

Міністерство освіти і науки України
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-
ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ

Е.Б. ХОБОТОВА

ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Частина 2

Неорганічна хімія

Підручник

*Рекомендовано Вченою Радою Харківського національного
автомобільно-дорожнього університету*

Харків
ХНАДУ
2026

УДК 54
ББК 24.1
Х 68

Рецензенти:

О. О. Кіреєв, д-р техн. наук, професор, професор кафедри спеціальної хімії та хімічної технології Національного університету цивільного захисту України;

Г. М. Шабанова, д-р техн. наук, проф., професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;

В. О. Юрченко, д-р техн. наук, проф., проф. кафедри інженерної екології міст Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова;

Н. В. Внукова, д-р техн. наук, проф., завідувач кафедри екології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.

*Рекомендовано Вченою Радою Харківського національного автомобільно-дорожнього університету
(дозвіл № 75/25/6.15 від 28 березня 2025 р.)*

Е. Б. Хоботова

Загальна та неорганічна хімія. Частина 2. Неорганічна хімія: підручник / Е .Б. Хоботова. – Харків: ХНАДУ, 2026. – 300с.

Наведено теоретичний матеріал, приклади розв’язання типових практичних задач, завдання для самоконтролю різного рівня складності для підготовки студентів з дисципліни «Неорганічна хімія » за розділами. Призначено для бакалаврів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

УДК 504:551.521 (072)

ББК 28.081. 2 я 7

© Хоботова Е. Б.

© Харківський національний автомобільно-дорожній університет

ВСТУП

Хімія знайшла застосування у всіх галузях науки, техніки і виробництва. На основі хімічних знань розробляються нові технології.

Дисципліна «Загальна та неорганічна хімія» є однією з основних хімічних дисциплін, яка створює основи для подальшого вивчення інших курсів хімічного профілю. Метою освоєння дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» є оволодіння студентами теоретичними основами загальної та неорганічної хімії, хімії елементів, формування елементарних навичок роботи в хімічній лабораторії та оволодіння технікою лабораторних досліджень. Предметом дисципліни є педагогічно адаптована система понять про закони, що визначають тип організації матерії і хімічні властивості сполук хімічних елементів та використання їх в різних технологічних процесах, в першу чергу, в хімічних технологіях, інженерії та будівництві.

Підручник складено відповідно до Силабусу з дисципліни «Загальна та неорганічна хімія» для бакалаврів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», кваліфікація «Бакалавр з хімічних технологій в будівництві».

Підручник спрямований на отримання студентами знань з основних понять та законів загальної та неорганічної хімії. Особлива увага приділена властивостям елементів груп періодичної системи. Розглянуто питання одержання простих речовин, їх фізичні і хімічні властивості, а також процеси одержання сполук елементів, їх хімічні властивості та напрямки практичного застосування.

Студенти мають можливість самостійно підготуватися до практичних занять і лабораторних робіт при використанні теоретичного матеріалу і завдань для самоперевірки.

При підготовці підручника використано багато робіт, частина з них наведена у переліку літератури. Підручник ґрунтується на науково-методичних розробках кафедри, які створені при впровадженні кредитно-трансферної системи навчання.

Розділ 1

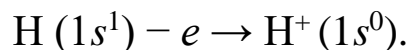
ГІДРОГЕН

1.1 Загальні відомості про Гідроген

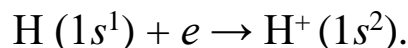
Гідроген – хімічний елемент, представник I групи періодичної системи, відноситься до *s*-елементів, має електронну конфігурацію $1s^1$.

Характеристика атому Н. Радіус атому Гідрогену 0,03 нм, потенціал іонізації дорівнює 13,6 еВ.

Ступені окиснення. Гідроген найчастіше виявляє ступінь окиснення +1



Іншим ступенем окиснення є -1, який Гідроген виявляє у гідридах металів, наприклад NaH, CaH₂:



Поширеність Гідрогену у земній корі складає 0,152 %, в атмосфері – $5,3 \cdot 10^{-5}$ об. %.

1.2 Водень

1.2.1. Фізичні властивості водню

Молекулярний водень не має кольору, запаху і смаку. Молекула водню невеликого розміру (0,074 нм), малої маси, значної рухомості, практично не поляризується в силу неполярності ковалентного зв'язку. Ці характеристики обумовлюють наступні властивості водню:

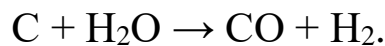
– водень – найлегший із газів, він у 14,3 рази легший за повітря;

– температури кипіння і плавлення водню дуже низькі, відповідно -252,7 і -259,2 °С. Водень зріджується під тиском за температури -240 °С;

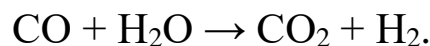
- водень практично не розчиняється у полярних розчинниках, наприклад на 100 об'ємів води приходиться лише 2 об'єми Н₂;
- розчинність водню в органічних розчинниках вища, ніж у воді;
- водень добре дифундує крізь скло, бетон, кераміку, метали;
- водень добре розчиняється у багатьох перехідних металах. Більша частина молекул Н₂ переходить до атомарного стану і входить у міжатомний простір кристалічних решіток металів. Усі платинові метали поглинають Н₂. Один об'єм Pt при 450 °С поглинає – 70 об'ємів Н₂. Один об'єм Pd поглинає до 900 об'ємів Н₂. При цьому паладій втрачає блиск, збільшується його крихкість, змінюється опір, зменшується магнітна сприйнятливність.

1.2.2. Одержання водню

- *Конверсійний метод* одержання Н₂ включає взаємодію коксового вугілля з водяною парою за температури 1000 °С

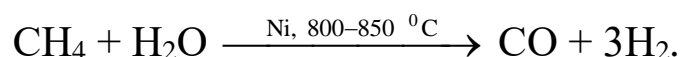


При реакції утворюється водяний або синтез-газ – суміш водню з карбон(II) оксидом. Послідовною стадією є доокиснення СО до СО₂ у присутності Fe-каталізатору при 300 °С

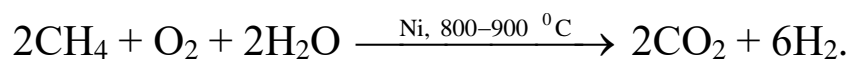


Виділення водню здійснюють при глибокому охолодженні.

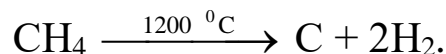
- *Парова конверсія метану та інших легких вуглеводнів* заснована на їх реакції з водяною парою у присутності Ni-каталізатору при 800–850 °С з послідовною стадією як і при конверсійному методі



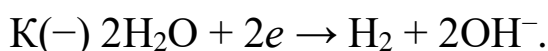
- *Одержання водню із природного газу* є найбільш дешевим способом. Реакція заснована на взаємодії суміші газів метану, кисню і водяної пари



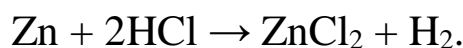
– Термічне розкладання метану перебігає за температури 1200 °C



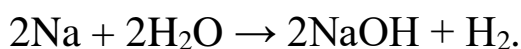
– Електроліз водних розчинів лугів, сульфатів лужних металів або хлоридів лужних металів (як побічний продукт при одержанні хлору і лугів) дозволяє одержати чистий водень у катодних реакціях



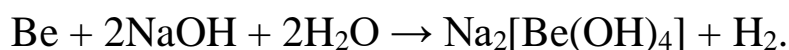
– Реакція металів з кислотами. Взаємодія деяких металів (найчастіше Zn) з хлоридною або розведеною сульфатною кислотою дає можливість одержати чистий водень



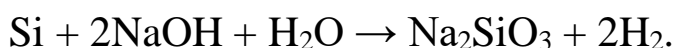
– Взаємодія лужних і лужноземельних металів з водою



– Взаємодія амфотерних металів (Be, Al, Zn) з лужними розчинами



– Взаємодія кремнію з розчинами лугів



1.2.3. Хімічні властивості водню

Хімічна активність молекулярного водню набагато нижча, ніж атомарного. Однак у ряді хімічних реакцій водень виявляє властивості як відновника, так і окисника.

Бінарні сполуки Гідрогену можна поділити на 5 груп. Чотири групи являють собою гідриди – сполуки, в яких ступінь окиснення Гідрогену –1:

– Ковалентні молекулярні сполуки (ступінь окиснення +1) – гази або сполуки, що легко переходять до газоподібного стану. Ковалентні бінарні сполуки класифікують на кислотні (з

неметалами VII і VI груп – HF, H₂O, H₂S), основні (неметали V групи – NH₃) та нейтральні (CH₄);

– *Ковалентні (леткі) гідриди* утворюються елементами з високою електронегативністю, але меншою, ніж у Гідрогену. До таких елементів належать Бор (B₂H₆), Силіцій (SiH₄), Арсен (AsH₃), Галій (GaH₃), Германій (GeH₄), Станум (SnH₄) та деякі інші;

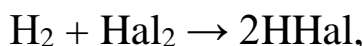
– *Іонні(солеподібні) гідриди* – кристалічні речовини з високими температурами плавлення, у рідкому стані характеризуються високою електропровідністю, належать до класу солей, що містять гідрид-іон H⁻ (NaN, CaH₂);

– *Металічні (перехідні) гідриди* – тверді речовини нестехіометричного складу (приблизний склад VH, ScH₂), що мають високі електро- та теплопровідність;

– *Полімерні гідриди* – тверді речовини з полімерною будовою (BeH₂)_n, (AlH₃)_n;

Відновні властивості водню.

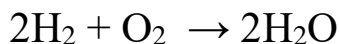
– *Реакції водню з галогенами* перебігають за схемою



проте інтенсивність взаємодії знижується при переході від фтору до йоду. З фтором H₂ реагує з вибухом навіть у темряві за низьких температур. Реакція з хлором відбувається вибухоподібно тільки на світлі. З бромом взаємодія перебігає менш активно. Ці реакції є необоротними на відміну від взаємодії H₂ з I₂, яка є оборотною і досягає рівноваги, причому перебігає лише при підвищенні температури.

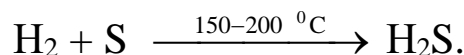
– *Реакції із простими речовинами елементів VIA групи.*

Реагування водню з киснем залежить від температури. Суміш H₂ + O₂ (гримучий газ) практично не реагує за кімнатної температури, підвищення температури до 300 °C викликає закінчення реакції за декілька діб, при 580 °C реакція перебігає за декілька годин, а за 700 °C гримучий газ реагує вибухоподібно. За низьких температур активуючим фактором реакції



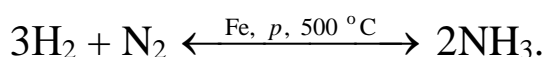
є УФ-опромінення або підпалювання суміші. Блідно-блакитне полум'я гримучого газу дає температуру до 2800 °С.

Взаємодія Н₂ з сіркою перебігає за умови її розплавлення за температури 150–200 °С

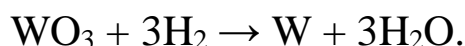
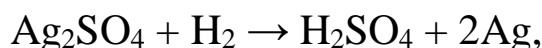


Аналогічно за підвищеної температури відбувається взаємодія водню з селеном Se і телуrom Te.

– *Реакції із простими речовинами елементів VA групи.* Водень реагує тільки з азотом і не вступає в реакцію з фосфором та миш'яком. Реакція одержання аміаку оборотна, перебігає за підвищеного тиску і температури

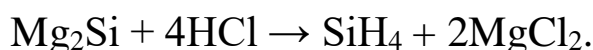
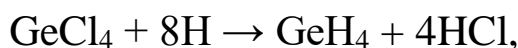
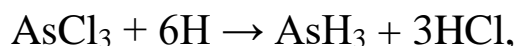


– Водень відновлює деякі метали з їхніх солей та оксидів, що використовується для одержання чистих металів – метод воднетермія. Наприклад,

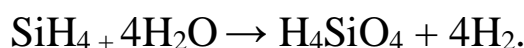


Окисні властивості водню виявляються у реакціях одержання гідридів.

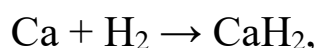
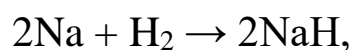
Одержання ковалентних гідридів в реакціях з галогенідами металів або дією кислоти на солі активних металів

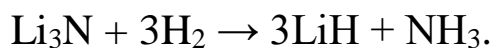


Ковалентні гідриди повільно реагують із водою, наприклад

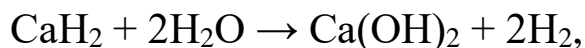


Одержання іонних гідридів гідруванням металів або деяких бінарних сполук металів при 200–600 °С

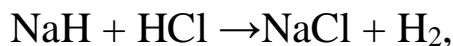




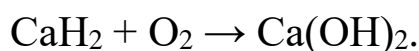
Іонні гідриди виявляють хімічну активність в реакціях з водою



з кислотами



з киснем



1.2.4. Використання водню

Водень у великих кількостях застосовується в хімічній промисловості (синтез метанолу, аміаку та інших речовин), в харчовій промисловості (виробництво маргарину), в металургії (отримання заліза прямим відновленням залізної руди).

Атомний водень використовують в атомно-водневих пальниках. Воднево-киснево полум'я має температуру 2800 °С, його використовують при автогенному зварюванні, для плавлення тугоплавких металів. Літій гідрид використовують як компонент ракетного палива та в органічних синтезах.

Водень має найбільшу теплотворну здатність з усіх відомих палив. Водень може бути універсальним джерелом енергії при безпосередньому його спалюванні, так і у паливних елементах. При згорянні водню утворюється вода і повітря залишається чистим. Водень з успіхом може бути використаний як паливо для автотранспорту та в авіації. Рідкий водень використовується у ракетній техніці.

Важка (дейтерієва) вода є ефективним сповільнювачем нейтронів у ядерних реакторах. Проведення керованої термоядерної реакції в дейтерієво-тритієвій суміші – основа термоядерної енергетики у перспективі.

1.3 Вода

Вода H_2O – бінарна неорганічна сполука, молекула якої складається з двох атомів Гідрогену і одного – Оксигену, які з'єднані між собою полярним ковалентним зв'язком.

Винятково важлива роль води у глобальному кругообігу речовини та енергії, виникненні та підтримці життя на Землі, у хімічній будові живих організмів, у формуванні клімату та погоди. У середньому в організмі рослин та тварин міститься понад 50 % води. Усього на Землі близько 1400 млн км^3 води. Вода покриває 71 % поверхні земної кулі. Прісна вода знаходиться в основному в льодовиках (1,81 %) і підземних водах (близько 0,63 %), і лише невелика частина (0,009 %) у річках та озерах. Все інше – солоня вода. У складі мантії Землі води міститься у 10–12 разів більше, ніж у Світовому океані.

Фізичні властивості води. Чиста вода прозора, не має кольору і запаху.

Вода за нормальних умов перебуває у рідкому стані, тоді як аналогічні гідрогенові сполуки інших елементів є газами (H_2S , CH_4 , HF). Атоми Гідрогену приєднані до атома Оксигену, утворюючи кут $104,45^\circ$ (рис. 1.1).

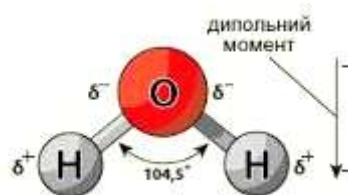


Рис. 1.1 Диполь води

Через велику різницю електронегативностей атомів Гідрогену та Оксигену електронні хмари сильно зміщені у бік Оксигену. З цієї причини молекула води має великий дипольний момент ($\mu = 1,84$ Д). Кожна молекула води утворює до чотирьох водневих зв'язків – два з них утворює атом Оксигену та два – атоми Гідрогену. Кількість водневих зв'язків визначає високу температуру кипіння води. Якби не було водневих зв'язків, вода кипіла б при -80°C , а замерзала при -100°C .

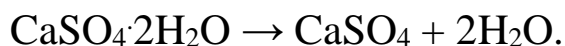
Вода – це одна з небагатьох речовин у природі, які розширюються при переході з рідкої фази в тверду.

Максимальна густина води досягається при 4 °С і дорівнює 1 г/см³. Густина льоду 0,9 г/см³.

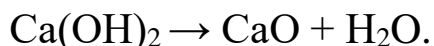
Види зв'язаності води.

Гігроскопічна вода фізично міцно пов'язана з поверхнею частинок молекулярними силами. При її зв'язуванні породою виділяється тепло, яке називається теплотою змочування. Гігроскопічна вода хімічно не зв'язана зі сполуками. Своїми властивостями гігроскопічна вода різко відрізняється від звичайної рідкої води. Для неї характерна відсутність здатності до розчинення та безпосереднього пересування під впливом сили тяжіння. Вона переміщається лише по порах. Гігроскопічна вода є ущільненою, її щільність близько 1,5 г/см³, замерзає за температури нижче – 78 °С.

Кристалізаційна вода – молекули води в кристалогідратах, це хімічно зв'язана вода. Певна кількість молекул кристалізаційної води пов'язана з іонами кристалічної речовини. При її термічному виділенні змінюються хімічні властивості речовин, наприклад



Конституційна вода – хімічно зв'язана з речовиною, входить у кристалічну решітку у вигляді іонів OH⁻, H⁺, H₃O⁺ (не розрізняється у вигляді «готових» молекул H₂O). Молекули H₂O утворюються лише в момент розкладання речовини, наприклад, за нагрівання

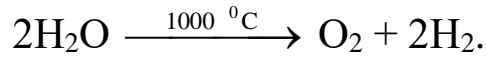


Речовини при цьому змінюють свою хімічну природу.

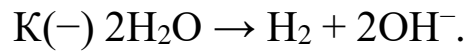
Хімічні властивості води тісно пов'язані з полярністю її молекул. Вода є полярним розчинником, у якому розчиняються більшість неорганічних сполук та органічні сполуки з полярними групами.

Вода є реакційно активною речовиною та приймає участь в наступних типах хімічних реакцій: розкладання, окисно-відновних, гідролізу, обміну, гідратації, є лігандом у комплексних сполуках.

Реакція розкладання води перебігає за підвищеної температури (термічна дисоціація)

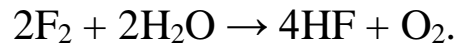


або при електролізі в катодній реакції

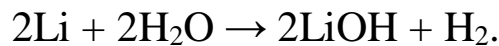
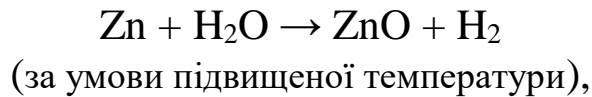


Окисно-відновні реакції.

Взаємодія з неметалами. Вода горить у струмі фтору фіолетовим полум'ям, в реакції окиснюється Оксиген води

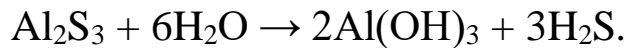


Взаємодія з активними металами, положення яких у ряду напруг металів вище водню

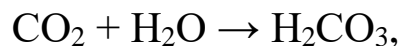


Внаслідок утворення плівок оксидів і гідроксидів метали пасивуються.

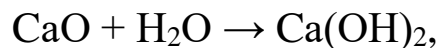
Реакція гідролізу солей або обмінного розкладання



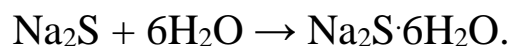
Реакції гідратації. При взаємодії води з кислотними оксидами утворюються кислоти



а з основними оксидами – гідроксиди



Крім того вода може утворювати кристалогідрати



Клатрати або газові гідрати – кристалічні сполуки, що утворюються за певних термобаричних умов із води та газу. Клатрати належать до сполук змінного складу. В структурі

газогідратів молекули води утворюють каркас (решітку хазяїна), в якому є пустоти. Вказані пустоти можуть зайняти молекули газу (молекули – «гості»). Молекули газу зв'язані з каркасом з молекул води силами Ван-дер-Ваальса. Клатрати випадають у вигляді твердих кристалів за температур від 0 до 24 °С. Приклади клатратів: $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Завдання для самоконтролю

1. Які ступені окиснення виявляє Гідроген? Наведіть приклади сполук з цими ступенями окиснення.

2. Поясніть, чому водень погано розчиняється у воді, але набагато краще в органічних розчинниках.

3. У якому стані водень розчиняється у металах?

4. Закінчіть рівняння реакції парової конверсії етану



5. Закінчіть реакції одержання чистого водню

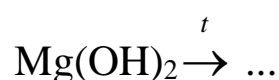
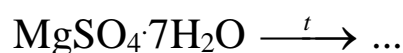


6. Перелічіть типи бінарних сполук Гідрогену. У яких сполуках ступінь окиснення Гідрогену дорівнює -1 : LiH , CH_4 , SiH_4 , GeH_4 ?

7. Закінчіть рівняння реакцій



8. Які типи зв'язаної води відомі? Закінчіть рівняння реакції



Який тип зв'язаної води є у вихідних сполуках?

Розділ 2

ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

2.1 Фізико-хімічні властивості металів

2.1.1. Розташування металів у періодичній системі

Усі прості речовини поділяють на неметали і метали. *Метали* – це речовини, що володіють у звичайних умовах характерними металевими властивостями: високими теплопровідністю та електричною провідністю, негативним температурним коефіцієнтом електропровідності, пластичністю, здатністю добре відбивати світлові хвилі (блиск). До металів відносяться власне метали (прості речовини), їх сплави, металеві сполуки, наприклад інтерметаліди. Більше 80 % елементів у періодичній системі відносяться до металів.

