біле 260
 сіре 260
 Олов'яний камінь *див.* Каситерит
 Оляція 184, 550
 Ортованадати 564, 565
 Ортоводень 49
 Ортогафнати 552
 Ортоклаз 250, 251
 Ортоніобати 567
 Ортоперіодати 513
 Ортоганталати 567
 Ортотитанати 548
 Ортоцирконати 552
 Осмати(VI) 674
 Осмії 635-636, 670-678
 Осміридій 671
 Основи 20, 60
 Міллона 718
 Паладій 635-636, 670-674, 680-685
 Параводень 49
 Паравольфрамат(и) 579, 602
 Парамагнетизм 69
 Парамолібдат(и) 602
 Парателуридіт(и) 439
 Параціан 235
 Пасивація 409
 Патроніт 558
 Пентаоксоренат(VI) 632
 Пербромати 512
 Пергідроль 76, 614

Період напіврозпаду 126, 426, 517, 541, 736-737
 Периклаз 112
 Періодати 512
 Перксенати 526
 Перовскіт 541, 549
 Пероксид(и) 75, 93
 водню 76-80, 591
 Пероксоацилнітрати 764
 Пероксоборати 167
 Пероксодисульфати 591
 Перліт 645
 Перманганати 626, 627, 628
 Пермутит 139, 189
 Перренати 631
 Пертехнати 631
 Перхлорати 488, 490
 Пірит 382, 396, 463, 636, 654
 Пірографіт 217
 Піроксени 248
 Піроксилін 325
 Піроліз 43
 Піролюзит 462, 611, 623
 Піросульфати *див.* Дисульфати
 Піросульфіти *див.* Дисульфіти
 Пірофосфіти 339
 Пірохлор 558
 Пісок 238
 Платина 635-636, 670-674, 680-685
 самородна 670
 Платиновий розсип 636
 Плутоній 733-739
 Пломбати 272
 Пломбіді 265
 Побідит 610, 669
 Поллалюмінати 188
 Поліін 218
 Поліюриди 507
 Полікумулен 218
 Полісульфіди 395-397
 Політрифторхлоретилен 461
 Поліфосфати 348
 Полоній 422-428
 Порох чорний 324
 Портландцемент 135, 255
 Поташ 105, 109
 Потенціал іонізації 51
 Поширеність елементів 35
 Правило
 транс-впливу Черняєва 683
 Щукарева-Маттауха 612
 Празеодим 722-730
 Преципітат 136, 142, 351
 Проблема зв'язаного азоту 283
 Прометій 722-730
 Пропін 117
 Протактиній 733-739
 Протій 50
 Псевдогалогени 235
 Піломелан 611
 Радій 112, 126-132
 Радон 515-523
 Реактив
 Гриньяра 118
 Несслера 717
 Чугаєва 660
 Реакція (реакції)
 Вюрца 694
 диспропорціювання 339, 388, 482, 501, 585, 625
 нейтралізації 20
 поліконденсації 587
 самоокиснення-самовідновлення 485
 срібного дзеркала 704
 транспортні 295, 543
 Яковкіна 468
 Реальгар 352
 Резерфордій 529, 540, 541
 Рекомбінація 48
 Ректифікація 66
 Ренати 624, 626
 Реній 610-615
 Рідина Вакенродера 415
 Роданіди *див.* Тіоціанати
 Родій 635-636, 670-674, 678-680
 Родоніт 611
 Родохрозит 611
 Розпар 637
 Рокезит 194
 Роба 106
 Ртуть 708-712
 Рубідій 87-96
 Рубін(и) 174, 193
 Рутенати(VI) 674
 Рутеній 635-636, 670-678
 Рутил 541
 Сажа 213
 Сальварсан 357
 Самарій 722-730
 Свинець 256-264
 Свинцевий акумулятор 274-276
 Свинцевий глет 267
 Свинцевий сурик 272
 Свинцевий цукор 268
 Селен 422-428
 кубічний 425
 моноклінний 425
 сірий 425
 червоний аморфний 426
 червоний кристалічний 425
 Селенати 434
 Селеніди 429, 431
 Селенілхлорид 438
 Селеніти 432
 Селеноводень 429
 Селітра
 аміачна 323
 індійська *див.* Селітра калійна
 калійна 105, 280
 кальцієва 136, 142, 280