Приналежність елементів до металів і неметалів залежить від внутрішньої будови простих речовин, характеру хімічного зв'язку та фізичних і хімічних властивостей речовин, які утворюють ці елементи. У періодичній системі елементів (в довгоперіодній формі) можна провести діагональну межу від В до At, ліворуч від якої розташовані метали (*s*-, *p*- і *d*-елементи), а праворуч – неметали. Біля цієї межі розташовані амфотерні елементи (рис. 2.1).

<i>H</i>										<i>(H)</i>		<i>He</i>	
Li	Be							<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
Na	Mg				Al	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ar</i>			
K	Ca	Sc	Ti...Zn	Ga	Ge	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>	<i>Kr</i>				
Rb	Sr	Y	Zr...Cd	In	Sn	Sb	<i>Te</i>	<i>I</i>	<i>Xe</i>				
Cs	Ba	La—Lu	Hf...Hg	Tl	Pb	Bi	Po	<i>At</i>	<i>Rn</i>				
Fr	Ra	Ac—Lr	104	105	106	107	108	109	110				

Рис. 2.1. Діагональна межа між металічними і неметалічними елементами у періодичній системі елементів

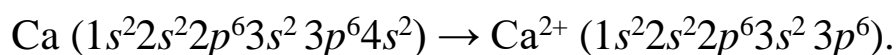
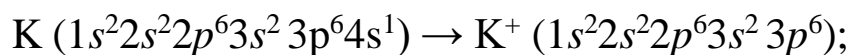
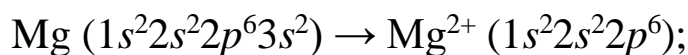
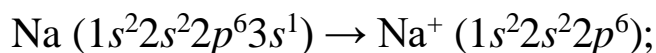
Про деякі елементи немає єдиної думки, їх називають напівметали. *Напівметали* – це хімічні елементи, що займають проміжну позицію за своїми електрофізичними властивостями між металами і напівпровідниками. До них належать Ge, As, Sb, Sn, інколи – Bi, Po, At, Te і алотропна модифікація Карбону – графіт. Напівметали за хімічними властивостями більше походять на метали, але за типом електричної провідності займають місце між напівпровідниками і металами.

2.1.2. Будова металів

У періодичній системі метали розташовані на початку кожного періоду і число металів в періоді зростає зі збільшенням номеру періоду. У великих періодах всі побічні підгрупи складаються з металів. Метали побічних підгруп I–VII груп об'єднують по першому елементу в підгрупи Купруму (Cu, Ag, Au), Цинку (Zn, Cd, Hg) і т.д. У VIII групі метали об'єднують у сімейство Феруму (Fe, Co, Ni) і в сімейство платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Фізико-хімічні властивості металів визначаються їх положенням у періодичній системі. Розглядаючи будову атомів метали можна розділити на дві групи: неперехідні – Na, K, Mg, Ca, перехідні – Zn, Mn, Fe, Co, Cu, Mo.

Для неперехідних металів (*s*-елементів) характерні постійні величини їх ступенів окиснення і утворення іонів з завершеною електронною конфігурацією. Наприклад, електронні формули атомів та іонів металів



Атоми лужних металів (натрію і калію) дуже легко віддають свої електрони і перетворюються в однозарядні катіони. Всі енергетичні рівні повністю заповнені електронами, тому лужні метали проявляють єдиний ступінь окиснення +1. Ці елементи здатні утворювати сполуки з іонним зв'язком, а

здатність утворювати сполуки з ковалентним зв'язком виражена слабо. Основна різниця між іонами натрію і калію полягає в розмірах іонів (у іона калію він більше) і в значеннях чисел їх гідратації. Ця різниця проявляється в поведінці іонів натрію і калію у розчинах: наприклад, при взаємодії калію з водою виділяється водень та запалюється, а натрій витісняє водень без займання.

Магній і Кальцій на зовнішньому енергетичному рівні мають по два валентних електрони, які вони здатні легко віддавати, тому у всіх своїх сполуках Кальцій і Магній заряджені позитивно і мають ступінь окиснення +2. Іони кальцію і магнію здатні утворювати стійкі ковалентні зв'язки за донорно- акцепторним механізмом з атомами Нітрогену і Оксигену з утворенням координаційних сполук.

При порівнянні металів, що займають те чи інше положення в періодичній системі, за міру їх хімічної активності – відновної здатності, приймається величина енергії іонізації вільних атомів. Чим менше енергія іонізації, тим легше атом віддає електрон. Таким чином, найнижчу енергію іонізації мають лужні метали, а найвищу – Нітроген, Оксиген, галогени та інертні газ.

Дійсно при переході, наприклад, зверху вниз по головній підгрупі I групи (лужні метали) енергія іонізації атомів зменшується, що пов'язано зі збільшенням їх радіусів (тобто великим видаленням зовнішніх електронів від ядра). Тому атоми Калію проявляють велику хімічну активність – володіють більш сильними відновними властивостями, чим атоми Натрію, а атоми Натрію – більшу активність, ніж атоми Літію.

Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні мають від 1 до 3 електронів. Елементи металів утворюють прості речовини – метали. У звичайних умовах це кристалічні речовини (виняток, ртуть). В атомах металів знаходиться надлишок орбіталей і нестача електронів. Так валентний 3s-електрон Натрію може займати одну з дев'яти вільних орбіталей: 3s (одна), 3p (три) і 3d (п'ять). Під час зближення атомів в результаті утворення кристалічної решітки валентні орбітали сусідніх атомів перекриваються, в результаті чого електрон вільно переміщується з однієї орбіталі на іншу, утворюючи

зв'язок між усіма атомами кристала металу. Такий зв'язок називається металевим зв'язком. Металевий зв'язок характерний для всіх металів. Електрони в металевому зв'язку переміщуються по всьому об'єму кристала і належать всім його атомам.

Для металів характерні три основних *типи кристалічних решіток* (рис. 2.2).

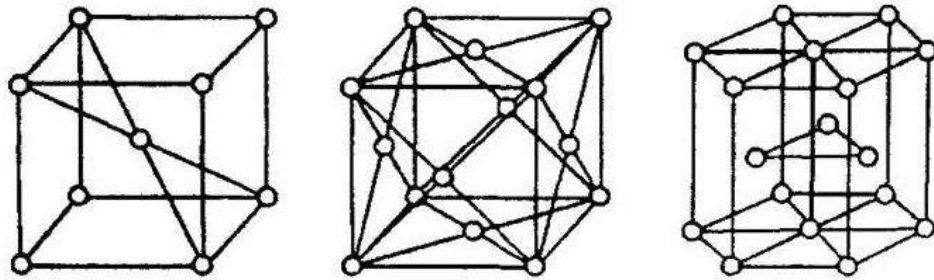


Рис. 2.2. Типи кристалічних решіток металів:
а – об'ємноцентрована кубічна; б – гранецентрована кубічна;
в – гексагональна

1. *Об'ємноцентрована кубічна решітка* має коордінаційне число 8, щільність пакування 68 %, характерна для металів Na, K, Rb, Cs, Cr, Mo, W.

2. *Гранецентрована кубічна решітка* має коордінаційне число 12, щільність пакування 74 %, характерна для металів Ag, Au, Cu, Li, Al, Ni, Pd, Pt.

3. *Гексагональна решітка* має коордінаційне число 12, щільність пакування 74 %, характерна для металів Be, Mg, Zn, Cd, Ru, Os.

Усі метали є полікристалами, тобто агрегатами, які складаються з великої кількості монокристалів. При кристалізації правильна форма кристалів порушується, утворюються *кристаліти* (зерна) – це кристали неправильної форми у полікристалічному агрегаті. Зерна відрізняються неправильною формою і різною просторовою орієнтацією кристалічної решітки.

Для металів характерний *поліморфізм* (алотропія) – це здатність приймати різні кристалічні форми у твердому стані. Перехід однієї форми в іншу відбувається при зміні температури. Зміна кристалічної форми викликає стрибкоподібну зміну властивостей (механічних, хімічних,

фізичних: теплопровідності електропровідності, магнітних властивостей, питомого об'єму тощо). Наприклад, існують чотири алотропні форми марганцю позначені як α , β , γ і δ -марганець. α -Марганець (кубічна решітка) стійкий від 150 до 850 °С, а β -марганець (кубічна решітка з відмінними параметрами в порівнянні з α -формою) – вище 850 °С. Гамма-марганець (гранецентрована решітка) стійкий за кімнатної температури і перетворюється при нагріванні до 150 °С на α -марганець.

2.1.3. Загальна характеристика металів

Метали володіють в звичайних умовах високими електро- і теплопровідністю, пластичністю, металевим блиском і іншими властивостями. Всі ці властивості обумовлені наявністю великої кількості узагальнених електронів (10^{22} – 10^{23} електронів в 1 см³ металу).

За технічними властивостями метали поділяють на класифікаційні групи:

а) за густиною (ρ) відносно густини заліза ($\rho_{\text{Fe}} = 7,874$ г/см³) – легкі і важкі (таблиця 2.1):

$\rho > 7,87$ г/см³ – важкі ($\rho_{\text{Os}} = 22$ г/см³);

$\rho < 5,0$ г/см³ – легкі ($\rho_{\text{Li}} = 0,53$ г/см³).

б) за температури плавлення – легкоплавкі і тугоплавкі (таблиця 11.1):

$t_{\text{пл}} < 500$ °С – легкоплавкі (Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi, лужні метали);

$t_{\text{пл}} > 1500$ °С – тугоплавкі: Nb, Mo, Ta, W та Re. W – найбільш тугоплавкий метал з $t_{\text{пл}} = 3422$ °С.

в) чорні та кольорові метали:

• чорні метали – залізо та його сплави;

• кольорові метали – Al, Mg, Cu, Ni, Zn, Sn, Pb та їх сплави.

У кольорових металах відсутнє залізо. Кольорові та чорні метали розрізняються за своєю структурою, яка добре помітна під мікроскопом. Кольорові метали не виявляють магнітних властивостей.

г) благородні метали (не окислюються – Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru);

Характеристики металів

Метали	Густина, г/см ³	Температура плавлення, °С	Відносна твердість (твердість алмазу – 10)
Li	0,53	186	–
K	0,86	63	0,5
Na	0,97	98	0,4
Ca	1,55	850	2,2
Mg	1,74	651	2,1
Cs	1,9	28	–
Al	2,7	660	2,9
Zn	7,14	419	2,6
Cr	7,2	1800	9,0
Sn	7,3	232	1,8
Fe	7,87	1539	4,0
Ni	8,9	1452	5,0
Cu	8,92	1083	3,0
Ag	10,5	961	2,7
Pb	11,34	327	1,5
Hg	13,6	–39	–
W	19,3	3422	7,0
Au	19,3	1063	2,5
Pt	21,45	1774	4,3
Os	22,48	2700	–

неблагородні метали.

д) *рідкісні метали* – умовна назва великої групи елементів (понад 60), куди входять Li, Be, Ga, In, Ge, V, Ti, Mo, W, рідкісноземельні елементи (лантаноїди).

Форми присутності металів у природі. Найбільш поширеним металом є Al, в земній корі його вміст становить 8,45 % за масою. Наступними за поширеністю є Fe (4,4 %), Ca (3,3 %), Na (2,6 %), K (2,5 %), Mg (2,1 %), Ti (0,61 %).

У природі метали зустрічаються у різних формах:

- у вільному стані – у вигляді самородків. Наприклад, малоактивні метали золото, срібло, платина, інколи ртуть, мідь.

- у зв'язаному стані – у формі складних сполук:

- • оксидів – простих (гематит Fe₂O₃, магнетит Fe₃O₄) і змішаних (каолін Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O);

• • солей: сульфідів (пірит FeS, кіновар HgS), хлоридів (галіт NaCl, сильвін KCl), сульфатів (барит BaSO₄, ангідрит CaSO₄, гіпс CaSO₄·2H₂O), фосфатів (апатит Ca₃(PO₄)₂), карбонатів (крейда, мармур CaCO₃, магнезит MgCO₃).

Метали середньої хімічної активності зустрічаються у формі оксидів і сульфідів, а більш активні метали – у формі солей.

2.1.4. Фізичні властивості металів

I. Оптичні властивості металів.

Колір і металевий блиск. Колір металів (сріблясто-білий або сірий) і металевий блиск пояснюються хорошим відбиттям видимого світла поверхнею металу. Кольорові метали пофарбовані: мідь червоного кольору, золото жовтого.

II. Теплові та електромагнітні властивості металів.

Електро- та теплопровідність металів обумовлені наявністю вільних електронів. Електричний струм у металах це спрямований рух електронів, і так як у всіх металах є вільні загальні електрони, то всі метали володіють достатньо високими електропровідними властивостями. Метали – провідники I роду, які проводять електричний струм без хімічних змін.

Теплопровідність більшості металів також досить висока. Найбільш тепло- і електропровідні метали підгрупи Купруму:

Ag – електропровідність $62 \cdot 10^{-6}$ 1/Ом·м, теплопровідність – 427 Вт/м·К;

Cu – електропровідність $58 \cdot 10^{-6}$ 1/Ом·м, теплопровідність – 398 Вт/м·К;

Au, а також Алюміній.

Це пояснюється високою концентрацією загальних електронів в цих металах і відносно слабким зв'язком електронів з решіткою металу. Гіршими провідниками є Pb – $4,8 \cdot 10^{-6}$ 1/Ом·м і Hg – 10^{-6} 1/Ом·м.

Електропровідність металів знижується з підвищенням температури, тому що напрямлений потік електронів гальмується безладним тепловим рухом іонів кристалічної решітки. При охолодженні електропровідність збільшується,

близько абсолютного нуля проявляється *надпровідність*, коли електропровідність близька до нескінченності.

Магнітні властивості. В залежності від магнітних властивостей метали поділяють на парамагнетики, діамагнетики і феромагнетики.

Метали є парамагнетиками, коли вони намагнічуються у зовнішньому магнітному полі у напрямку зовнішнього магнітного поля та мають позитивну магнітну сприйнятливість (рис. 2.3). Після зняття зовнішнього поля магнітні властивості не зберігаються. При не дуже високих температурах парамагнетики мають намагніченість, яка сильно змінюється під впливом зовнішніх впливів. Якщо є зовнішнє магнітне поле – притягуються до магніту, за його відсутності не притягуються. Парамагнетизм обумовлений наявністю в атомах металів неспарених електронів. Високі парамагнітні властивості мають *d*-елементи, в атомах яких *d*-підрівень частково заповнений електронами. Наприклад, V, Ti, Nb, Mo. Слабкі парамагнітні властивості мають лужні, лужноземельні метали та Al.

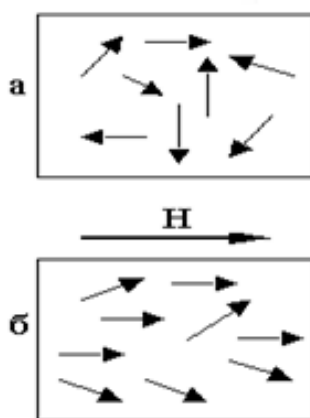


Рис. 2.3. Парамагнетик за умов: а – відсутності зовнішнього магнітного поля; б – у зовнішньому магнітному полі

Діамагнетиками є метали з від'ємною магнітною сприйнятливостю (рис. 2.4). Діамагнетики намагнічуються слабо, проти зовнішнього поля, начебто витісняючи його. Вони не зберігають магнітні властивості після зняття поля. Діамагнетизм обумовлений відсутністю в атомах металів неспарених електронів. Метали-діамагнетики виштовхуються з

магнітного поля. Метали p -сімейства, а також побічних підгруп I і II груп, які мають повністю заповнені d -підрівені – діамагнітні.

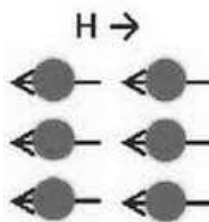


Рис. 2.4. Антипаралельна орієнтація магнітних моментів діамагнетика у зовнішньому магнітному полі

Феромагнетиками є метали, атоми яких мають власні магнітні моменти, спонтанно орієнтовані паралельно один до одного або складнішим чином, внаслідок чого утворюються макрообласті (домени) з відмінним від нуля сумарним магнітним моментом (рис. 2.5). Такі властивості мають залізо, нікель, кобальт, гадоліній та їхні сплави з великою магнітною проникністю. Феромагнетики під впливом зовнішнього поля стають магнітами і придбане поле іноді в тисячу разів більше зовнішнього поля. Після зняття зовнішнього поля зберігають магнітні властивості.

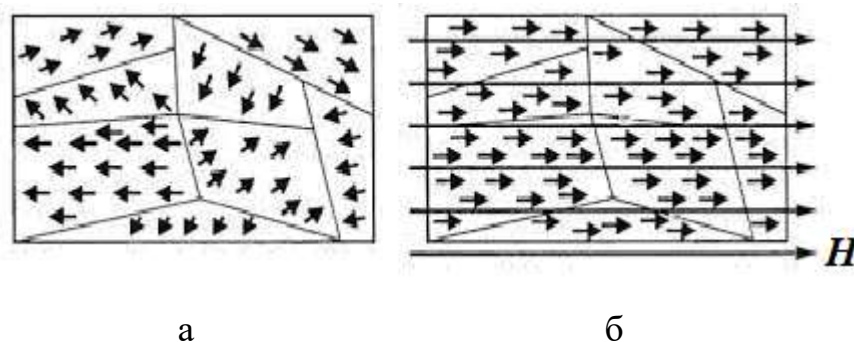


Рис. 2.5. Феромагнетик за умов: а – відсутності зовнішнього магнітного поля з випадковою орієнтацією намагніченості у різних доменах; б – у зовнішньому магнітному полі за паралельної орієнтації намагніченості у всіх доменах

III. Механічні властивості металів.

Пластичність – це здатність металів деформуватися без руйнування кристалічної решітки. Пластичність зводиться до зрушення атомно-іонних шарів в решітці металу відносно один

одного. Оскільки шари зв'язані між собою не спрямованими зв'язками, а узагальненими електронами, при зсуві шарів металевий зв'язок не рветься і кристал не руйнується. Пластичність металу використовується при прокаті (отримують металеві листи), куванні металів (ударами молота змінюють форму металу), волочінні (одержання дроту), пресуванні, штампуванні і т.д. Найбільшою пластичністю володіє золото, з 1 г золота можна витягнути дріт довжиною 3 км. Із золота виготовляють фольгу товщиною $8 \cdot 10^{-5}$ мм.

Збільшенню пластичності металів сприяє підвищення чистоти металів та відсутність домішок.

Густина металів визначається атомною масою і розмірами атома. Чим більша атомна маса і менше радіус, тим щільніше метал. Так як атомна маса зростає в періодичній системі елементів у групах зверху вниз, а радіуси атомів металів зменшуються по ряду у великих періодах, найбільш щільними є метали побічних підгруп I і VII груп. Дійсно, до найбільш важких металів відносяться осмій ($\rho = 22,5$ г/см³), платина ($\rho = 21,45$ г/см³), а до найбільш легких – літій, калій, натрій (таблиця 2.1). Легкі метали магній, алюміній, титан застосовуються в авіабудуванні.

Твердість металів визначають вдавленням в поверхню металу алмазного конуса, тому що алмаз – найтвердіший матеріал в природі. Його твердість приймають рівною 10 умовним одиницям (таблиця 2.1). За глибиною лунки та сили вдавлення розраховують відносну твердість металу в порівнянні з алмазом. Найбільш твердим металом є хром (9 умовних одиниць твердості), а калій і натрій можна різати ножем.

IV. Тугоплавкість.

Тугоплавкість – здатність плавитися за дуже високих температур (вище 1500 °С). Всі метали, за винятком ртуті, є твердими за кімнатної температури (таблиця 2.1). Ртуть плавиться за температури – 39 °С, і це її властивість використовується в техніці для вимірювання температури. Найбільш тугоплавкими металами є молібден Мо ($t_{\text{пл}} = 2620$ °С), осмій Os ($t_{\text{пл}} = 3030$ °С), вольфрам W ($t_{\text{пл}} = 3422$ °С), який використовується при виготовленні ниток розжарювання електричних ламп.

У періодичній системі елементів із зростанням порядкового номера зростає температура плавлення металу. Максимальні температури плавлення у елементів побічних підгруп VI і VII груп (за винятком Mn).

Сплави – це системи, які складаються з двох або декількох металів або металів і неметалів. Метали мають здатність з'єднуватися між собою в інтерметалеві сполуки, розчинятися один в одному, або просто змішуватися в рідкому стані.

Сплави зберігають високу електропровідність, теплопровідність та інші металічні властивості. Однак їх властивості відрізняються від властивостей окремих металів. Температура плавлення сплавів нижча за температуру плавлення вихідних компонентів. Наприклад, сплав Вуда (Bi–Pb–Sn–Cd) плавиться при 75 °С, а температура плавлення найбільш легкоплавкого компонента – олова 232 °С.

Сплави більш тверді за вихідні метали. Твердість латуні складає 150 умовних одиниць, а вихідних міді та цинку – відповідно 40 і 50.

Питомий електричний опір сплавів звичайно вище, ніж у вихідних металів.

Властивості сплавів визначаються їх складом, природою хімічної взаємодії між компонентами, температурою кристалізації.

2.1.5. Хімічні властивості металів

Хімічні властивості металів зумовлені особливостями будови їх атомів: великими розмірами атомів, віддаленням зовнішніх електронів від ядра та слабким зв'язком з ним. Характерна властивість усіх металів – їх відносна активність, тобто здатність атомів легко віддавати валентні електрони і перетворюватися у позитивні іони. Якщо іонізація відбувається у водному розчині, то процес характеризують за величиною стандартного електродного потенціалу.

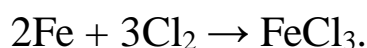
Зі зростанням кількості електронів на зовнішньому електронному рівні, зростає енергія іонізації, і активність металів зменшується. Легкість віддачі електронів залежить від того, наскільки далеко вони розташовані від ядра. Оскільки

кількість електронів в атомах в межах періоду зростає зліва направо, а радіус атома зростає в межах групи зверху вниз, то активність металів буде зростати в періоді справа наліво, а у межах групи – зверху вниз. Найактивнішими будуть лужні метали, оскільки легше віддати один електрон, ніж прийняти сім для утворення завершеного стійкого електронного рівня, а малоактивними будуть платинові метали, яким до октету не вистачає 1–3 електронів.

Розглянемо дію на метали окисників, активність яких зменшується в ряді:

галогени > кисень > сірка > водень > азот.

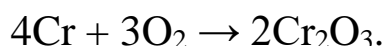
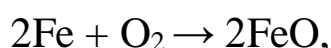
Галогени утворюють галогеніди – солі відповідних безоксигенових кислот



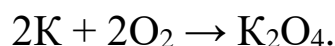
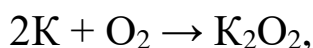
Серед галогенів окисна здатність зменшується при переході від фтору до йоду. F_2 і Cl_2 окислюють всі метали, Br_2 – більшість, I_2 – тільки найактивніші.

Активні метали швидко згоряють в атмосфері фтору і хлору, з бромом реакція відбувається повільніше, а з йодом – при подпалюванні реакційної суміші.

Оксиди та гідроксиди металів. Більшість металів, за виключенням благородних, взаємодіють з киснем із утворенням оксидів, причому не обов'язково вищих



Лужні метали в реакції з киснем утворюють пероксиди (ступінь окиснення Оксигену –1) і надпероксиди (ступінь окиснення Оксигену –1/2)



У металів головних підгруп періодичної системи основність оксидів та відповідних гідроксидів зростає зверху донизу, а у побічних підгрупах (крім I–III) – зворотна залежність.

Зі зростанням порядкового номеру елемента у періодах основність оксидів і гідроксидів зменшується.

У металів, що мають кілька ступенів окиснення, як *d*- і *f*-елементи, зі зростанням ступеня окиснення основність даних сполук зменшується, і вищі оксиди й гідроксиди мають кислотний характер (таблиця 2.2).

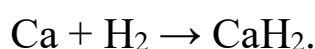
Таблиця 2.2

Типи гідроксидів

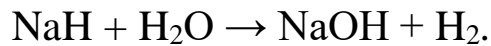
Ступінь окиснення металу	Емпірична формула	Хімічний характер	Приклади
+1	MeOH	основний	NaOH, KOH, TlOH
+2	Me(OH) ₂	основний	Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Mn(OH) ₂
		амфотерний	Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , Sn(OH) ₂
+3	Me(OH) ₃	основний	Tl(OH) ₃ , La(OH) ₃
		амфотерний	Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Au(OH) ₃
+4	Me(OH) ₃	основний	Zr(OH) ₄ , Th(OH) ₄ , U(OH) ₄
	H ₄ MeO ₄ H ₂ MeO ₃	амфотерний	Ti(OH) ₄ або H ₂ TiO ₃ , Sn(OH) ₄ або H ₂ SnO ₃ або H ₄ SnO ₄
+5	HMeO ₃	кислотний	HVO ₃
+6	H ₂ MeO ₄	кислотний	H ₂ WO ₄ , H ₂ MoO ₄ , H ₂ CrO ₄ , H ₂ MnO ₄ , H ₂ FeO ₄ ,
+7	HMeO ₄	кислотний	HMnO ₄ , HReO ₄

Взаємодія металів з воднем. З воднем взаємодіють переважно активні метали. Продуктами реакції є бінарні сполуки – гідриди металів, які бувають трьох типів:

- *солеподібні гідриди* – гідриди лужних і лужноземельних металів з іонним типом зв'язку, наприклад, KN, NaN, CaH₂, BaH₂. Одержують їх при безпосередній взаємодії металів з воднем за підвищеної температури, зазвичай при взаємодії H₂ з розплавом металу під тиском



Характерною особливістю таких сполук є здатність взаємодіяти з водою з виділенням водню

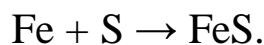


- *гідриди з ковалентним зв'язком* – гідриди алюмінію та металів IVA, VA груп (AlH_3 , GeH_4 , BiH_3 , SnH_4). Це леткі сполуки. Їх термічна стійкість зменшується при ослабленні зв'язку Me–H у групах елементів з причини зростання атомного радіусу метала і зменшення його електронегативності. Ковалентні гідриди IVA групи важко розчиняються у воді.

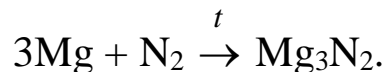
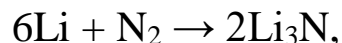
- *гідриди впровадження* – гідриди з переважно металічним характером зв'язку. Їх утворюють *d*-елементи IVB, VB, VIIB груп. За своїми властивостями та зовнішнім виглядом вони нагадують метали, мають високу електро- та теплопровідність.

Деякі платинові метали добре поглинають водень (1 об'єм паладію поглинає до 900 об'ємів H_2), що зумовлює їх використання як каталізаторів в реакціях гідрування органічних сполук.

Дія сірки, азоту та інших окисників на метали. Сірка утворює сульфідні – солі сульфідної кислоти (з деякими металами не реагує навіть при нагріванні):



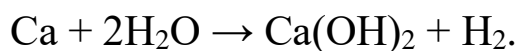
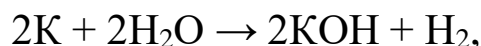
Азот є слабким окисником завдяки надзвичайно міцному хімічному зв'язку, тому на більшість металів він не діє. Лише лужні і лужноземельні метали здатні згоряти в атмосфері азоту з утворення нітрідів, причому лише літій вступає в реакцію за кімнатної температури



Слабкі окисники: вуглець, кремній, бор, за високої температури утворюють з металами бінарні сполуки – карбіди, силіциди, бориди. Для багатьох з них характерні висока твердість (WC , TiC , CrB_2), жароміцність (ZrC , TiN_x , MoB_5), хімічна стійкість (ZrN , TiN_x). Подібні матеріали застосовуються як абразиви, вогнетриви, матеріали різальних інструментів, жароміцні та хімічно стійкі покриття.

Взаємодія металів з водою. Метали взаємодіють з водою з утворенням газоподібного водню, якщо $E^0_{\text{Me}} < E^0_{\text{H}}$ при pH 7,2.

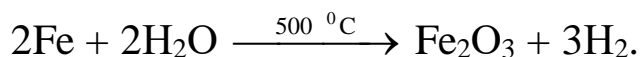
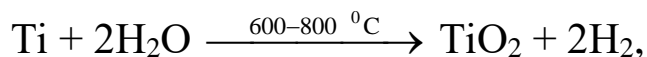
За кімнатної температури з водою реагують лужні та лужноземельні метали



Магній ($E^0 = -2,37$ В) практично не взаємодіє з холодною водою, але повільно витискує водень з води при кип'ятінні. Аналогічно себе поведуть лантаноїди та уран.

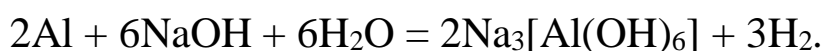
Марганець ($E^0 = -1,18$ В) взаємодіє з водою тільки у порошкоподібному стані.

За високої температури цілий ряд металів (Fe, Ti, Zr, Hf та інші) реагують з паром води. При цьому виділяється водень і утворюються оксиди металів, наприклад,

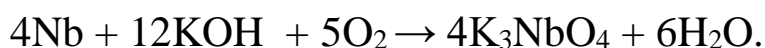
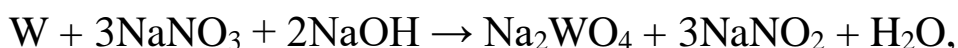


Відсутність взаємодії з водою ряду металів, наприклад, Al ($E^0 = -1,67$ В) і Cr ($E^0 = -0,74$ В) пов'язана з утворенням на поверхні металів щільних пасивних плівок оксидів металів.

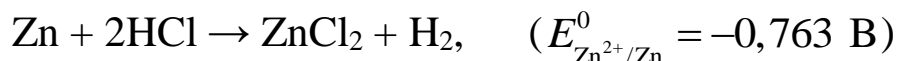
Взаємодія металів з лугами. За звичайних умов з лугами реагують лише амфотерні метали з негативним значенням стандартного електродного потенціала – берилій, алюміній, цинк, олово, свинець, індій, галій. У результаті таких реакцій виділяється водень і утворюються комплексні сполуки.



Метали, які характеризуються високою хімічною стійкістю, розчиняються у розплавлених лугах у присутності окисників, наприклад, такі метали, як Ta, Nb, W, Mo, платинові метали. Внаслідок реакції утворюються солі, в яких атом метала виявляє вищий ступінь окиснення



Взаємодія металів з кислотами-неокисниками. При взаємодії металів з кислотами, аніони яких не виявляють окисних властивостей, окисником є катіон Гідрогену кислоти. До таких кислот належать безокисгенові кислоти і розведена сульфатна кислота. Метали з електронегативним потенціалом витискують водень



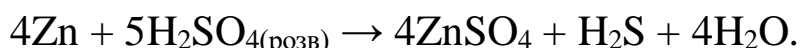
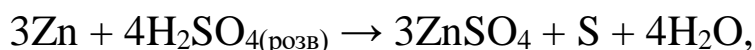
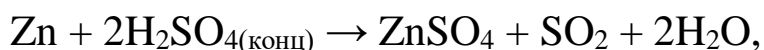
Якщо утворена внаслідок реакції сіль нерозчинна у воді, то на поверхні металу утворюється захисна плівка, і реакція припиняється. Наприклад, свинець ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$) практично нерозчинний у хлоридній і сульфатній кислотах внаслідок утворення малорозчинних солей PbCl_2 і PbSO_4 .

Взаємодія металів з кислотами-окисниками. При взаємодії металів з кислотами-окисниками (HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, HMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SeO_4) водень не утворюється. Продукти відновлення кислоти залежать від величини E_{Me}^0 і концентрації кислоти.

Концентрована сульфатна кислота в реакції з малоактивними металами відновлюється до сульфур(IV) оксиду, наприклад, взаємодія з міддю ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$)

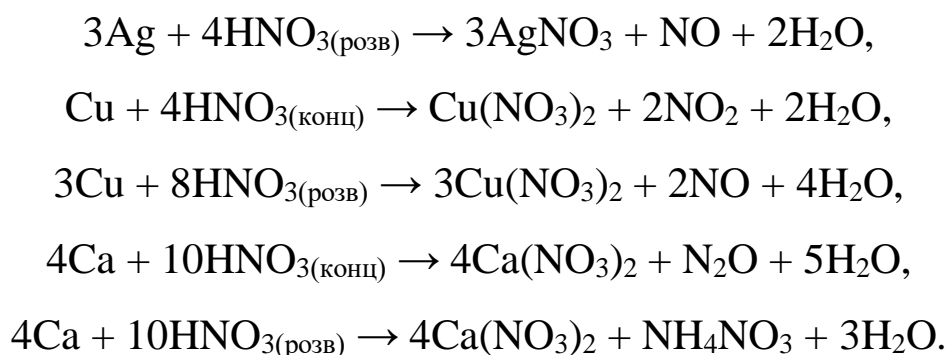


При взаємодії сульфатної кислоти з активними металами продукти відновлення SO_4^{2-} -іона змінюються в залежності від концентрації кислоти, наприклад, у порядку зменшення концентрації H_2SO_4



Відновлення NO_3^- -іона відбувається сильніше при розведенні нітратної кислоти та збільшенні активності металу (таблиця 2.3). Можна навести приклади





Таблиця 2.3

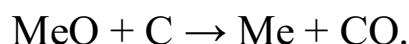
Взаємодія нітратної кислоти з металами

Концентрація кислоти	Метали	Продукти відновлення кислоти
$\text{HNO}_{3(\text{конц})}$	Важкі метали	NO_2
$\text{HNO}_{3(\text{конц})}$	Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ir, Ta	не взаємодіє
$\text{HNO}_{3(\text{конц})}$	Лужні і лужноземельні метали	N_2O
$\text{HNO}_{3(\text{розв})}$	Лужні і лужноземельні метали, Sn, Fe, Al	NH_3 (NH_4NO_3)
$\text{HNO}_{3(\text{розв})}$	Важкі метали	NO

2. 2 Одержання металів із руди

Активні метали знаходяться у природі тільки у вигляді сполук, їх одержують шляхом переробки руд. Для відновлення використовують різні відновники.

Карботермія – металургійні процеси, що ґрунтуються на відновленні металів з їх сполук вуглецем та матеріалами, що його містять, за підвищених температур (500 °С і вище). За допомогою цього методу одержують більшість металів *d*-електронного сімейства (Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Ni), а також Pb і Sn. Загальна реакція відновлення наступна

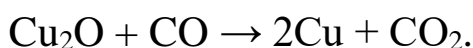
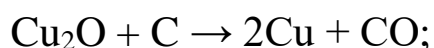


Найпоширенішими матеріалами, що містять вуглець, є металургійний кокс, кам'яне та деревне вугілля, сажа.

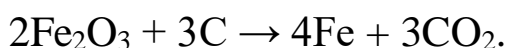
Розрізняють пряме відновлення (твердим вуглецем) і непряме (карбон(II) оксидом).

Відновлення вугіллям (коксом) здійснюють зазвичай тоді, коли метали, що добувають, зовсім не утворюють карбідів або утворюють неміцні карбіди (сполуки з Карбоном); це — залізо і багато кольорових металів: мідь, цинк, кадмій, германій, олово, свинець та ін.

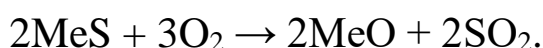
Так, наприклад, вугілля і карбон(II) оксид відновлюють мідь з червоної мідної руди (куприту) Cu_2O



Аналогічно відбувається добування чавуну і сталі із залізних руд



Якщо руди містять сульфіди металів, то проводять попереднє видалення Сульфуру

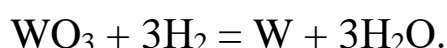
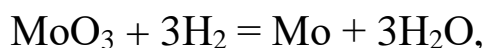


Карбонати розкладаються при нагріванні на оксид металу і карбон(IV) оксид



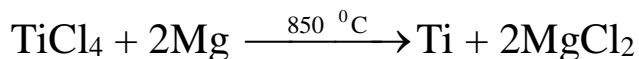
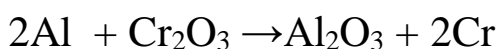
Причини, що перешкоджають широкому використанню карботермії: висока енергоємність процесу, складність пригнічення побічних процесів.

Відновлення металів воднем (воднетермія). Водень є порявняно м'яким відновником

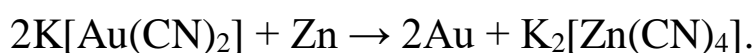
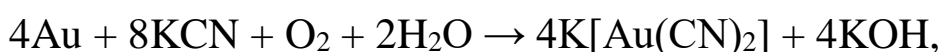


Метали одержують у високодисперсному стані, який характеризується високою хімічною активністю. Залізо і нікель, що одержані даним методом, використовуються в якості каталізаторів

Металотермія – метод отримання металів при їх витісненні із сполук більш активним металом, найчастіше алюмінієм (алюмотермія)



Гідрометалургія – це вилучення металів із руд за допомогою хімічних реагентів з послідовним отриманням металів із розчинів. Прикладом є одержання золота при використанні ціанідного електроліту



Електрометалургія – виділення металів при електролізі в катодних процесах. Малоактивні метали відновлюються при електролізі їх водних розчинів. Активні метали ІА і ІІА груп одержують в процесах електролізу розплавів сполук металів.

Завдання для самоконтролю

1. Перелічіть основні характерні металеві властивості.
2. Як у межах таблиці елементів Менделєєва визначити приналежність елемента до металів чи неметалів?
3. Які типи кристалічних решіток характерні для металів?
4. Наведіть класифікацію металів за температурою плавлення.
5. Які метали відносять до кольорових?
6. Які метали зустрічаються у самородному стані?
7. Назвіть метали з найвищою тепло- та електропровідністю.
8. Чим викликаний вияв різних магнітних властивостей у металів? Назвіть основні метали-ферромагнетики.
9. Наведіть приклади взаємодії металів із неметалами. У якій послідовності зменшується окисна активність неметалів: O, N, S, Hal, H?

10. Як змінюється ступінь окиснення Сульфуру в продуктах реакції активного металу з сульфатною кислотою зі збільшенням її концентрації?

11. Як змінюється основність оксидів і гідроксидів металів в групах і періодах?

12. Ряд сполук – продуктів реакції нітратної кислоти з металами NH_4NO_3 , N_2O , NO , NO_2 відподіває збільшенню або зменшенню активності метала?

13. У чому полягає сутність карботермії як методу одержання металів?

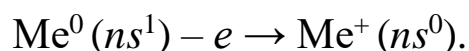
Розділ 3

ЕЛЕМЕНТИ ІА ГРУПИ

3.1 Загальна характеристика елементів ІА групи

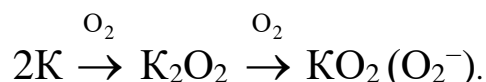
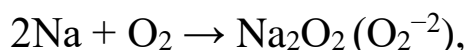
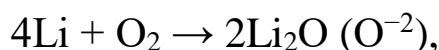
Елементи ІА групи називають лужними металами, до них належать Li – Літій, Na – Натрій, K – Калій, Rb – Рубідій, Cs – Цезій, Fr – Францій, усі ізотопи якого є радіоактивними.

Електронна конфігурація валентних електронів атомів елементів ІА групи ns^1 , тобто атоми елементів містять на останньому рівні один електрон. Кожен атом елемента ІА групи має у відповідному періоді найбільший радіус, що пояснює легкість відщеплення електрона та прояв металевих властивостей. По підгрупі лужних металів радіуси атомів збільшуються, а енергія іонізації зменшується (табл. 3.1), що пояснює наростання відновних властивостей та легкість перебігу реакції окиснення

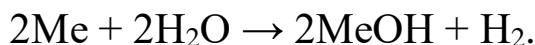


3.2 Хімічні властивості простих речовин

Взаємодія з киснем. При взаємодії з атмосферним киснем за кімнатної температури в залежності від активності металів можливе утворення їх оксидів, пероксидів, надпероксидів і карбонатів. В атмосфері кисню лужні метали згоряють з утворенням наступних продуктів реакції



Взаємодія з водою перебігає з витесненням водню, у загальному вигляді



Таблиця 3.1

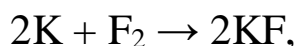
Основні характеристики елементів ІА групи

Характеристика	Елемент				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Радіус атома, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,267
Радіус іону Me^+ , нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
Потенціал іонізації E_1 , eV	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89
Електронегативність	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Густина, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,89
Температура плавлення, °C	180,0	97,8	64,5	38,7	28,5
Стандартний електродний потенціал, В	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923
Забарвлення полум'я	червоне	жовте	фіолетове	червоне	блакитно-фіолетове
Природні мінерали	Сподумен $LiAl(SiO_3)_2$, амблігоніт $LiAl(PO_4)F$, лепідоліт $Li_2Al_2(SiO_3)_3(F,OH)_2$	Галіт $NaCl$, мірабіліт $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, криоліт Na_3AlF_6 , бура $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$, трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$	Сильвін KCl , каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, сильвініт $KCl \cdot NaCl$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Знаходиться в лепідоліті	Полуцит $Cs_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 18SiO_2 \cdot 2H_2O$
Добування	Електроліз розплаву $LiCl$ в суміші з KCl	Електроліз розплаву $NaOH$	Вакуумтермічне відновлення з CaC_2 : $2KCl + CaC_2 \rightarrow 2K + CaCl_2 + 2C$	Розклад азиду RbN_3 : $2RbN_3 \rightarrow 2Rb + 3N_2$; вакуумтермічне відновлення з Ca	Електроліз розплаву $CsCl$ з ртутним катодом
			обробка розплавів хлоридів металів паровою натрію: $KCl + Na \rightarrow K + NaCl$		

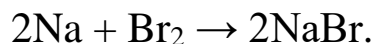
У міру збільшення активності металу реакція може протікати вибухоподібно, наприклад для Rb і Cs.