натрієва 104, 280
 норвезька *див.* Селітра кальцієва
 чилійська *див.* Селітра натрієва
 Сендвіч-сполуки 662
 Сервантит 353
 Сечовина *див.* Карбамід
 Сидерит 636
 Силан(и) 244, 266
 Силікони 253
 Силіциди 243, 547, 616
 Силіцій 238-243
 Силумін 179
 Сильвін 462
 Сильвініт 88, 462
 Ситал 255
 Сіль (солі) 29, 60
 бертолетова 105, 485, 495
 гідрозонію 297
 гідроксиламонію 299
 гірка 113, 382
 глауберова 88, 104, 382
 жовта кров'яна 105, 657
 змішані 29, 30, 187
 кам'яна 88, 462
 кислі 29
 комплексні 29, 30
 Мора 573, 653
 основні 30
 Пеліго *див.* Хлорохромат
 подвійні 29, 30, 187
 середні 29
 фосфонію 333
 червона кров'яна 105, 666
 Сірка 382-389
 моноклінна 385
 пластична 387
 ромбічна 384
 черешкова 384
 Сірководень 389-391
 Сірковуглець 233
 Сірчаний ангідрид 404
 Сірчаний цвіт 384
 Скандій 532-536
 Скльо
 кварцове 245
 рідке 247
 розчинне 104, 247
 Склогографіт 217
 Скородит 352
 Слюда 63, 249
 Смарагд 113
 Смітсоніт 708
 Смог 763
 Сода 212
 кальцінована 104
 каустична 99
 кристалічна 104
 питна 104, 229
 Спирт
 нашатирний 288
 "сухий" 142
 Сплави 634
 Споудумен 88, 249
 Спорідненість до електрона 51, 381, 440
 Спосіб аміачний *див.* Сольве
 ван Аркеля та де Бура 542, 559
 електрометалургійний 637
 Енгела та Прехта 109
 конверторний 637, 638
 Леблана 105
 Левіга 663
 мартенівський 637, 639
 прямого відновлення 640
 Сольве 105-108, 323
 стасфуртський *див.* Енгела та Прехта
 томасівський 639
 Срібло 686-693
 Срібна піна 690
 Сталь 637
 нержавіюча 609
 Станан 266
 Станіди 265
 Стібій 352-361
 жовтий 356
 Стібін 362
 Стібіоканіт 353
 Стібіді 358, 361
 Стратопауза 753
 Стратосфера 753
 Стронціаніт 127, 128
 Стронцій 112, 126-132
 Сулема 714
 Сульваніт 558
 Сульфани 395
 Сульфати 405
 Сульфіді 387, 391-393
 Сульфіти 399
 Сульфурил хлористий 419
 Суміш
 магнезіальна 343
 хромово 600
 Супероксид(и) *див.* Надперокси
 Суперпозиція 83
 Суперфосфат(и) 136, 142, 350, 421
 Сухозлітка 274
 Сфалерит 382, 564, 708, 716
 Сфери 753
 Талій 193-200
 Тальк 249
 Танк(и) 67
 Тантал 557-563
 Танталіт 558
 Твердість 91, 116, 129, 133, 177, 196, 240, 259, 356, 544, 561, 581, 614, 643, 673, 673, 691, 710
 води постійна 138
 води тимчасова 138
 Телур 422-428
 аморфний 426
 гексагональний 426