Взаємодія з неметалами.

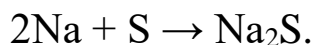
Взаємодія з галогенами відрізняється великою інтенсивністю для фтору і хлору (у вигляді згоряння металу)



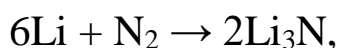
з іншими галогенами реакція менш інтенсивна



Взаємодія з сіркою приводить до утворення сульфідів лужних металів

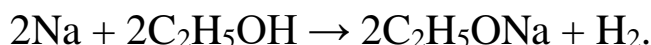


Взаємодія з азотом з утворенням нітрідів перебігає за участю літію на холоді



для ініціювання реакції інших лужних металів потрібен електричний розряд.

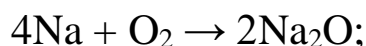
Внаслідок високої хімічної активності, вибухо-, пожежонебезпечності та бурхливого реагування з водою поводження зі лужними металами має бути дуже обережним. Лужні метали зберігають під шаром гасу, а їх залишки знищують в реакції взаємодії з етанолом



3.3 Хімічні властивості сполук лужних металів

Оксиди Na, K, Rb і Cs одержують двома шляхами:

– за підвищеної температури в умовах нестачі кисню



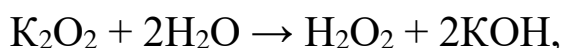
– за сумісного нагрівання металу з його пероксидом



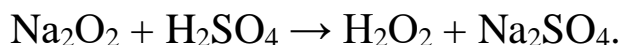
Оксиди лужних металів мають забарвлення: оксиди Li і Na безбарвні, оксиди K і Rb – жовті, а оксид Cs – помаранчевий. Ці оксиди активно реагують з водою, продуктом реакції є гідроксиди



Пероксиди та надпероксиди лужних металів приймають участь в реакціях гідролізу з утворенням гідроген пероксиду як в нейтральному середовищі



так і в середовищі розведених кислот



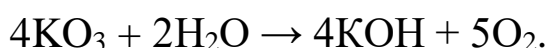
Пероксиди проявляють окисні властивості



Озониди лужних металів одержують в реакціях з озоном і твердими гідроксидами

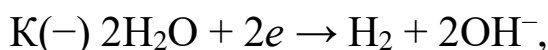


Вони є ще більш активними окисниками



Гідроксиди лужних металів є сильними основами – лугами. Це безбарвні, легкоплавкі, гігроскопічні речовини, добре розчиняються у воді та спиртах. Технічні назви гідроксидів: NaOH – їдкий натр, KOH – їдке калі.

Основним методом одержання гідроксидів є електроліз водних розчинів їх хлоридів. На катоді відновлюються іони Гідрогену води

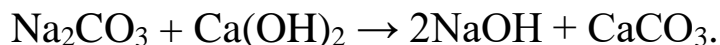


одночасно до катоду наближуються іони Na^+ , які утворюють розчин луку з OH^- -іонами. Для попередження змішування анодного продукту хлору та луку і перебігу реакції



використовують діафрагмовий спосіб проведення електролізу.

Другим способом одержання лугів є кип'ячіння розчину соди з гашеним вапном



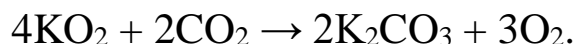
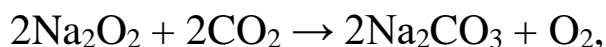
Одержаний таким способом натрій гідроксид називають каустичною содою.

3.4 Використання лужних металів та їх сполук

Натрій використовують найчастіше з лужних металів. З натрію одержують натрій пероксид, використовують у металотермії для одержання Ti, Ta і Zr методом контактного осадження з їх солей, в синтезі органічних сполук, в якості теплоносія в атомних реакторах, для осушення бензолу, діоксану та інших органічних розчинників.

Із солей натрію широке застосування знайшов натрій карбонат. Натрій карбонати представлені у вигляді Na_2CO_3 (кальцинована сода), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристалічна сода), NaHCO_3 (питна сода). Їх використовують в хімічній, целюлозо-паперовій, харчовій, текстильній, миловарній та інших галузях промисловості.

Натрій пероксид і калій надпероксид використовують при регенерації повітря в ізольованих приміщеннях



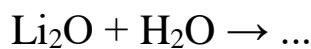
Калійні добрива (KCl , KNO_3) вносять у ґрунт при нестачі Калію для одержання врожаю.

Рубідій і цезій застосовують у виробництві фотоелементів.

Завдання для самоконтролю

1. Зв'яжіть хімічну активність лужних металів із характеристиками їх атомів: радіусом, потенціалом іонізації, електронегативністю.

2. Закінчіть рівняння реакцій, що характеризують хімічні властивості лужних металів та їх сполук



3. Напишіть рівняння, яке відповідає методу отримання цезію при обробці розплавів хлоридів металів парою натрію.

4. Напишіть електродні рівняння, які відповідають процесу електролізу розчину NaOH при одержанні металевого натрію.

5. Як отримати їдке калі в реакції поташу (K_2CO_3) з гашеним вапном?

6. Чому при електролітичному одержанні калій гідроксиду з використанням солі калій хлориду обов'язково потрібна мембрана, що розділяє анодний і катодний простір?

7. Напишіть реакцію одержання Rb при його вакуум термічному відновленні кальцієм із хлориду рубідію.

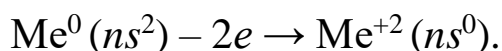
Розділ 4

ЕЛЕМЕНТИ ІІА ГРУПИ

4.1 Загальна характеристика елементів ІІА групи

До елементів ІІА групи належать Be – Берилій, Mg – Магній, Ca – Кальцій, Sr – Стронцій, Ba – Барій, Ra – Радій, усі ізотопи якого радіоактивні. Елементи Ca, Sr, Ba, Ra називають лужноземельними металами, так як їх сполуки повсюдно зустрічаються в земній корі.

Електронна конфігурація валентних електронів атомів елементів ІІА групи ns^2 , тобто атоми елементів містять на останньому рівні два електрони. При збудженні один із електронів переходить на p -підрівень з формуванням конфігурації ns^1p^1 . При утворенні сполуки відбувається sp -гібридизація атомних орбіталей, молекули мають лінійну будову. Основний ступінь окиснення +2



У багатьох реакціях елементи групи ІІА діють як відновники.

Радіуси атомів металів ІІА групи (табл. 4.1) менше радіусів атомів лужних металів (табл. 3.1), а кількість електронів, що зв'язують, більше, що пояснює більш високі густину і температури плавлення металів ІІА групи.

Берилій, що має малоекрановане ядро, помітно відрізняється від елементів цієї підгрупи. Він утворює головним чином сполуки з ковалентним зв'язком, Магній – сполуки іонного та ковалентного характеру, лужноземельні елементи – іонні сполуки. Це можна пояснити малим радіусом іона Берилію, який в 4 рази менше за іони Барію (табл. 4.1). Чим менший радіус іона, тим більш виражена тенденція до утворення ковалентних зв'язків. Як прояв ковалентності зв'язків можна відзначити погану розчинність у воді гідроксидів $Be(OH)_2$ і $Mg(OH)_2$. Гідроксиди інших елементів групи добре розчиняються у воді і дають сильнолужну реакцію.

Відмінність між високим другим потенціалом іонізації Берилію та Магнію в порівнянні з E_2 лужноземельних металів

Таблиця 4.1

Основні характеристики елементів ІІА групи

Характеристика	Елемент				
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Радіус атома, нм	0,113	0,16	0,197	0,215	0,221
Радіус іону Me^{2+} , нм	0,034	0,074	0,104	0,12	0,138
Потенціал іонізації, еВ					
E_1	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21
E_2	18,21	15,04	11,87	11,03	10,0
Електронегативність	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Густина, г/см ³	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76
Температура плавлення, °С	1285	650	842	770	727
Стандартний електродний потенціал, В	-1,70	-2,38	-2,87	-2,89	-2,90
Забарвлення полум'я	не забарвлює	біле	цегляно-червоне	малинове	яблучно-зелене
Природні мінерали	Берил $Be_3Al_2(SiO_3)_6$, оренакіт Be_2SiO_4 , хризоберил $BeO \cdot Al_2O_3$	Магнезит $MgCO_3$, доломіт $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, олівін Mg_2SiO_4 , карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, кізерит $MgSO_4 \cdot H_2O$	Кальцит $CaCO_3$ (крейда, мармур, вапняк), флюорит CaF_2 , гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, ангідрит $CaSO_4$, апатит $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$	Целестин $SrSO_4$, стронціаніт $SrCO_3$	Вітерит $BaCO_3$, барит $BaSO_4$

також вказує на велику схильність Ca, Sr, Ba і Ra до утворення іонних сполук.

В силу високої хімічної активності елементи групи ІА знаходяться в природі у вигляді сполук, серед яких переважають карбонати, сульфати, хлориди та алюмосилікати (табл. 13.1). Кристали берила з добавками Fe(III) є дорогоцінним камінням – аквамаринами, а з домішкою іонів хрому – смарагдами.

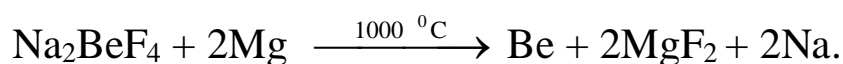
За поширеністю у природі Кальцій і Магній різко виділяються з усіх елементів групи. Гідрокарбонати, хлориди і сульфати Кальцію і Магнію, що містяться в природній воді, обумовлюють твердість води.

4.2 Добування металів ІА групи

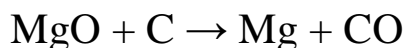
Берилій, магній та лужноземельні метали найчастіше одержують методами електрохімічного і вакуумтермічного відновлення магнієм, алюмінієм, вуглецем, кремнієм або феросиліцієм, а також вакуумтермічним розкладанням солей.

При проведенні електролізу створюють суміші хлоридів металів з NaCl (Be), KCl (Mg, Ca) і CaF₂ (Ca). У деяких випадках використовують ртутний катод.

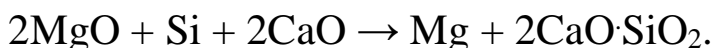
Берилій одержують відновленням магнієм (або алюмінієм) із сумішею хлоридів або фторидів Берилію та лужного металу у вакуумі



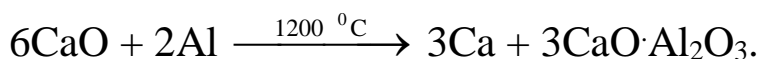
Магній відновлюють карботермічно



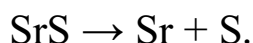
або кремнієм



Кальцій відновлюють із CaO алюмінієм у вакуумі. Продуктами реакції є кальцій та кальцій алюмінат



Стронцій, крім вакуумтермічного відновлення, одержують при розкладанні стронцій сульфід у вакуумі при 2000 °С



Барій відновлюється кремнієм з паралельним одержанням барій силікату



4.3 Фізичні та хімічні властивості простих речовин

Фізичні властивості металів.

Берилій світло-сірий метал, найбільш твердий та тугоплавкий з усіх металів ІА групи. Для нього характерна низька електро- та теплопровідність.

Магній має блиск, але на повітрі швидко покривається сірою плівкою оксиду. Магній кристалізується у гексагональній решітці із щільною упаковкою, відрізняється пластичністю, м'якістю, виявляє парамагнітні властивості.

Кальцій сріблясто-білий метал набагато твердіший, ніж його попередник за періодом – калій. Твердість кальцію 1,5, а калію – 0,5. Кальцій ковкий, його можна обробляти напилком.

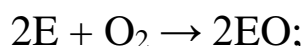
Барій порівняно твердий (твердість 3,0) і ковкий, із сріблястим блиском, що швидко окислюється на повітрі.

Радій – сріблясто-білий метал, схожий на барій, але більш легкий. Через високу активність радію він на повітрі покривається чорною плівкою радій нітриду.

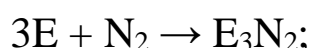
Хімічні властивості металів.

Усі метали ІА групи виявляють відновні властивості, що зростають зі збільшенням радіусу атома. Метали окислюються, реагують з більшістю неметалів і водою. У загальному вигляді ці реакції можна представити наступним чином:

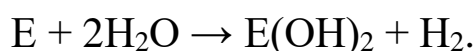
– *взаємодія з киснем* перебігає в процесі згорянні на повітрі



– *реакція з азотом* перебігає за нагрівання

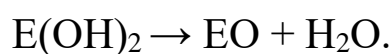


– *інтенсивність реакції з водою* залежить від метала

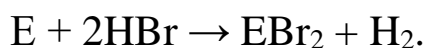


Для берилія і магнія потрібно нагрівання, інші метали реагують з водою за кімнатної температури, тому, щоб уникнути окиснення, лужноземельні метали зберігають у гасі або парафіновій олії.

Гідроксиди лужноземельних металів менш сильні електроліти, ніж гідроксиди лужних металів. У підгрупі основні властивості гідроксидів збільшуються. Гідроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ має амфотерні, а інші – виражені основні властивості. Гідроксиди елементів ІІА групи також менш термічно стійкі, ніж гідроксиди металів ІА групи. Вони зазнають дегідратації ще до моменту плавлення



Взаємодія з кислотами. Метали ІІА групи витісняють водень із неокисних кислот



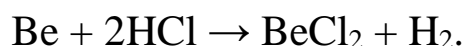
При реагуванні металів з розведеною нітратною кислотою як продукт найчастіше утворюється амоній нітрат



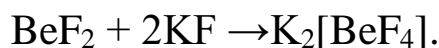
4.4 Берилій та його сполуки

Вперше металевий берилій був отриманий у 1827 р. Велером та Буссі відновленням берилій хлориду металевим калієм. Спочатку берилій називали гліциній (від грец. «глюкос» - солодкий), оскільки деякі солі берилію мають солодкий смак. Всі сполуки берилію токсичні.

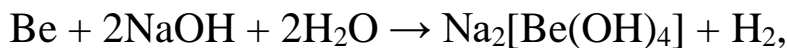
Хімічно берилій дуже активний, бере участь у всіх реакціях з неметалами. Берилій легко *реагує з кислотами*



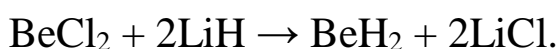
За хімічними властивостями берилій відрізняється від інших елементів групи, але виявляє схожість з алюмінієм (діагональна схожість у періодичній системі). Берилій має координаційне число 4, утворює як аніонні, так і катіонні комплекси



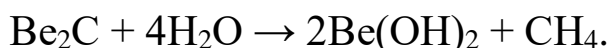
При взаємодії берилію та його гідроксиду з лугами утворюються берилати, що доводить амфотерний характер берилію



Берилій гідрид. Берилій хлорид з літій гідридом в ефірному розчині дає берилій гідрид BeH_2 , який є найсильнішим відновником



Берилій карбід одержують за 1300 °С із суміші порошку берилію і вугілля. При дії на нього води Be_2C виділяє метан

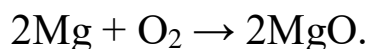


4.5 Магній та його сполуки

Магній, як і Ca, Sr і Ba, одержаний електролітично у 1808 р. Г. Деві. Назва «магній», запропонована Деві, походить від алхімічного терміна «магнес», що означає «різні руди».

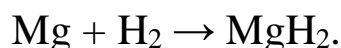
Внаслідок хімічної активності магній на повітрі покривається сумішшю $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$.

Магній бурхливо *реагує з киснем*

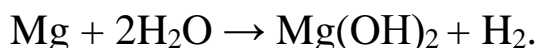


Паралельно перебігає реакція утворення магній нітриду Mg_3N_2 . За 650 °С Mg спалахує і горить яскравим світлом, тому магнієві спалахи застосовували при фотографуванні.

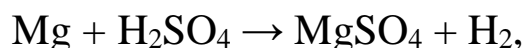
В атмосфері водню Mg дає гідрид



Магній *реагує з водою* з утворенням драглистого осаду



Реакції з кислотами. Вступає во взаємодію з більшістю неокисних кислот



крім HF і H₃PO₄, які пасивують магній нерозчинними солями MgF₂ і Mg₃(PO₄)₂.

Mg неактивний по відношенню до лугів.

Магній оксид (палену магнезію) одержують термічною декарбонізацією магнезиту або доломіту за температури 540 °C

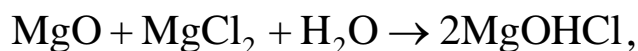


MgO має основний характер і на відміну від BeO не реагує з лугами.

Палена магнезія MgO володіє високою твердістю, вогнетривкістю, $t_{\text{пл}} = 3000$ °C. Використовується як вогнетривкий матеріал в металургійних печах. Це рідкісний вогнетрив, стійкий до дії розплавлених лугів.

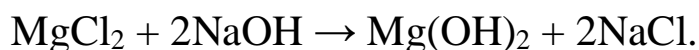
За $t = 650\text{--}700$ °C випал природного магнезиту MgCO₃ дає *каустичний магнезит*. Каустичний магнезит MgO служить сировиною для виробництва магнезійного в'язучого і вогнетривів.

Магнезійний цемент (цемент Сореля) виходить при замісі каустичного магнезиту MgO з концентрованими розчинами MgCl₂ або MgSO₄. Така суміш через деякий час твердіє, перетворюючись на щільну білу масу, що легко полірується. Твердіння можна пояснити тим, що основна сіль, що спочатку утворюється за рівнянням



потім полімеризується в ланцюги типу –Mg–O–Mg–O–Mg–O– на кінцях яких знаходяться Cl[–]-іони або OH[–]-групи.

Магній гідроксид одержують в обмінних реакціях



Mg(OH)₂ володіє лише основними властивостями.

Сполука MgSO₄·7H₂O («гірка сіль») є сольовим компонентом морських вод.

4.6 Лужноземельні метали та їх сполуки

Назви металів: «Кальцій» від латинського «кальцекс» – вапно;

«Стронцій» від назви місця Строншен у Шотландії, де був знайдений мінерал зі вмістом Sr;

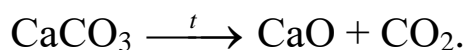
«Барій» від грецького «барос» – важкий;

«Радій» – «променистий».

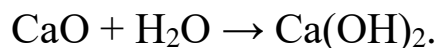
Лужноземельні метали мають близькі значення електронегативностей і стандартних електродних потенціалів, вони схожі за своїми хімічними властивостями, активність незначно збільшується, в ряду Ca–Sr–Ba. Сполуки лужноземельних металів мають іонний характер. Взаємодія елементів ІІА групи з неметалами призводить до утворення продуктів: з киснем – EO, з галогенами – EHal₂, з сіркою – ES, з азотом – E₃N₂. Вони утворюють іонні гідриди (EH₂) та гідроксиди основного характеру (E(OH)₂).

Оксиди та гідроксиди елементів ІІА групи.

Оксиди лужноземельних металів одержують декарбонізацією їх карбонатів



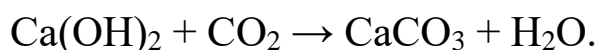
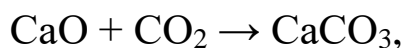
CaO (*негашене вапно*) – речовина білого кольору, тугоплавка ($t_{\text{пл}} = 2600$ °C), реагує з водою, що використовується для одержання Ca(OH)₂ – *гашеного вапна*



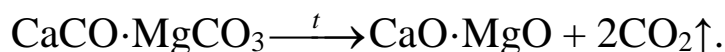
Кальцій гідроксид – луг з розчинністю 0,148 г/100 г води.

Якщо замість води для одержання Ca(OH)₂ використовувати їдкий натр, то утворюється *натронне вапно*.

Гашене і негашене вапно є будівельними матеріалами. Процес твердіння пов'язаний з карбонізацією водних суспензій даних сполук на повітрі з утворенням нерозчинного кальцій карбонату

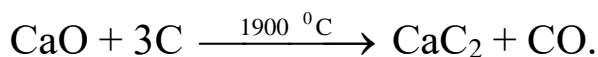


Каустичний доломіт є сумішшю оксидів кальція та магнія, яку отримують при випалі доломіта $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$:

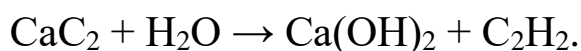


Каустичний доломіт є основою для отримання основних вогнетривів – магнезитової і доломітової цегли.

Кальцій карбід CaC_2 одержують у процесі

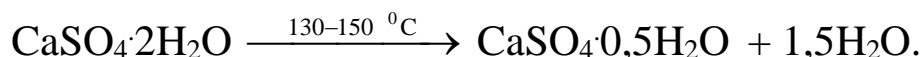


При дії води CaC_2 розкладається з утворенням ацетилену

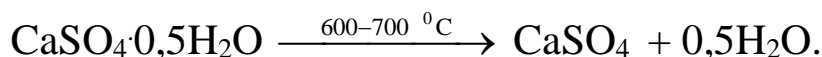
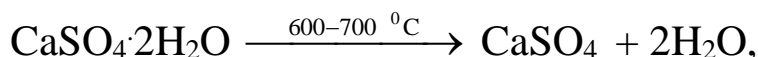


Солі елементів ІІА групи одержують в реакціях оксидів і гідроксидів з кислотами. Більша частина солей безбарвна. Розчинність солей визначається видом аніону, так хлориди, бромиди і нітрати металів добре розчиняються у воді, а фториди, фосфати, карбонати, сульфати і хромати – малорозчинні сполуки.

Сульфати Ca, Sr і Ba. Кальцій сульфат у природі існує у вигляді кристалогідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (природний гіпс), який використовують для виробництва різних видів гіпсів як будівельних матеріалів. При частковій термічній дегідратації $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворює напівводний гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$



Ангідрит отримують випаленням

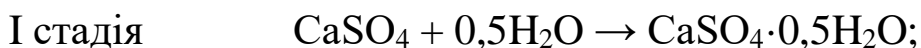


Головний компонент – нерозчинний ангідрит CaSO_4 .

Твердіння гіпсу (процес гідратації) обумовлене переходом отриманих продуктів при взаємодії з водою в гідрати. Для напівводного (будівельного) гіпсу



Ангідрит в суміші з водою повільно схоплюється і майже не твердіє, для активізації його твердіння застосовують добавки каталізаторів – сульфатів Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 . Каталітичне твердіння перебігає стадійно



Карбонати лужноземельних металів практично нерозчинні сполуки. Розчинність CaCO_3 складає 0,0065 г/100 г води. У природі CaCO_3 присутній у вигляді крейди, вапняку і мармуру. При взаємодії мармуру з хлоридною кислотою в лабораторних умовах одержують карбон(IV) оксид



У природі карбонати лужноземельних металів реагують з водами, в яких розчинений вуглекислий газ, що призводить до їх переходу в розчинні гідрокарбонати



Гідрокарбонати елементів ІІА групи – один із видів солей, що зумовлюють твердість води.

Твердість води – сукупність хімічних та фізичних властивостей води, пов'язаних із вмістом у ній розчинених солей лужноземельних металів, головним чином Кальцію, Магнію та Феруму(II) (так званих солей твердості).

Твердість води буває двох видів тимчасова (карбонатна) та постійна (некарбонатна). Сумарна твердість води називається загальною і визначається за формулою

$$T_{\text{заг}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16}, \text{ мекв/л,}$$

де $[\text{Ca}^{2+}]$ – концентрація Ca^{2+} -іонів, мг/л;

$[\text{Mg}^{2+}]$ – концентрація Mg^{2+} -іонів, мг/л;

20,04 і 12,16 – еквіваленти Кальцію і Магнію.

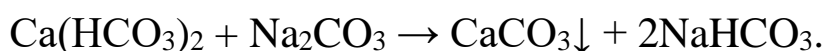
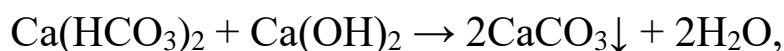
Твердість природних варіює у широких межах: твердість прісної води нижче, ніж мінералізованої, наприклад, твердість води Чорного моря складає 65,5 мекв/л, а вод Світового океану –

130,5 мекв/л. Води з великої твердістю непридатні для експлуатації у замкнених системах, наприклад, стінки парових казанів покриваються шаром накипу.

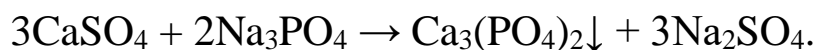
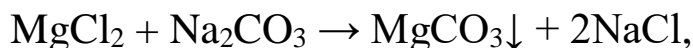
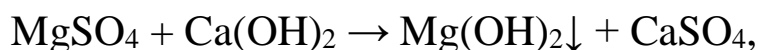
При тимчасовій твердості у воді присутні гідрокарбонати Ca, Mg і Fe, які усуваються при кип'ятінні, руйнуванні гідрокарбонатів і випадінні в осад нерозчинних карбонатів



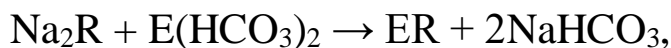
Також тимчасову твердість можна усунути хімічним осадженням вапняно-содовим методом



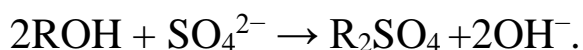
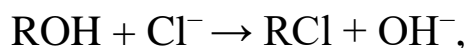
Постійна твердість води обумовлена присутністю в ній сульфатів або хлоридів Ca, Mg і Fe. При кип'ятінні води цей вид твердості не усувається. В основному використовують метод осадження вапном, содою або натрій фосфатом



На практиці також застосовують іонообмінний метод, за допомогою якого можна усунути як тимчасову, так і постійну твердість. Іонообмінні смоли можуть бути катіонітами, які обмінюються катіонами (E^{2+}) з розчином



або аніонітами, коли відбувається обмін аніонами (Cl^- або SO_4^{2-})



При послідовному пропусканні води через систему катіонітів та аніонітів усувають усі солі твердості.

4.7 Використання елементів ІІА групи та їх сполук

Берилій застосовують як матеріал для атомних реакторів, так він не поглинає нейтрони, міцний, стійкий до корозії. Сплави міді з берилієм (берилієві бронзи, до 2,5 % Be), що мають втомну міцність, використовують як конструкційний матеріал. Сплави Cu, Be і Ni не іскорять при ударі та терті, з них виготовляють інструменти для роботи з горючими та вибуховими речовинами. Берилій легко пропускає рентгенівське випромінювання, тому з нього роблять вікна рентгенівських трубок.

Берилій оксид має тугоплавкі властивості, застосовується як хімічно стійкий та вогнетривкий матеріал для виготовлення реакторів, реактивних двигунів, тиглей, в електротехніці.

Магній використовують для отримання легких та надлегких сплавів, для розкислення металів та як відновник при виробництві титану, урану, цирконію та інших металів.

Магній оксид (палена магнезія) застосовується в медицині та у виробництві вогнетривких матеріалів. Магнезитова і доломітова цегла використовується для виробництва нагрівальних печей металургійних цехів, топок казанів, футерування хімічних апаратів. Багаточисельні металорганічні сполуки Магнію використовуються у синтезах.

Велике практичне значення мають природні сполуки Магнію тальк і азбест.

Кальцій використовується за багатьма напрямками: для знесірювання сталі, як легуюча добавка до сплавів свинцю, для зневоднення органічних розчинників і поглинання залишкових кількостей газів у вакуумних установках.

Сполуки Кальцію. Кальцій хлорид застосовують у медицині і в силу гігроскопічних властивостей як осушувач різних середовищ. Кальцій карбонат служить наповнювачем для замазок і мінеральних фарб, сировиною для виробництва вапна і цементу. Кальцій силіцид CaSi_2 є сильним відновником, застосовується у металургії для рафінування чорних металів та покращення властивостей чавуну. Натронне вапно у твердому

вигляді як суміш $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і NaOH використовується для поглинання вуглекислого газу.

На практиці широко використовують природні мінерали Кальцію крейду, мрамур, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ у виробництві фосфорних добрив та фосфору, флюорит CaF_2 для виготовлення лінз в оптичних приладах.

Стронцій використовується в металургії при одержанні сплавів з Cu , Ni і Al . Ізотоп ^{89}Sr є джерелом β -частинок.

Сполуки Стронцію. Стронцію борид SrB_6 застосовують для виготовлення термоємісйних катодів. Солі Sr , які забарвлюють полум'я у червоний колір, використовують у піротехніці. Сполуки Стронцію знайшли застосування у медицині при лікуванні шкіряних хвороб.

Барій є сильним відновником, що обумовлює його використання у металотермічному одержанні торію і америцію. Сплави барію зі свинцем застосовуються у поліграфії і для одержання антифрикційних матеріалів.

Сполуки Барію. Барій оксид використовують у виробництві скла та емалей, барій фторид – для виготовлення оптичного скла, барій хлорид – для боротьби зі шкідниками у сільському господарстві та як реактив на сульфат-іон. Розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритова вода) поглинає вуглекислий газ. Барій сульфат (важкий шпат), що сильно поглинає рентгенівські промені та майже нерозчинний у воді та слабких розчинах хлоридної кислоти, застосовується в медицині при рентгенологічному дослідженні шлунково-кишкового тракту («барієва каша»). Барій пероксид BaO_2 за нагрівання (795°C) розкладається, утворюючи барій оксид та кисень. Охолодження оксиду до 350°C знову перетворює його на пероксид. Таким чином, чергуючи нагрівання та охолодження кисневих сполук Барію, можна витягувати з повітря чистий кисень.

Радій застосовується у наукої і медичної практиці як еталонне джерело α - і γ -випромінювань.

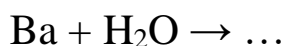
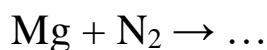
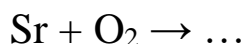
Завдання для самоконтролю

1. Який тип гібридизації та просторової будови молекул характерний для сполук елементів ІІА групи?

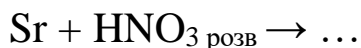
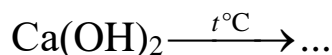
2. Чим можна пояснити наявність амфотерних властивостей Ве та його сполук та ковалентний тип зв'язку в них?

3. Який тип зв'язку характерний для сполук лужноземельних елементів?

4. Напишіть рівняння реакцій, що характеризують хімічні властивості елементів ІІА групи



5. Напишіть рівняння реакцій, що характеризують хімічні властивості сполук елементів ІІА групи



6. Назвіть комплексні сполуки Берилію $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ і $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$.

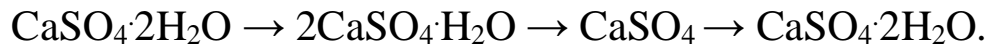
7. Які речовини є компонентами сировинної суміші для одержання магнезійного цементу? Напишіть рівняння реакції його твердіння.

8. Напишіть рівняння реакцій, що відповідають ланцюжку перетворень



9. Джерелом утворення якого газу є кальцій карбід? Напишіть реакцію утворення цього газу за участю CaC_2 .

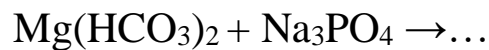
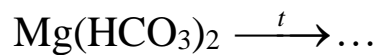
10. Напишіть рівняння реакцій для здійснення ланцюжка перетворень гіпсових в'язучих речовин



11. При фільтрації води через шар вапняку вода стає твердішою. Яка сіль твердості з'являється, напишіть рівняння реакції її утворення.

12. Розрахуйте загальну твердість води, якщо в ній міститься 64 мг/л іонів Ca^{2+} та 105 мг/л іонів Mg^{2+} .

13. Закінчіть рівняння реакцій, що відповідають усуненню твердості води (якої?)



14. Усунення солі тимчасової чи постійної твердості води здійснюється у процесі фосфатного осадження? Закінчіть рівняння реакції



Розділ 5

ЕЛЕМЕНТИ IIIА ГРУПИ

5.1 Загальна характеристика *p*-елементів

У *p*-елементів заповнюється електронами *p*-підрівень. Валентними є *s*- та *p*-електрони зовнішнього енергетичного рівня.

У періодичній системі елементів лише 30 *p*-елементів. Вони входять до складу IIIА–VIIIА груп. Властивості *p*-елементів змінюються як у періодах, так і в групах. У періодах радіуси атомів зменшуються, енергія іонізації, електронегативність та спорідненість до електрона – збільшуються. Збільшується окисна активність атомів елементів. При переході від IIIА до VIIIА групи наростають неметалеві властивості елементів.

У групах – протилежна тенденція: радіуси атомів збільшуються, енергія іонізації, електронегативність та окисна активність атомів зменшуються, наростають металеві властивості елементів. Посилюються основні властивості оксидів і гідроксидів елементів.

5.2 Загальна характеристика елементів IIIА групи

До елементів IIIА групи належать Бор, Алюміній, Галій, Індій і Талій. Три останні елементи складають підгрупу Галію. Основні характеристики елементів наведені у таблиці 5.1.

Загальна формула електронної конфігурації елементів ns^2np^1 дає можливість мати ступені окиснення +1 та +3. Для прояву ступеня окиснення +3 потрібна участь спарених *s*-електронів. Пара електронів виявляє стійкість (інертність) і бере участь лише в утворенні міцних хімічних зв'язків, коли їх утворення повністю компенсує витрати енергії на відрив електронів. Al тривалентний, і ця валентність у нього переважає. При переході до елементів підгрупи Галію стійкість ступеня окиснення +1 збільшується зі зменшенням міцності зв'язків. У Tl відомі численні сполуки, у яких реалізується ступінь окиснення +1.

Таблиця 5.1

Основні характеристики елементів IIIA групи

Характеристика	Елемент				
	B	Al	Ga	In	Tl
Радіус атома, нм	0,091	0,143	0,139	0,166	0,171
Радіус іону E^{3+} , нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Потенціал іонізації, eВ					
E_1	8,29	5,99	6,0	5,79	6,11
E_2	25,16	18,83	20,51	18,87	20,43
E_3	37,92	28,44	30,7	28,0	29,8
Електронегативність	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Густина, г/см ³	2,34	2,7	5,9	7,31	1,85
Температура плавлення, °С	2075	660	29,82	156,4	304
Стандартний електродний потенціал, В	–	–1,663	–0,529	–0,336	–0,336
Розповсюдження в земній корі, %	0,0012	8,05	0,0019	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Природні сполуки	Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, ашарит $MgBO_2(OH)$, гидроборацит $(Ca, Mg)B_6O_{11} \cdot 6H_2O$, датолит $CaBSiO_4OH$, данбурит $CaB_2Si_2O_8$	Глинозем Al_2O_3 (міститься у бокситах $Al_2O_3 \cdot nH_2O$), каолін $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ алуніт $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$, нефелін $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ криоліт Na_3AlF_6	Належать до рідкісних та розсіяних елементів, супроводжують цинкові, алюмінієві та поліметалічні руди.		

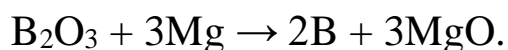
В IIIA групі Бор – єдиний неметал. Al, Ga і In мають амфотерні властивості. Tl – типовий метал. Характер зв'язків, утворених Бором ковалентний, для інших елементів групи – іонний, проте летючість та інші їх властивості вказують на значну частку ковалентності. У IIIA групі відмінність властивостей елементів настільки помітно, що доцільно розглядати B, потім Al і окремо підгрупу Галію.

5.3 Бор та його сполуки

5.3.1. Одержання бору та його фізичні властивості

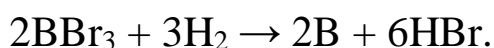
Назва «Бор» пов'язана зі словом «боркас», що позначало буру.

Технічний бор (аморфний) одержують *магнійтермічним відновленням* бор оксиду – продукту термічної обробки борної кислоти

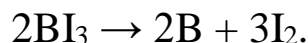
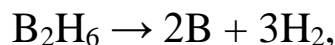


Ще одним методом одержання бору є *електролітичне відновлення* розплаву суміші боратів та фтороборатів лужних металів.

Чистий кристалічний бор одержують відновленням його галогенідів воднем за 1300 °С



Проводять також *термічне розкладання* B_2H_6 або BI_3



Бор відомий в аморфній (коричневій) та кристалічній (чорній) формах. Кристалічна решітка бора дуже міцна, що проявляється в його високій температурі плавлення та твердості. За твердістю бор поступається тільки алмазу, бор нітриду (боразону), бор карбїду, сплаву бор-вуглець-кремній. Бор характеризується крихкістю, напівпровідниковими властивостями, діамагнетик, поганий провідник тепла.

Електрична провідність мала, але зростає з температурою. У бора найвища межа міцності на розрив – 5,7 ГПа.

5.3.2. Хімічні властивості бору

Бор – перший *p*-елемент у періодичній системі елементів. Незважаючи на те, що Бор знаходиться в III групі і повинен виявляти подібність до Al, він більш схожий на Силицій (діагональна схожість у періодичній системі) і поводить себе як неметал. Це обумовлено малою масою і радіусу його атома (табл. 5.1) та наявністю відносно міцної електронної оболонки. Перший іонізаційний потенціал Бора високий (табл. 5.1), тому утворення зв'язку однозарядним катіоном Бора не може компенсувати витрати енергії на відрив електрона. Характерним ступенем окиснення для Бора є +3 з реалізацією sp^2 -гібридизації і плоскої трикутної будови молекул. Комплексний катіон $[BF_4]^-$ має тетраедричну будову, яка характерна і для інших сполук Бору, що мають донорно-акцепторні зв'язки. У цих сполуках утворюються 4 ковалентні зв'язки, реалізується sp^3 -гібридизація атомних орбіталей.

За електронегативністю атом Бору знаходиться поблизу середини шкали електронегативностей (табл. 5.1), тому він може бути як окисником, так і відновником. У більшості сполук Бор виявляє ступінь окиснення +3 (BF_3 , B_2O_3), але в деяких має негативні ступені окиснення (Mg_3B_2).

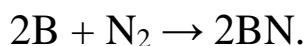
На відміну від інших елементів IIIA групи, солі, що дисоціюють із утворенням у розчинах катіону B^{3+} , невідомі.

Кристалічний бор, що має дуже міцну кристалічну решітку в звичайних умовах малоактивний. За кімнатної температури він реагує лише з фтором. За високих температур бор енергійно реагує з багатьма речовинами. Внаслідок його малого еквівалента, кількість енергії, що виділяється на одиницю маси, що прореагувала, велика. Тому бор використовують як компонент ракетного палива.

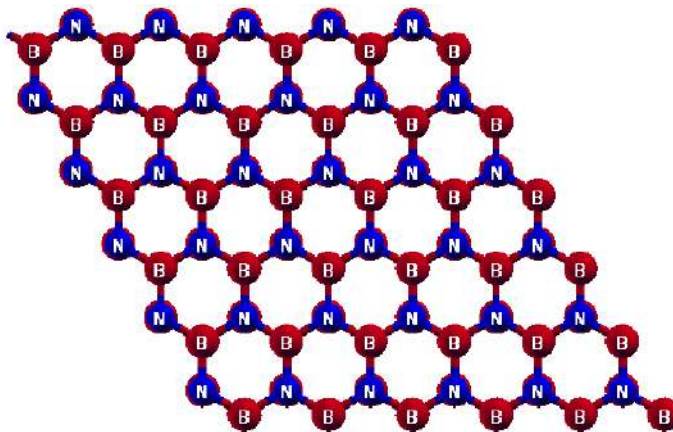
При нагріванні бору із сіркою виходить *бор сульфід* B_2S_3 , що є, як і B_2O_3 , неорганічним полімером



За температур вище 900 °С бор з азотом утворює *бор нітрид* BN

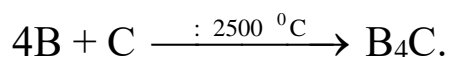


Гексагональна форма BN складається з шарів, утворених шестичленними кільцями, в яких чергуються атоми В і N.



Бор нітрид – інертна сполука, вогнетривка, за властивостями нагадує графіт.

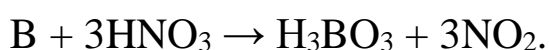
Термічна реакція бору з вуглецем призводить до утворення *бор карбїду*



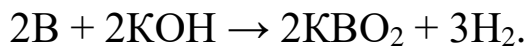
Бор карбїд за твердістю поступається лише алмазу і кубїчному BN.

Бориди. За нагрівання бор взаємодіє з багатьма металами, утворюючи бориди. Залежно від умов синтезу утворюються бориди різного складу, наприклад, для Хрому відомі Cr₄B, Cr₂B, Cr₅B₃, CrB, Cr₃B₄, CrB₂. Усі бориди характеризуються твердістю та тугоплавкістю. Наприклад, HfB₂ плавиться лише за 3250 °С, а TaB₂ – одна з найбільш хімічно стійких речовин, яка не взаємодіє навіть з киплячою царською горїлкою. Бориди s-елементів, наприклад MgB₂, реакційноздатні.