Телурати 434
 Телуриди 429, 431
 Телурити 432
 Телуробісмутит 423
 Телуроводень 429
 Температура
 замерзання 59
 займання 70
 кипіння 59, 91, 116, 129, 177, 196, 240,
 259, 356, 363, 426, 430, 440, 453,
 454, 503, 519, 535, 544, 551, 561,
 581, 614, 643, 673, 691, 710, 729, 740
 критична 59, 65
 плавлення 91, 99, 116, 124, 129, 133,
 177, 196, 240, 259, 356, 363, 426,
 430, 440, 453, 454, 503, 519, 530,
 535, 544, 551, 561, 581, 614, 643,
 673, 691, 710, 729, 738, 740
 Тенорит 687
 Теплоємність 58
 відносна 58
 питома 58
 Теплоота
 випаровування 58
 гідратації 133
 плавлення прихована 58
 утворення оксидів 730
 Тербій 722–730
 Терміт 179
 Термосфера 753
 Тетрагалогенаурати 706
 Тетрагідроксоберілат(и) 121
 Тетрагідроксогалат(и) 201
 Тетрагідроксоцинкат(и) 711
 Тетрадиміт 423
 Тетраетилсвинець 267
 Тетрайодомеркурат(и) 717, 720
 Тетраметаванадат(и) 567
 Тетрапероксомолібдат(и) 605
 Тетрахромат 597
 Тетлон 460
 Технецій 610–615
 Титан 540–546
 Титаніл *див.* Оксотитан
 Тіоангідриди 393
 Тіоарсеніти 376
 Тіовольфрамат(и) 606
 Тіоіндати 205
 Тіокарбонати 233, 394
 Тіомолібдати 606
 Тіонілхлорид 418
 Тіостибіти 376
 Тіосульфати 413
 Тіоціанати 237, 700
 Тіоціановодень 237
 Тліня 71
 Томасшлак 639
 Гортвейтит 248 533
 Точка Кюрі 643
 Тремолоїт 249
 Триметаванадат(и) 565

Тритій 50
 Трихромат(и) 596
 Тропопауза 753
 Тропосфера 753
 Тулій 722–739
 Тунгстен *див.* Шесліт
 Турнбулева синь 666
 Уран 733–739
 Уранати 741
 Ураніл *див.* Діоксоуран
 Уранініт 735
 Уранова смолка 423
 Фенакіт *див.* Берил
 Ферат(и) 668
 Ферит 645
 Ферати *див.* Оксоферати(III)
 Ферберит 576
 Фермії 733–739
 Ферованадії 559
 Феровольфрам 580
 Феромагнетизм 642
 Фероманган 613
 Феромолібден 579
 Феросиліції 239, 255, 559
 Ферохром 577
 Фероцен 662
 Фіаніти 557
 Фіксаж 704
 Флотажні хвости 397
 Флотажія 688
 Флюорит 127, 443
 Форстерит 248
 Фосген 232
 Фосфомолібдат(и) 343
 Фосфоресценція 145
 Фосфорит 136, 326, 725
 Фосфоритне борошно 350
 Фосфіди 331, 616
 Фосфін 332–333
 Фосфіти 338
 Фосфор 325–331
 білий 328
 пурпурний 329
 рубіновий 329
 світло-червоний 329
 червоний 328
 чорний 329
 Фотоіонізація 756
 Францій 87–95
 Фреони *див.* Холодоагенти
 Фтор 442–449
 Фторалюмінат(и) 189
 Фторпатит 326
 Фториди 453–456
 кисню 456–458
 Фтороводень 449–451
 Фтороксенат(и) 525
 Фторопласти 459
 Фторосилікат(и) 252

Фулерен 214, 218–220
 Фульмінати 236
 Фурми 637
 Халькогени 380
 Халькозин 687
 Халькоменіт 423
 Халькопірит 687
 Халькостибіт 353
 Хемілюмінесценція 330
 Хлор 461–471, 591
 Хлорангідриди 19, 366
 Хлорати 484
 Хлоретил 470
 Хлориди 469, 474–476
 Хлорити 481
 Хлороводень 471–473
 Хлороформ 459, 470
 Хлорохромат 598, 600
 Холодоагенти 459, 732, 760
 Хризоберил 113
 Хризотил 129
 Хром 575–583
 Хроміт 188, 576, 577, 587
 Хромат(и) 596, 597
 Хромілі хлористий *див.* Діоксохлорид
 хрому(VI)
 Хромофори 479
 Царська горілка 321
 Цезій 87–96
 Целестин 37, 127, 128
 Цемент 134
 глиноземистий 135, 188

Цементация 649
 Цементит 645
 Цеоліти 250
 Церій 722–730
 Циклопентадієн 662
 Цинк 708–712
 Цинкова обманка *див.* Сфалерит
 Циркон 248, 541
 Цирконат(и) 612
 Цирконій 540–546
 Цирконіл 552
 Цистеїн 382
 Цистин 382
 Цитрин 238
 Ціанат(и) 236
 Ціанід(и) 236
 Ціановодень 235
 Чавун 637
 Чаоїт 218
 Шахта 637
 Шесліт 576
 Шеніти 123
 Шихта 637
 Шкала Мооса 182
 Шпат
 важкий 127
 польовий 63, 88
 плавиковий 144, 443
 Шпінель 188
 Штейн 689
 Яшма 238