Реакції з кислотами. У неокисних кислотах бор не розчиняється. За нагрівання він взаємодіє в концентрованими кислотами H₂SO₄ і HNO₃, а також з царською горїлкою (суміш концентрованих HCl і HNO₃), при цьому утворюється SO₂ або нітроген оксиди

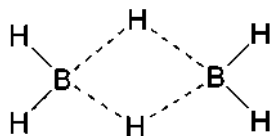


Реакції з лугами. Кристалічний бор не реагує з розчиненими лугами, лише з розплавленими у присутності окисників. Аморфний бор взаємодіє з концентрованими розчинами лугів

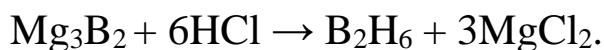


5.3.3. Хімічні властивості сполук Бору

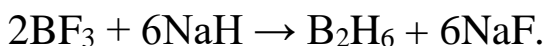
Бор гідриди – борани. З воднем бор не реагує. Борани чи бороводні отримують непрямим шляхом. Їх відомо кілька десятків. Це гази або леткі рідини з неприємним запахом, на повітрі самозаймаються, дуже токсичні. За складом борани можна розділити на дві групи: B_nH_{n+4} , наприклад, B_2H_6 і B_nH_{n+6} , наприклад B_4H_{10} . Молекули боранів містять місткові водневі зв'язки



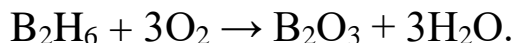
Борани одержують дією розведених кислот на магній борид Mg_3B_2



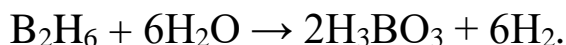
У промисловості діборан одержують із BF_3



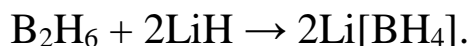
B_2H_6 – енергійний відновник, самозаймається і горить зеленим полум'ям



З водою взаємодіє з виділенням водню

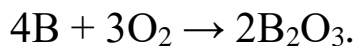


У ефірі B_2H_6 реагує з гідридами, утворюючи борогідриди



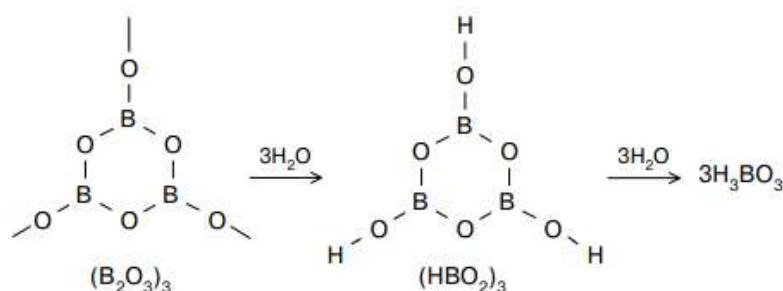
Борогідриди – кристалічні речовини, це солі, аніоном яких є міцний комплексний іон $[\text{BH}_4]^-$.

Бор оксид. На повітрі за $700\text{ }^\circ\text{C}$ бор загоряє з утворенням борного ангідриду B_2O_3

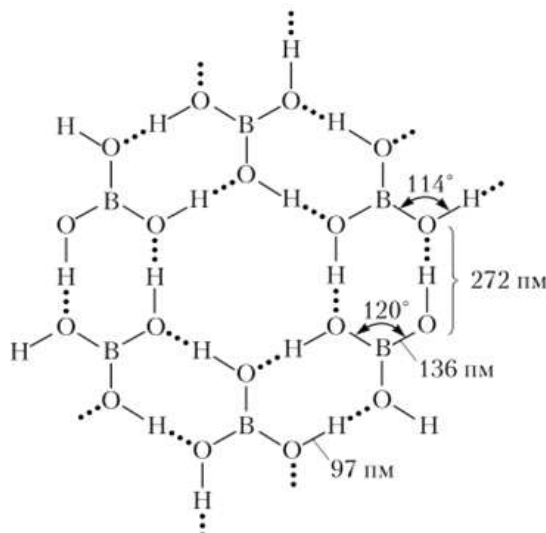


При охолодженні розплаву утворюються склоподібна фаза.

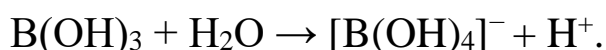
Борний ангідрид гігроскопічний. При взаємодії із водою спочатку утворюються метаборні кислоти $(\text{HBO}_2)_n$. Подальша взаємодія з водою призводить до одержання (орто)борної кислоти H_3BO_3 . Схематично гідратацію можна уявити так



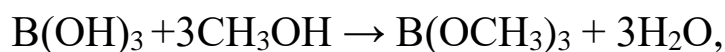
Ортоборна кислота – кристалічна речовина зі шаруватою структурою, в якій молекули міцно поєднані водневими зв'язками.



H_3BO_3 або $\text{B}(\text{OH})_3$ – дуже слабка кислота ($K_1=7,3 \cdot 10^{-10}$). Вона є акцептором іонів OH^- , в розчинах відбувається взаємодія

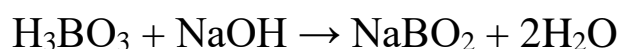
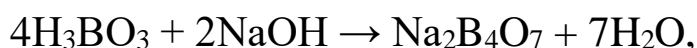


Якісною реакцією на H_3BO_3 і солі борних кислот є взаємодія з концентрованою сульфатною кислотою і метанолом за нагрівання з утворенням борнометилового ефіру $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$

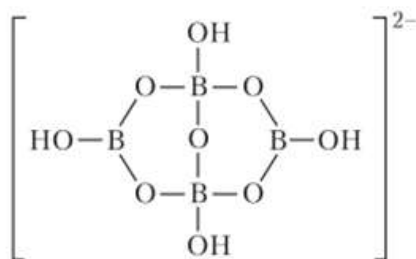


який при підпалюванні горить яскраво-зеленим полум'ям.

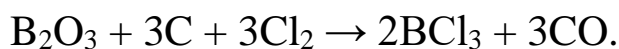
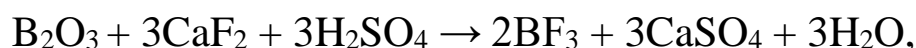
При нейтралізації H_3BO_3 не утворюються ортоборати, що містять іон BO_3^{3-} , а виходять тетраборати, метаборати чи солі поліборних кислот



Натрій тетраборат має технічну назву «бура», існує також кристалогідрат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. У структурі *Na* тетраборату присутній циклічний аніон

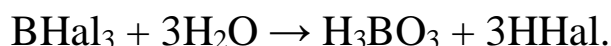


Бор галогеніди найчастіше отримують не прямим галогенуванням, а за термічними реакціями з бор оксидом



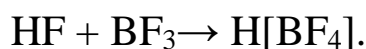
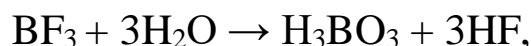
BF_3 і BCl_3 – газы, BBr_3 – рідина, BI_3 – кристалічна речовина. BF_3 стабільний до 2000°C .

Бор галогеніди активно взаємодіють з водою з утворенням двох кислот



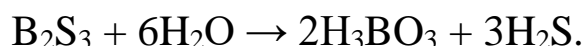
Речовини, що реагують із водою з утворенням двох кислот, одна з яких галогенводнева, називають галогенангідрідами. Таким чином, BHal_3 – галогенангідріди борної кислоти.

На відміну від інших BHal_3 бор фторид утворює міцний комплекс з F^- -іоном. Взаємодія BF_3 з водою протікає так

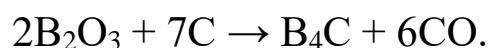


Фтороборна кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ існує лише у розчині. Це дуже сильна кислота (сильніше H_2SO_4 і HNO_3). Відомі її солі MBF_4 ізоморфні перхлоратам MClO_4 .

Бор сульфід піддається повному гідролізу



Бор карбід на практиці отримують не за прямої взаємодії бору і вуглецю, а в реакції бор оксиду з вуглецем



5.3.4. Використання сполук Бору

Бор застосовують як добавку до сплавів, що збільшує їх жароміцність та зносостійкість. Бор вводять також у поверхневий шар виробів (борування).

Бор добре поглинає нейтрони, тому його використовують у нейтронному захисті та регулюючих пристроях атомних реакторів (боровмісна сталь).

Графітоподібний *бор нітрид* BN служить ізолятором і твердим високотемпературним мастилом. В умовах високих тиску та температури (6–8,5 ГПа та 1500–1800 °С) гексагональний бор нітрид переходить у кубічну алмазоподібну модифікацію. Її технічні назви ельбор, кубоніт або боразон. Алмазоподібний BN широко застосовують як надтвердий матеріал у бурових роботах, при обробці металів тощо. Ельбор витримує температуру до 2000 °С, алмаз згоряє при 800 °С.

Бор карбід B_4C застосовується для виготовлення шліфувальних та абразивних матеріалів, хімічного посуду, захисних пластин для бронежилетів, в електроніці та ядерній промисловості.

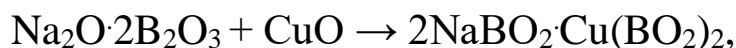
Бор фторид BF_3 застосовують як каталізаторів багатьох органічних реакцій.

Борогідриди Літію $\text{Li}[\text{BH}_4]$ і Натрію $\text{Na}[\text{BH}_4]$ широко використовують в органічних синтезах як сильні відновники.

Бориди Ti , V , Cr , Zr , Nb , Hf , Ta (їх склад MeB_2) і Mo_2B_5 , температури плавлення яких лежать в інтервалі $2100\text{--}3250\text{ }^\circ\text{C}$ застосовують для виготовлення різних високовогнетривких деталей. Вироби отримують формуванням з порошків боридів і подальшим спіканням за високої температури.

Борати входять до складу багатьох миючих засобів. B_2O_3 – необхідна складова частина ряду емалей та глазурів, а також спеціальних сортів скла (термостійких та ін.), у тому числі хімічно стійкого скла для виготовлення лабораторного посуду.

Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, формулу якої можна записати як $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, будучи розплавленою, легко розчиняє оксиди металів, утворюючи метаборати



тому буру часто застосовують як флюс при паянні.

Сполуки Бору входять до складу мікродобрих. Бор вносять у ґрунт зазвичай у вигляді борно-магнієвих добрив, що містять борну кислоту (або буру) і магній оксид.

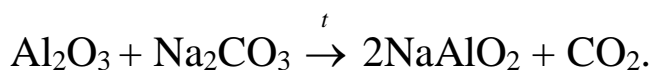
5.4 Алюміній та його сполуки

5.4.1. Фізичні властивості та одержання Алюмінію

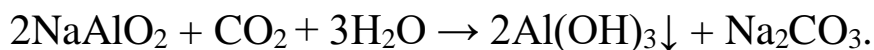
Назва «Алюміній» пов'язана зі словом «алюмен», що позначало галуни.

Фізичні властивості. Алюміній – сріблясто-білий метал з температурою плавлення $660\text{ }^\circ\text{C}$ і щільністю $2,7\text{ г/см}^3$, дуже м'який, легко витігається у дріт і прокочується у фольгу.

Одержання алюмінію. Алюміній одержують електролітично, при цьому спочатку виділивши чистий глинозем Al_2O_3 з природної сировини. Боксит не можна безпосередньо використовувати через велику кількість домішок SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO . Для виділення чистого Al_2O_3 боксит спочатку обпалюють для видалення води, потім сплавляють із содою



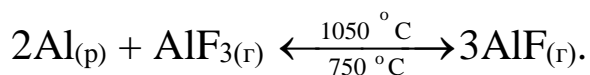
Плав натрій алюмінату розчиняють у воді. Осад, що містить домішки, переважно $\text{Fe}(\text{OH})_3$, відокремлюють. Для отримання чистого $\text{Al}(\text{OH})_3$ через розчин алюмінату пропускають CO_2



Для проведення електролізу використовують розплав Al_2O_3 в кріоліті Na_3AlF_6 з вмістом глинозему 6–8 %.

Температура плавлення чистого Al_2O_3 дорівнює 2072°C , електроліз за такої температури неможливий через відсутність стійких матеріалів для виготовлення електролітичної ванни та електродів. Використання кріоліту дозволяє проводити електроліз за температури нижче 1000°C , крім того розплав кріоліту більш електропровідний. Катодом служить графітовий корпус електролізера. На ньому виділяється Al і завдяки низькій густині розплаву опускається на дно. На вугільному аноді виділяється кисень і входить у активну взаємодію з матеріалом анода. У міру згоряння анода його заглиблюють у розплав. При отриманні 1 т алюмінію витрачається 0,7 т анодів.

Для отримання особливо чистого алюмінію (до 99,99999 % Al) технічний алюміній нагрівають у парах AlF_3



За низьких температур AlF нестійкий і за 800°C йде зворотна реакція. Таким чином, Al вступає в реакцію в сильно нагрітій реакційній зоні і знову виділяється у високочистому стані на більш холодній ділянці. Відбувається перегонка, але при цьому речовина переноситься не у вигляді пари, а у формі хімічної сполуки. Це так звані *транспортні реакції*.

5.4.2. Хімічні властивості алюмінію

Конфігурація зовнішніх електронів Алюмінію $3s^23p^1$. При реалізації характерного ступеня окиснення +3 у валентному шарі присутні незаповнені s -, p - і d -орбіталі, що представляє значні можливості для донорно-акцепторної взаємодії.

Алюміній більш реакційно здатний, ніж Бор не тільки за рахунок участі в утворенні зв'язків d -орбіталей, але і в результаті

меншої порівняно з В міцності кристалічної решітки Al. Хімічний зв'язок у сполуках Алюмінію іонніший, ніж у сполуках Бору.

Для Алюмінію відомі сполуки, в яких він виявляє ступінь окиснення +1: галогеніди AlF, AlCl та оксид Al₂O, що існують лише за високої температури.

У аналогів Al – Галія та Індія – ступінь окиснення +1 стає більш стійким, а у Талію – характерним. Проявляється загальна закономірність: у головних підгрупах (A) періодичної системи під час переходу згори донизу стабілізуються низькі ступені окиснення, а в побічних підгрупах (B) – високі.

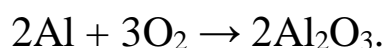
Іон Al³⁺, маючи малий радіус і великий заряд, виявляє схильність до комплексоутворення. У Алюмінію вона більша, ніж у Магнію, але менше, ніж у Бору. Як і взагалі для s- і p-елементів, для Al³⁺ характерне утворення комплексів з H₂O, OH⁻, F⁻, менш стійкі комплекси утворюються з Cl⁻, Br⁻, I⁻. Проте Al³⁺, як і всі s- і p-елементи, не утворює міцних комплексів з аміаком, CN⁻ та іншими лігандами, що дають з іонами d-елементів більш стійкі комплекси, ніж гідратні і галогенідні.

При комплексоутворенні Алюмінію в хімічний зв'язок важать внесок вільні d-орбіталі. В результаті можливе утворення комплексів з координаційним числом 6, наприклад, [AlF₆]³⁻ [Al(H₂O)₆]³⁺ (sp³d²-гібридизація). З іонами H⁻ утворюється тетраедричний комплекс [AlH₄]⁻.

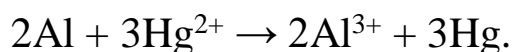
Реакція з воднем. Алюміній не вступає в реакцію з воднем. Гідриди Al отримують непрямим шляхом.

На повітрі Al покривається найтоншою (≈ 10⁻⁵ мм) плівкою Al₂O₃, що відрізняється великою міцністю. Це пояснює стійкість металу за кімнатної температури до дії кисню, води та багатьох інших реагентів.

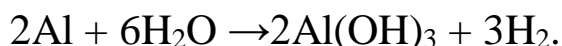
Реакція з киснем. При нагріванні Al енергійно взаємодіє з киснем



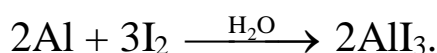
Захисна плівка Al₂O₃ не дозволяє алюмінію реагувати з водою. Оксидний шар можна зруйнувати амальгамуванням



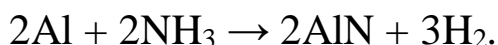
Реакція з водою. Після видалення Al_2O_3 відбувається бурхлива взаємодія Al з H_2O



Алюміній енергійно *реагує з галогенами*, утворюючи AlHal_3 . Ці реакції протікають за кімнатної температури за винятком реакції з йодом. Бурхлива взаємодія Al з йодом протікає при нагріванні та змочуванні водою, яка виступає як каталізатор



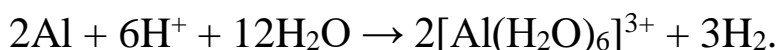
За високої температури ($\approx 800^\circ\text{C}$) алюміній взаємодіє з азотом, утворюючи *алюміній нітрид* AlN . Його також можна отримати, діючи на Al аміаком за нагрівання



Реакція з сіркою. При підпалюванні суміші порошкоподібних алюмінію та сірки, вони бурхливо взаємодіють, утворюючи Al_2S_3 .

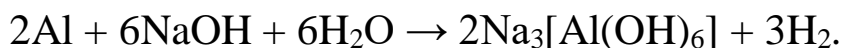
Реакція Al з вуглецем протікає в електричній печі за $\approx 2000^\circ\text{C}$ з утворенням карбїду Al_4C_3 .

З кислотами алюміній активно взаємодіє із виділенням водню



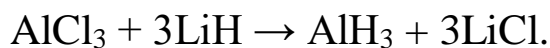
Однак дуже розбавлені і дуже концентровані розчини нітратної та сульфатної кислот на алюміній практично не діють. Відбувається пасивація, оксидна плівка зміцнюється. У розчинах кислот середньої концентрації алюміній розчиняється.

З розчинами лугів алюміній взаємодіє енергійно, оскільки вони розчиняють оксидну захисну плівку

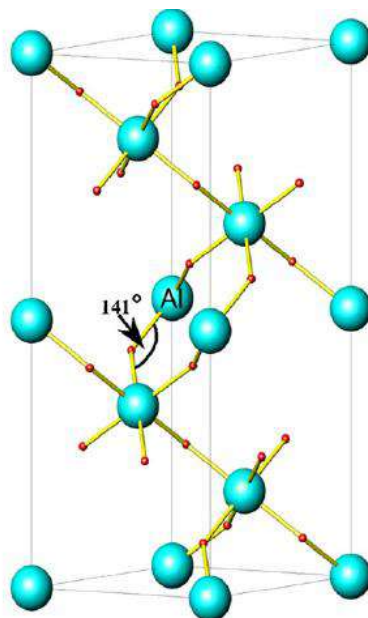


5.4.3. Хімічні властивості сполук Алюмінію

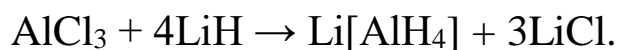
Алюміній гїдрїди отримують в реакції LiH з AlCl_3 в ефірному розчині через відсутність прямої взаємодії Al з воднем



Алюміній гідрид AlH_3 – білий порошок, полімер, формулу якого правильніше записувати як $(\text{AlH}_3)_n$. Атоми Al пов'язані містковими водневими зв'язками. За 105°C AlH_3 розкладається на Al і H_2 .



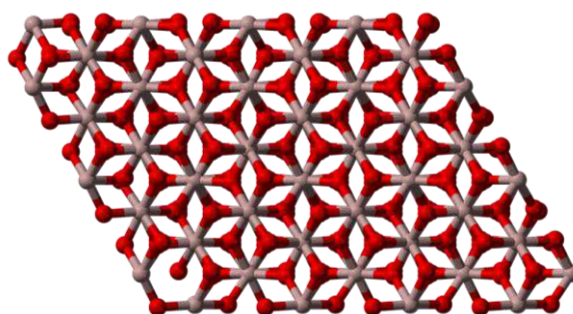
Якщо для реакції з AlCl_3 взяти більшу кількість LiH , то виходить літій алюмогідрид



Алюмогідрид літію $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – стійка солеподібна сполука, сильний відновник, з водою реагує з виділенням водню

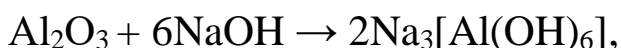
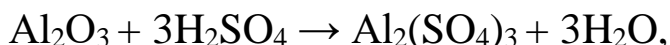


Алюміній оксид Al_2O_3 – дуже тверда, тугоплавка сполука ($t_{\text{пл.}} = 2072^\circ\text{C}$). Відомі три його модифікації: α , β і γ . Найчастіше зустрічається форма $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд. Його структура відповідає гексагональній щільній упаковці.

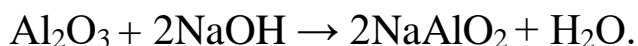


Міцність зв'язку Al–O, що включає донорно-акцепторну взаємодію за рахунок вільної *d*-орбіталі атома Al і неподіленої електронної пари атома O, пояснює хімічну стійкість Al₂O₃, його вогнетривкість і твердість, велику кількість природних сполук, що містять зв'язки –Al–O–Al–. За кімнатної температури корунд не взаємодіє з водою, кислотами та лугами.

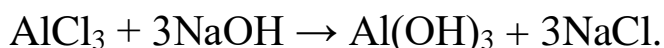
γ-Форму Al₂O₃ отримують при дегідратації Al(OH)₃. γ-Al₂O₃ як амфотерний оксид реагує з кислотами і лугами



а також сплавляється з лугами

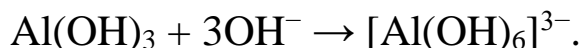


Алюміній гідроксид одержують дією лугу на розчини солей Al



Формула Al(OH)₃ умовна, осаджений гідроксид алюмінію містить велику кількість хімічно зв'язаної води, тому точніше писати його формулу Al(OH)₃·*x*H₂O. При висушуванні виходить продукт, склад якого Al₂O₃·H₂O.

Алюміній гідроксид – типова амфотерна сполука, що реагує з кислотами та лугами. Кислотні та основні властивості виражені практично однаково



Алюмінати лужних металів добре розчиняються у воді. Вони стійкі тільки в сильнолужному середовищі, в нейтральному розчині піддаються повному гідролізу.

На відміну від багатьох гідроксидів *d*-елементів Al(OH)₃ не розчиняється в розчині NH₃.

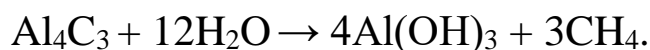
Алюміній галогеніди. Алюміній фторид AlF₃ – малорозчинна та тугоплавка сполука. Інші галогеніди Al добре розчиняються у воді, в органічних розчинниках, легкоплавки і леткі. Вони «димлять» на повітрі внаслідок випаровування,

поглинання парю води та утворення твердих кристалогідратів. Розчинення галогенідів Al супроводжується виділенням великої кількості теплоти. Наприклад, шматочок AlBr_3 розчиниться у воді з вибухом. З водних розчинів виділяються кристалогідрати $\text{AlHal}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що мають будову $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Hal}_3$. Безводні AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 не можна отримати видаленням із них води, оскільки при нагріванні відбувається гідроліз



З фторидами лужних металів AlF_3 утворює фторалюмінати, що містять октаедричний іон $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Найважливішим із них є кріоліт Na_3AlF_6 .

Алюміній карбід Al_4C_3 можна розглядати як похідне метану, про що свідчить його склад та реакція взаємодії з водою



Солі Алюмінію. Відомо багато солей Алюмінію. У розчині солі Al піддаються гідролізу. Першою стадією якого є відщеплення іонів H^+ від молекули води у гідратному комплексі



Потім утворюються різні поліядерні комплекси ($[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$), які залишаються в розчині. Тому при розчиненні солей Al немає утворення осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$. Солі Al, утворені дуже слабкими кислотами (карбонат, сульфід та ін.) гідролізуються повністю.

На практиці часто використовують алюміній сульфат у вигляді кристалогідрату $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Алюміній сульфат утворює з сульфатами одновалентних металів подвійні солі – галуни. *Галунами* називають ізоморфні сполуки, кристалічна решітка яких складається з іонів $[\text{E}^+(\text{H}_2\text{O})_6]^+$, $[\text{E}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ і SO_4^{2-} . Загальна формула галунів $\text{E}^+\text{E}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Відомо кілька десятків таких сполук. Галуни добре розчиняються у воді і кристалізуються з розчинів, утворюючи великі октаедричні кристали. Найчастіше застосовують алюмокалієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

5.4.3. Використання алюмінію та сполук Al

Алюміній другий (після заліза) метал за масштабом застосування в сучасній техніці. Застосовують як чистий Al, так і його сплави. Найбільш вживаємо дюралюміній (дюраль), що містить, крім алюмінію, $\approx 4\%$ Cu, $\approx 1,5\%$ Mg, $\approx 0,5\%$ Mn. Це основний матеріал літакобудування. Велика кількість Al йде на виготовлення дротів.

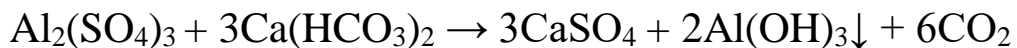
Алюміній використовують при отриманні інших металів (Ca, Sr, Ba та інш.) у процесі алюмотермії.

З алюміній оксиду виготовляють вогнетривку та хімічно стійку кераміку, прозору корундову кераміку. Вирощують монокристали Al_2O_3 з добавками, з них роблять лазери і підшипники для точних механізмів.

Сполуки Al входять до складу продуктів силікатної промисловості: цементу, порцеляни та кераміки.

Алюміній хлорид і літій алюмогідрид використовують як каталізатори в органічному синтезі. Галуни застосовують у шкіряній та текстильній промисловості.

Алюміній сульфат застосовують для очищення води.
Реакція



зазвичай є першим етапом водоочищення. Пластівці алюміній гідроксиду захоплюють в осад різні домішки.

5.5 Елементи підгрупи Галію та їх сполуки

5.5.1. Одержання галію, індію, талію та їх фізичні властивості

Галій, Індій і Талій являють собою рідкісні та розсіяні елементи. Вони зустрічаються як домішки до різних руд: Галій супроводжує Al і Zn, невеликі кількості In і Tl ізоморфно розподілені в сульфідних поліметалічних рудах.

Галій названий на честь батьківщини його першовідкривача – Франції (латинська назва Франції – Галлія). Назва Індій відбулося від «індиго» – синьої фарби, тому що в

спектрі Індія є дві яскраві сині лінії. Назва Талію від грецького «талос» – «зелена гілка», тому що в спектрі елемента присутня яскрава зелена лінія.

Одержання. Солі або оксиди Ga, In, Tl виділяють внаслідок складної переробки відходів виробництва Al та обробки поліметалевих руд. Електролізом підкислених водних розчинів солей або відновленням оксидів (C, H₂) отримують метали. Виділені метали очищають зонною плавкою або методами амальгамної металургії.

Фізичні властивості. Ga, In, Tl – білі, м'які метали. При дії кисню Ga набуває блакитно-сірого відтінку, In залишається сріблясто-білим. Обидва ці метали на повітрі цілком стійкі, на відміну від Tl, який у вологій атмосфері покривається шаром гідроксиду і швидко руйнується. In і Tl легко ріжуться ножом. Ga твердіше, він за твердістю близький до олову, але на відміну від нього при ударі розколюється на дрібніші шматки.

Унікальна серед металів кристалічна решітка Ga, що складається з атомних пар Ga₂, обумовлює незвичайні властивості металевого Ga – мінімальну температуру плавлення в ряді металів групи IIIA, меншу густину кристалів порівняно з рідиною, відповідно 5,9037 і 6,0947 г/см³. Аналогічну аномалію виявляє вода. Галій – речовина з великим температурним інтервалом існування рідкої фази, так як $t_{\text{пл.}} = 29,82$ °C, а $t_{\text{кип.}} = 2237$ °C.

5.5.2. Хімічні властивості галію, індію та талію

Конфігурація зовнішніх електронних оболонок атомів $(n-1)d^{10}ns^2p^1$. Таким чином, атоми цих елементів за будовою зовнішнього електронного шару подібні B і Al. Однак іони Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺ мають зовнішні оболонки з електронною конфігурацією d^{10} , тоді як Al³⁺ має конфігурацію благородного газу s^2p^6 . Отже, Ga³⁺, In³⁺ і Tl³⁺ не є аналогами Al³⁺. Тому в IIIA групі спостерігається стрибкоподібна зміна властивостей, що пов'язано з d - і f -стисненням. З цієї ж причини атомний радіус Ga трохи менше радіусу Al і енергії іонізації Ga трохи більше, ніж у Al. Отже, за хімічними властивостями сполуки Ga³⁺ близькі до сполук Al³⁺.

Сполуки Ga, In і особливо Tl токсичні.

З водою Ga, In і Tl не реагують.

При нагріванні Ga, In і Tl реагують з киснем з утворенням оксидів.

Реакції з галогенами. За кімнатної температури Ga, In і Tl реагують з F₂, Cl₂, Br₂, а за нагрівання з I₂. В результаті утворюються галогеніди EHal₃.

З водою Ga і In не реагують. Tl повільно взаємодіє з нею, при цьому утворюється TlOH та виділяється водень.

Оскільки електродні потенціали Ga, In і Tl негативні, ці метали розчиняються у кислотах із виділенням водню. Інтенсивність взаємодії зростає від Ga до Tl. Галій розчиняється повільно, індій – швидко, талій – енергійно з утворенням Tl⁺ на відміну від Ga та In, що дають Ga³⁺ та In³⁺.

Реакції з лугами. Галій та індій взаємодіють також із лугами з утворенням галатів та індатів та виділенням водню, причому Ga реагує швидко, In – повільно.

5.5.3. Хімічні властивості сполук Галію, Індію та Талію

Гідриди елементів отримують непрямим шляхом. Гідриди, що легко розкладаються: Ga₂H₆ (рідина) і тверді GaH₃ InH₃ (полімери, аналогічні AlH₃).

Оксиди елементів. Ga₂O₃ має амфотерні властивості (ізоструктурний корунду), In₂O₃ слабо амфотерний, Талій утворює суміш оксидів Tl₂O₃ і Tl₂O. В останньому випадку суміш, що утворюється за нагрівання оксидів містить тим більше Tl₂O₃, чим нижче температура.

Підвищення стійкості низьких ступенів окиснення в ряді Ga, In, Tl ілюструє наступна закономірність: Ga₂O₃ плавиться без розкладання ($t_{пл.} = 1795\text{ }^{\circ}\text{C}$), In₂O₃ розкладається за нагрівання вище 850 °C, Tl₂O₃ починає відщеплювати кисень вже за 90 °C, перетворюючись при цьому на Tl₂O



Оксиди можна отримати також прожарюванням солей оксигенмісних кислот (сульфатів, нітратів). Оксиди E₂O₃ розчиняються у кислотах з утворенням солей. Взаємодія з

лугами у вказаному ряду слабшає: Ga_2O_3 розчиняється в розчинах лугів добре, Tl_2O_3 практично не розчиняється.

При дії лугів на Ga_2O_3 та In_2O_3 виходять галати та індати. Безводні галати мають склад M^+GaO_2 , з розчинів можуть бути виділені $\text{M}^+[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ і $\text{M}_3^{2+}[\text{Ga}(\text{OH})_6]_2$. Гідроксоіндати $\text{M}_3^+[\text{In}(\text{OH})_6]$ утворюються тільки за великим надлишком лугу. При дії води галати та індати практично повністю гідролізуються.

Гідроксиди елементів одержують, діючи лугами на розчини солей E^{3+} . Гідроксиди Ga, In, Tl – нерозчинні у воді, слабкі основи. $\text{Ga}(\text{OH})_3$ та $\text{In}(\text{OH})_3$ амфотерні, основна та кислотна дисоціація майже однакові, у $\text{In}(\text{OH})_3$ переважають основні властивості.

Для зневоднення $\text{Ga}(\text{OH})_3$ потрібно нагрівання, $\text{Tl}(\text{OH})_3$ мимоволі втрачає воду за кімнатної температури



Гідроксид TlOH є лугом, за властивостями нагадує гідроксиди лужних металів. За нагрівання TlOH розкладається



і цим він відрізняється від гідроксидів елементів IA групи, які термічно стійкі.

Галогеніди елементів. GaHal_3 за властивостями ближче до галогенідів неметалів, InHal_3 і TlHal_3 – до солей.

Солі елементів. Відомо багато солей Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , більшість їх добре розчиняється у воді. Іони Ga^{3+} і In^{3+} безбарвні, Tl^{3+} мають світло-жовте забарвлення. Всі солі E^{3+} схильні до гідролізу.

Для Талію ступінь окиснення +1 представлена великою кількістю стабільних сполук. Вони не диспропорціонують, навпаки, сполуки Tl^{3+} зазвичай розкладаються при невеликому нагріванні, перетворюючись на сполуки Tl^+ .

За деякими властивостями сполуки Tl^+ нагадують сполуки лужних металів. TlOH – сильна основа, добре розчинна у воді (1,5 моль/л). Добре розчинні у воді TlCN , TlF , Tl_2CO_3 . На відміну від Tl^{3+} , для Tl^+ не характерне комплексоутворення.

Подібність сполук Tl^+ із сполуками Ag^+ у наступному: малорозчинні $TlCl$, $TlBr$, TlI , Tl_2S , Tl_2SO_4 . Представлені галогеніди Tl розкладаються під впливом світла. Незначна розчинність $TlCl$ і Tl_2SO_4 обумовлює пасивацію металу в холодних хлоридної та сульфатної кислотах.

5.5.4. Використання галію, індію, талію та сполук Ga , In , Tl

Металеві *галій та індій* використовуються у вакуумній техніці: галій – для рідкометалевих затворів (які замінюють ртутні), м'який та в'язкий індій – як ущільнюючі прокладки в апаратах, де створюється високий вакуум.

Завдяки високому температурному інтервалу існування рідкої фази галій застосовують для виготовлення високотемпературних термометрів. Ga здатний з багатьма металами утворювати сплави з низькою температурою плавлення, наприклад, сплав, що містить Ga , In , Sn та Zn плавиться за $3^\circ C$. Галій застосовують для виготовлення дзеркал, оскільки він дуже добре утримується на поверхні скла.

Різноманітне застосування мають *напівпровідникові матеріали* на основі $GaAs$, $GaSb$, $InAs$, $InSb$, Tl_2S_3 та інш. Для їх отримання потрібні метали дуже високої чистоти. Ці напівпровідники працюють у фотоелементах та фотоопорах, напівпровідникових лазерах, сонячних батареях.

Завдання для самоконтролю

1. До якого типу простих речовин відносяться бор, алюміній, галій, індій?
2. Чому без попередньої обробки поверхні алюміній не взаємодіє з водою?
3. Як змінюються металічні властивості простих речовин в ряду бор – алюміній – галій – індій – талій? Які ступені окиснення для них найбільш стійкі?
4. До якого типу гідроксидів відносяться гідроксиди Алюмінію (III), Галію(III), Індію(III), Талію(III) і Талію(I)?

5. Охарактеризуйте кислотно-основні властивості $E(OH)_3$ в ряду елементів IIIA групи.

6. В якому середовищі стійкий комплекс $[Al(H_2O)_6]^{3+}$?

7. Чому властивості Бору відрізняються від властивостей інших елементів IIIA групи?

8. Які способи переведення алюміній оксиду в розчинний стан існують?

9. Які продукти реакції утворюються під час гідролізу алюміній сульфату?

10. Чому $Al_2(CO_3)_2$ не можна виділити за обмінною реакцією з водного розчину?

11. Напишіть реакції гідролізу алюміній нітриду і фосфіду.

12. Закінчіть реакцію



13. Які продукти взаємодії борної кислоти у водному середовищі: а) з надлишком NaOH; б) з нестачею NaOH? Напишіть рівняння реакцій.

14. Які реакції підтверджують амфотерні властивості алюмінію?

15. Закінчіть реакцію



16. Опишіть схему промислового отримання алюмінію. Наведіть рівняння реакцій.

17. Якими способами одержують бор в промисловості і в лабораторії?

Розділ 6

ЕЛЕМЕНТИ IVA ГРУПИ

6.1 Загальна характеристика елементів IVA групи

IVA групу періодичної системи утворюють Карбон С, Силіцій Si, Германій Ge, Станум Sn і Плюмбум Pb.

Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів ns^2np^2 . При переході від Карбону до Плюмбуму радіус атома збільшується (табл. 6.1), металеві властивості посилюються. Подібність між Силіцієм і Германієм виражена сильніше, ніж між Карбоном і Силіцієм. Наприклад, перший потенціал іонізації атома Карбону (11,26 еВ) набагато вищий, ніж E_1 Силіція (8,149 еВ) та Германія (7,88 еВ). Ge має проміжні властивості між металами і неметалами, а елементи С і Si відносять до неметалів тому у подальшому наведено порівняння їх властивостей.

Для С і Si відомі сполуки, в яких однакові атоми утворюють ланцюги (гідриди, галогеніди). Міцність ланцюгів та енергія зв'язку між атомами С та іншими елементами набагато вища, ніж для зв'язків Si–E (табл. 6.2), а ступінь іонності менший. Наприклад, підвищення ступеня іонності у SiH_4 проти CH_4 робить його хімічно активнішим.

Електронегативність Карбону більша, ніж Силіцію. Для обох елементів характерний ступінь окиснення +4.

Координаційне число, характерне для атому Карбону і Силіцію, дорівнює чотирьом, у деяких сполуках Si воно дорівнює шести (H_2SiF_6). Підвищення координаційного числа можна пояснити збільшенням радіусу атома та появою у Si вакантних d -орбіталей.

Таблиця 6.1

Основні характеристики елементів IVA групи

Характеристика	Елемент				
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Радіус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175
Перший потенціал іонізації, еВ	11,26	8,149	7,88	7,3	7,4
Електронегативність	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Густина, г/см ³	Алмаз 3,52 Графіт 2,26	2,33	5,32	Біле 7,29 Сіре 5,85	11,34
Температура плавлення, °С	3750	1420	936	231,9	327,4
Розповсюдження в земній корі, %	0,0023	29	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Природні сполуки	Кальцит CaCO ₃ (крейда, мармур, вапняк), доломіт CaCO ₃ ·MgCO ₃	Кремнезем SiO ₂ , силікати, алюмосилікати (польові шпати, слюди, каолін)	Розсіяний елемент, як домішка GeS ₂ присутній у сульфідах Zn, Cu, Ag	Каситерит (олов'яний камінь) SnO ₂	Галеніт (свинцевий блиск) PbS

Енергія зв'язків атомів Карбону і Силіцію

Зв'язок	Енергія зв'язку, кДж/моль
C–H	412,9
Si–H	294,2
C–O	351,1
Si–O	368,6
C–Cl	326,8
Si–Cl	358,2

6.2 Карбон

Походження назв елементу та його алотропних модифікацій: Карбон від латинського «карбо» – вугілля; алмаз і графіт відповідно від грецьких слів «адамас» – незламний і «графо» – пишу.

Сполуки Карбону вивчаються в курсі органічної хімії. Лише деякі з них вважають неорганічними речовинами. У більшості неорганічних сполук Карбон має ступінь окиснення +4, в оксиді CO +2. Найважливіші неорганічні сполуки Карбону: карбон(II) оксид CO, карбоніли металів, карбон(IV) оксид CO₂, солі карбонатної кислоти H₂CO₃, ціанідна (синільна) кислота HCN та її солі, солі HNCS – роданіди, сірковуглець CS₂, фосген COCl₂, чотиреххлористий вуглець CCl₄, карбіди металів та деякі ін.

6.2.1. Алотропні модифікації Карбону та їх одержання

Атом Карбона у валентному стані має чотири неспарені електрони і в зовнішньому електронному шарі $2s^1 2p^3$, відсутні як вільні електронні комірки, так й неподілені пари (такі особливості ще характерні для Гідрогену). Така електронна будова атома і розташування Карбона посередині шкали електронегативностей обумовлюють різноманіття органічних сполук. Проміжне значення електронегативності призводить до утворення ковалентних зв'язків з усіма реакційноздатними елементами. Неможливість донорно-акцепторної взаємодії зумовлює приблизно однакову міцність зв'язків.

Чотирьохвалентність Карбону представляє широкі можливості для розгалуження ланцюгів вуглецевих атомів та утворення циклічних структур.

Координаційне число атома С може дорівнювати 4 (sp^3 -гібридизація, тетраедрична будова молекули, наприклад CCl_4); 3 (sp^2 -гібридизація і π -зв'язок, плоска трикутна форма молекули, наприклад $COCl_2$) і 2 (sp -гібридизація і два π -зв'язки, лінійна структура, наприклад CO_2).

У багатьох випадках π -зв'язки у карбонвмісних молекулах об'єднуються у великі загальні електронні системи, створюючи подібність внутрішньомолекулярних провідників. При цьому окремі фрагменти молекул впливають одна на одну. Інша можливість взаємовпливу полягає в гнучкості високомолекулярних ланцюгів, коли зближуються віддалені ділянки ланцюга. Характерною рисою Карбона є його здатність давати кратні зв'язки (подвійні та потрійні).

Чистий вуглець був отриманий у 1791 р. Ч. Тенантом у реакції між парами фосфору та кальцій карбонатом.

Алотронні модифікації Карбону.

Графіт – найпоширеніша форма Карбону. Його кристалічна решітка складається з плоских шарів атомів, які знаходяться на відстані 334 пм і слабо пов'язані між собою (рис. 6.1). Тому графіт легко поділяється на лусочки (використовується як тверде мастило). Відстань С–С становить 141 пм.

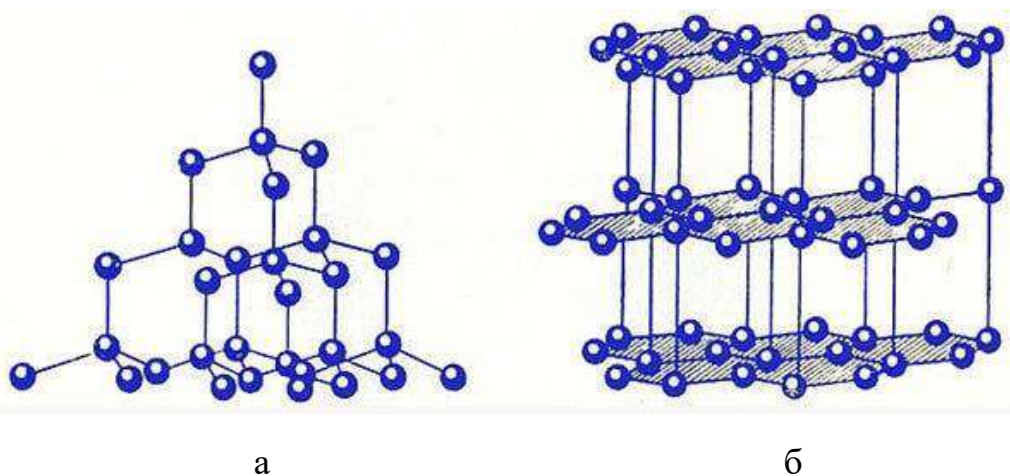


Рис. 6.1. Кристалічна решітка а – алмазу; б – графіту

Графіт має густину $2,26 \text{ г/см}^3$, високу електро- та теплопровідність, у цьому він схожий на метали. Це найбільш тугоплавка з простих речовин $t_{\text{пл.}} = 3800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Штучний графіт отримують нагріванням в електропечі при $2200\text{--}2800 \text{ }^\circ\text{C}$ вугілля чи нафтового коксу. Різні форми графіту одержують піролізом (сильне нагрівання без доступу повітря) ряду органічних сполук. Подібні вуглеграфітові матеріали характеризуються спотвореннями кристалічної решітки графіту, наприклад, склографіт.