Навчальне видання

*Степаненко Олег Миколайович
Рейтер Ліон Григорович
Ледовських Володимир Михайлович
Іванов Сергій Віталійович*

**ЗАГАЛЬНА
ТА НЕОРГАНІЧНА
ХІМІЯ**

У двох частинах

Частина II

Редактор	<i>Н. В. Демиденко</i>
Художник оправи	<i>В. П. Литвиненко</i>
Художній редактор	<i>В. П. Литвиненко</i>
Технічний редактор	<i>Т. І. Омоховська</i>
Коректор	<i>Є. В. Бондарчук</i>

Підписано до друку 12.07.2000. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Папір офсетний № 1. Гарнітура шкільна. Друк офсетний.
Умов. друк. арк. 49,0. Обл.-вид. арк. 49,2. Наклад 3 000 пр.
Зам. № 3980

Видавництво «Педагогічна преса»
Свідоцтво про реєстрацію серія ДК № 123 від 17.07.2000 р.
01004, Київ, вул. Басейна, 1/2

ЗАТ «ВІПОЛ», ДК № 15
03151, Київ-151, вул. Волинська, 60

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

ПЕРІОД	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	H Водень Гідроген							He Гелій	Протонне число (порядковий номер) 					
2	Li Літій	Be Берилій	B Бор	C Вуглець Карбон	N Азот Нітроген	O Кисень Оксиген	F Фтор Флуор	Ne Неон						
3	Na Натрій	Mg Магній	Al Алюміній	Si Силіцій	P Фосфор	S Сірка Сульфур	Cl Хлор	Ar Аргон						
4	K Калій	Ca Кальцій	Sc Скандій	Ti Титан	V Ванадій	Cr Хром	Mn Манган	Fe Залізо Ферум	Co Кобальт	Ni Нікель Нікол				
	Cu Мідь Купрум	Zn Цинк	Ga Галій	Ge Германій	As Арсен	Se Селен	Br Бром	Kr Криптон						
5	Rb Рубідій	Sr Стронцій	Y Ітрій	Zr Цирконій	Nb Ніобій	Mo Молібден	Tc Технецій	Ru Рутеній	Rh Родій	Pd Паладій				
	Ag Срібло Аргентум	Cd Кадмій	In Індій	Sn Олово, цина Станум	Sb Стибій	Te Телур	I Йод Іод	Xe Ксеион						
6	Cs Цезій	Ba Барій	*La Лантан	Hf Гафній	Ta Тантал	W Вольфрам	Re Реній	Os Осмій	Ir Іридій	Pt Платина				
	Au Золото Аурум	Hg Ртуть Меркурій	Tl Талій	Pb Свинець, олово Плюмбум	Bi Бісмут	Po Полоній	At Астат	Rn Радон						
7	Fr Францій	Ra Радій	**Ac Актиній	Rf Резерфордій	Db Дубній	Sg Сиборгій	Hs Гасій	Hn Ганій	Mt Майтнерій	Uun Унунній				
* Лантаноїди														
58	Ce Церій	59 Pr Празеодим	60 Nd Неодим	61 Pm Прометій	62 Sm Самарій	63 Eu Європій	64 Gd Гадоліній	65 Tb Тербій	66 Dy Диспрозій	67 Ho Гольмій	68 Er Ербій	69 Tm Тулій	70 Yb Ітербій	71 Lu Лютецій
** Актиноїди														
90	Th Торій	91 Pa Протактіній	92 U Уран	93 Np Нептуній	94 Pu Плутоній	95 Am Америцій	96 Cm Кюрій	97 Bk Берклій	98 Cf Каліфорній	99 Es Ейнштейній	100 Fm Фермії	101 Md Менделевій	102 No Нобелій	103 Lr Лоуренсій

Примітка. 30 серпня 1997 р. Міжнародна спілка теоретичної та прикладної хімії ІЮПАК затвердила нові назви для деяких трансуранових елементів:
 104-й – Резерфордій Rf, 105-й – Дубній Db, 106-й – Сиборгій Sg, 107-й – Гасій Hs.