Завдяки тому, що шари атомів у графіті знаходяться далеко один від одного, у його кристалічну решітку можуть впроваджуватись різні атоми або молекули: В, F, Na, K, H_2SO_4 , FeCl_3 , FeS_2 та ін. При цьому решітка графіту деформується. Так утворюються сполуки включення. Їх склад непостійний, вміст частинок, що впровадилися, не може перевищувати певної межі. Таким граничним співвідношенням відповідають сполуки C_8K , C_{64}Na , C_9AlCl_3 та ін.

Різновиди графіту: сажа та деревне вугілля, які складаються з найдрібніших частинок графіту. З деревного вугілля обробкою його перегрітою парою отримують активоване вугілля, що має високу адсорбційну здатність.

Піролізом певних сортів кам'яного вугілля (коксівне вугілля) отримують *кокс*, що є сумішшю графіту і золи.

Алмаз – інша алотропна модифікація Карбону. Його густина ($3,52 \text{ г/см}^3$) вища, ніж у графіту. У кристалічній решітці алмазу кожен атом утворює 4 ковалентні зв'язки зі своїми сусідами (sp^3 -гібридизація) (рис. 6.1). Довжина зв'язку С–С дорівнює 154 пм. Алмаз – найдорожчий з дорогоцінного каміння. Масу алмазів виражають у каратах, 1 карат відповідає 0,2 г.

Діаграма стану Карбону представлена на рис. 6.2. Лінія *ab*, що відповідає перетворенню графіту на алмаз, лежить в області високих тисків і йде вгору за підвищення температури. Для отримання алмазу потрібен високий тиск. Причому чим вища температура, тим вищий тиск. Однак за низької температури процес перетворення графіту в алмаз йде з мізерно малою швидкістю Синтез алмазу ведуть за $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ і $\approx 6 \text{ ГПа}$ в присутності каталізаторів (Ta, Ni, FeS та ін.).

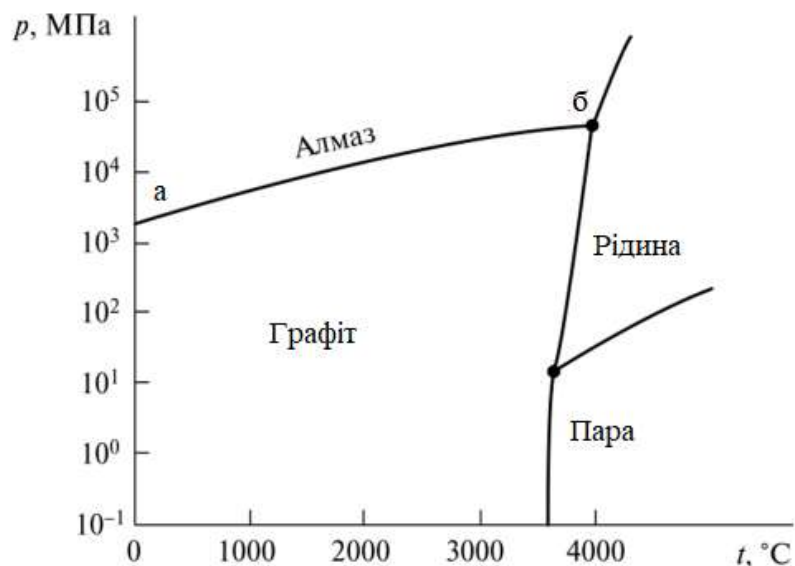


Рис. 6.2. Діаграма стану Карбону

Карбіни. Шляхом каталітичного окиснення ацетилену вдалося отримати нову модифікацію Карбону, що складається з ацетиленових фрагментів (поліін), її назвали α -карбіном (рис. 6.3а). Пізніше вона була виявлена у природі. Це ланцюги (*sp*-гібридизація), між якими здійснюється слабка взаємодія. Властивості α -карбіна: чорний дрібнокристалічний порошок, що має напівпровідникові властивості. Під впливом світла його електропровідність сильно збільшується. α -Карбін – найбільш стабільна форма Карбону.

Отримано також інший лінійний полімер Карбону (полікумулен або β -карбін) (рис. 6.3б)

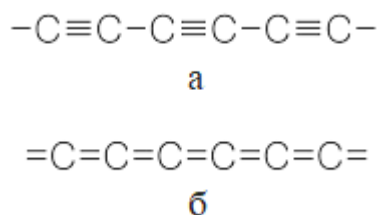
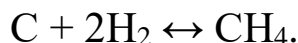


Рис. 6.3. Дві форми лінійного карбіну: а – поліїнова (α -карбін); б – полікумуленова (β -карбін)

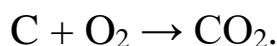
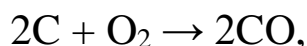
6.2.2. Хімічні властивості вуглецю

Взаємодія із воднем. Найпростіший вуглеводень метан утворюється у реакції вуглецю з воднем



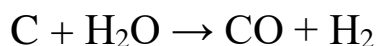
За низьких температур реакція йде повільно, а за високих її рівновага зміщена вліво.

Взаємодія з киснем призводить до утворення двох карбон оксидів. Карбон(II) оксид утворюється при горінні вугілля за нестачі кисню або за дуже високих температур, коли CO_2 нестійкі. У промисловості CO отримують пропускаючи повітря через шар розпеченого вугілля, при цьому відбуваються реакції



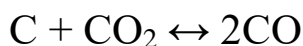
В результаті одержують суміш з азотом повітря – *генераторний газ*.

Якщо пропускати через нагріте вугілля водяну пару, то утворюється суміш CO з H_2 – *водяний газ*



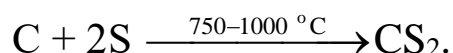
Ця реакція ендотермічна, тому вугілля охолоджується. Для підтримки його в розжареному стані необхідно чергувати процеси отримання водяного та генераторного газів.

Рівновагу



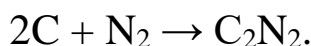
за високих температур (>1000 °C) зміщено вправо, за низьких – вліво. Якщо газ, що містить CO , йде через нагрітий трубопровід, то може відбутися його «заграфічення».

При нагріванні *вуглець реагує із сіркою*

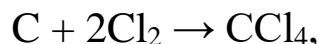


Швидким охолодженням газової фази (загартування рівноваги) отримують сірковуглець CS_2 .

Реакція з азотом пербігає за дуже високих температур (в електричній дузі) з одержанням диціану



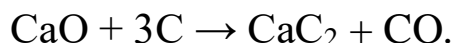
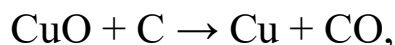
Реакції з галогенами. Вуглець утворює багато сполук із галогенами, найпростіші мають формулу CNa_4 . Тільки CF_4 виходить при безпосередній взаємодії вуглецю та фтору, з хлором реакція йде в електричній дузі



з іншими галогенами вуглець не реагує.

Карбіди металів мають велике практичне значення. Ці сполуки утворені Карбоном з елементами, що мають меншу, ніж він, електронегативність. Процес одержання карбідів металів іде за високотемпературного нагрівання відповідних простих речовин або їх оксидів з вуглецем.

Реакції карботермії. Відновлювальні властивості мають всі види Карбону. При нагріванні вуглець відновлює оксиди металів або до утворення самого металу (Cd, Zn, Pb, Cu) або його карбіду (CaC_2 , Mo_2C , WC)



6.2.3. Хімічні властивості сполук Карбону

Метан CH_4 в лабораторних умовах отримують нагріванням безводного натрій ацетату з лугом



Основним промисловим джерелом метану є природний газ, вміст метану в якому досягає 94 %. Метан – горючий газ, без кольору і запаху, $t_{\text{кип.}} = -161^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл.}} = -184^\circ\text{C}$, малорозчинний у воді і не реагує з нею за кімнатної температури.

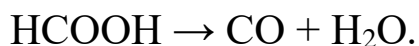
У технології неорганічних речовин велике значення має конверсія метану, що лежить в основі процесу промислового одержання водню. За температур не вище 0°C CH_4 утворює клатрат (гідрат з льодом) складу $[(\text{CH}_4)_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{46}]$. Можливість

утворення даної сполуки слід враховувати під час експлуатації газопроводів. Якщо газ містить вологу, то за низьких температур відбувається закупорка газопроводу гідратом.

Карбон оксиди.

Карбон(II) оксид («чадний газ») – безбарвний, малорозчинний у воді газ, без запаху, дуже отруйний. Гемоглобін крові, пов'язаний із СО, втрачає здатність з'єднуватися з О₂ і бути його переносником. Гранично допустима концентрація СО в повітрі 0,02 мг/л. СО горить, утворюючи СО₂.

У лабораторних умовах СО отримують, діючи на мурашину (форміатну) кислоту водовіднімними речовинами (Н₂SO₄ або Р₂О₅)

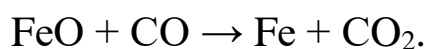
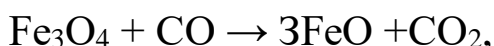
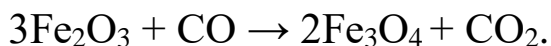


Однак не можна вважати СО ангідридом НСООН. Хімічний зв'язок у цих сполуках різний – у СО Карбон тривалентний, у НСООН – чотиривалентний. Розчинність СО у воді та розчинах лугів незначна та хімічна взаємодія з водою не відбувається. Таким чином, СО – несолетворний оксид.

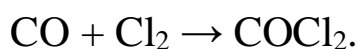
СО можна одержати за низьких температур в умовах наявності каталізатора – гопкаліту – суміші оксидів Сu, Со, Аg і Мп. Гопкаліт застосовується для виготовлення протигазів при захисті від токсичної дії СО.

У промисловості СО одержують, пропускаючи повітря над розпеченим вугіллям, так як СО утворюється в умовах нестачі кисню за високих температур.

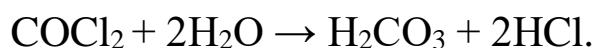
СО – сильний відновник. Однак через міцний зв'язок у його молекулі окисно-відновні реакції протікають з помітною швидкістю тільки за високих температур. Відновлення оксидів за допомогою СО має велике значення у металургійних процесах



Реакції приєднання CO обумовлені ненасиченістю Карбону в даній сполуці. CO реагує з хлором з утворенням карбон оксохлориду (фосгену) за підвищеної температури



Реакцію прискорює світло та наявність каталізаторів. Фосген – бурий газ, дуже отруйний. Повільно гідролізується

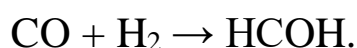


Таким чином, фосген – хлорангідрид карбонатної кислоти.

При нагріванні CO реагує з сіркою з утворенням карбон сульфоксиду – безбарвного газу



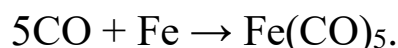
Нагрівання під тиском суміші CO з воднем дає можливість отримати метанол



Підвищення тиску зсуває рівновагу праворуч. Синтез метанолу із CO та H₂ – одне з найважливіших хімічних виробництв.

На відміну від інших сполук Карбону в молекулі CO є неподілена електронна пара у атома C. Тому відомі комплекси, в яких CO є лігандом, донором електронів. Хлориди OsCl₂ і PtCl₂ легко приєднують CO, утворюючи OsCl₂·CO і PtCl₂·CO. Для поглинання CO використовують концентрований розчин, що містить CuCl і HCl, в якому після поглинання газу утворюється CuCl·CO.

Особливо численні продукти приєднання CO до атомів металів – *карбоніли*

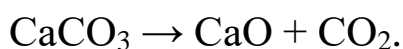


Відомо більше 1000 карбонілів. Всі карбоніли сильно отруйні.

Карбон(IV) оксид на відміну від раніше розглянутих оксидів елементів другого періоду Li₂O, BeO, B₂O₃, а також SiO₂, є газом. Така відмінність пояснюється ковалентним характером зв'язків у молекулі CO₂ та неможливістю донорно-акцепторної

взаємодії між ними. CO₂ важче за повітря. 10 %-ий вміст CO₂ у повітрі смертельний, викликає зупинку дихання.

У промисловості CO₂ одержують випалом вапняку



У лабораторії – в апараті Кіппа за реакцією



Карбон (IV) оксид розчинний у воді (0,9 об. ч. CO₂ на 1 об. ч. H₂O при 20 °C), у розчині відбувається реакція



Рівновагу зміщено вліво, тому більша частина розчиненого CO₂ міститься у вигляді CO₂, а не H₂CO₃.

Карбонатна (вугільна) кислота H₂CO₃ – слабка, $K_1 = 4,2 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$. Молекули H₂CO₃ існують лише у розчині. Іон CO₃²⁻ має плоску трикутну будову (sp²-гібридизація та делокалізований π-зв'язок).

Солі карбонатної кислоти – карбонати і гідрокарбонати. Карбонати зазвичай мало розчиняються у воді. Добре розчиняються у воді карбонати Na, K, Rb, Cs та амоній карбонат. За нагрівання карбонати розкладаються, утворюючи оксид металу та CO₂. Чим сильніше виражені металеві властивості елемента, тим стійкіший його карбонат. Так Na₂CO₃ плавиться без розкладання, CaCO₃ розкладається за 825 °C, а Ag₂CO₃ за 100 °C.

Для лужних металів відомі кислі карбонати (гідрокарбонати – MeHCO₃). При слабкому нагріванні вони легко розкладаються



Стабільність гідрокарбонатів зростає при переході від NaHCO₃ до CsHCO₃.

Осади нерозчинних карбонатів одержують за обмінними реакціями відповідних солей з розчинними карбонатами. При цьому катіони, що гідролізуються (Be²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ та ін.), утворюють основні карбонати, а катіони, що сильно

гідролізуються (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{4+} , Zr^{4+} та інш.), дають осаді гідроксидів.

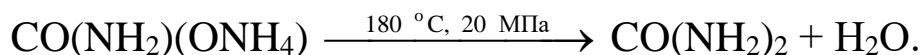
Карбамати. При взаємодії CO_2 з аміаком утворюється амоній карбамат



Це сіль карбамінової (амідокарбонатної) кислоти, яку можна розглядати як нітрогеновмісний аналог карбонатної кислоти, в якому одна група OH замінена на NH_2

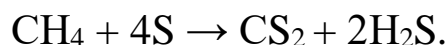


За нагрівання до $180\text{ }^\circ\text{C}$ під тиском (20 МПа) амоній карбамат переходить у карбамід (сечовину)

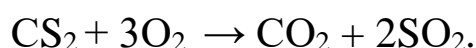


Відомий також повний нітрогеновмісний аналог H_2CO_3 – гуанідин $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$. Зазначені нітрогеновмісні сполуки з однаковим правом можуть бути віднесені як до органічних, так і до неорганічних сполук.

Сірковуглець можна отримати як у прямому синтезі з вуглецем і сіркою, так і при взаємодії метану з парами сірки за $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ з силікагелем як каталізатором

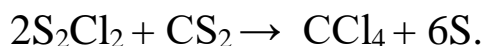
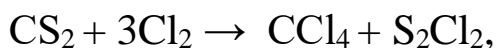


Сірководень, що утворюється при цьому, утилізують, окислюючи до елементної сірки. CS_2 – рідина ($t_{\text{кип.}} = 46\text{ }^\circ\text{C}$) зі слабким приємним запахом, який при контакті з повітрям швидко набуває огидного запаху продуктів його окиснення

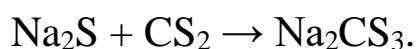


CS₂ добре розчиняє речовини з молекулярними кристалічними решітками, легко запалюється (температура спалаху нижче 100 °С), сильно отруйний, робота з ним вимагає великої обережності.

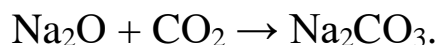
CS₂ використовують для отримання CCl₄



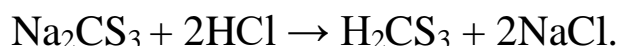
З сульфідами металів CS₂ утворює солі тіокарбонатної кислоти – *тіокарбонати*



Ця реакція аналогічна процесу



Тіокарбонати – жовті кристалічні речовини. При дії на них кислот виділяється вільна тіокарбонатна кислота

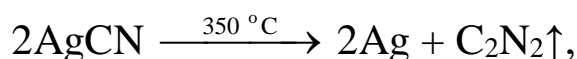


Вона більш стабільна, ніж карбонатна кислота і за низької температури виділяється з розчину у вигляді жовтої маслянистої рідини, що легко розкладається на H₂S і CS₂.

Карбон галогеніди. Практичне застосування мають CF₄ і CCl₄, інші карбон галогеніди CNaI₄ використовують рідко. Карбон тетрафторид – газ, дуже інертна речовина, його, як і CF₂Cl₂, використовують як фреони – робочі речовини холодильних машин. Фреони мають велику теплоту випаровування за низької температури кипіння.

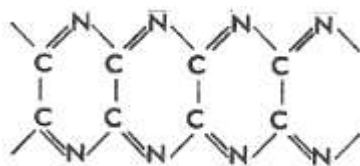
Карбон тетрахлорид CCl₄ – негорюча рідина. Як і інші CNaI₄ за кімнатної температури не взаємодіє з водою.

Диціан C₂N₂ отримують за реакціями



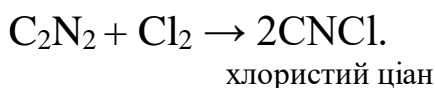
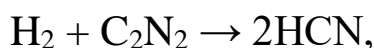
Диціан – газ, отруйний, легко запалюється, його суміш із киснем при горінні дає температуру близько 4500 °С.

Молекула диціана має лінійну будову $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$. За нагрівання до $500\text{ }^\circ\text{C}$ диціан полімеризується, утворюючи темно-коричневу нерозчинну масу – параціан, що має будову



За нагрівання до $860\text{ }^\circ\text{C}$ без доступу повітря параціан знову перетворюється на диціан.

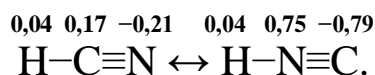
Диціан дуже реакційноздатний. Багато реакцій диціана за стехіометричними співвідношеннями і складами речовин, що утворюються, аналогічні реакціям галогенів



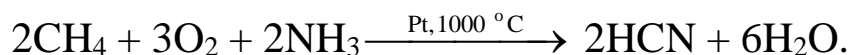
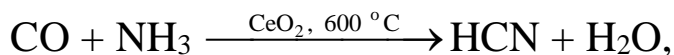
Гідроген ціанід (ціанідна або синільна кислота) HCN – летюча рідина із запахом мигдалю. Це одна з найсильніших отрут. У водяному розчині є слабкою кислотою. Молекула дуже полярна ($\mu = 0,96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

Рідкий безводний HCN – іонізуючий розчинник, розчинені в ньому електроліти добре дисоціюють на іони.

Синільна кислота складається з молекул двох видів, що знаходяться в таутомерній рівновазі, яка за кімнатної температури зміщена вліво. Велика стабільність першої структури обумовлена меншими значеннями ефективних зарядів атомів

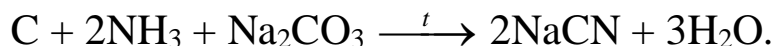
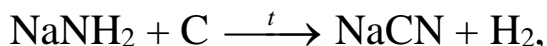


У промисловості HCN отримують за каталітичними реакціями



Солі HCN – ціаніди, схильні до сильного гідролізу. Іон CN⁻ входить як ліганд у велику кількість комплексів *d*-елементів. Комплексні ціаніди у розчинах стабільні.

Натрій ціанід отримують за реакціями

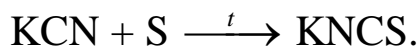


Відомі таутомерні *ціанова та ізоціанова кислоти*

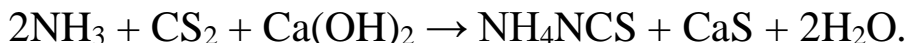


Рівновагу при кімнатній температурі зміщено вправо. Ізомером цих кислот є *гримуча кислота* H-C≡N→O. Її ртутна сіль – гримуча ртуть використовується як детонатор.

Роданіди. При дії сірки на ціаніди лужних металів утворюються роданіди – солі тіоціанової (роданідної) кислоти HNCS

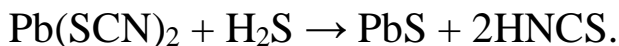


Амоній роданід синтезують, нагріваючи в автоклаві водний розчин аміаку з сірковуглецем у присутності луку



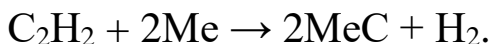
У кристалічних роданідах NaNCS, Ba(NCS)₂·2H₂O та інших іон металу знаходиться біля атома Нітрогену, в AgSCN, Hg(SCN)₂ та ін. – близько атома Сульфура.

Безводний гідроген роданід одержують за нагрівання п्लомбум(II) роданіду (або Hg(II)) у струмі H₂S



HNCS – безбарвна масляниста легко летюча рідина з різким запахом, що легко розкладається. Добре розчиняється у воді, у водному розчині HNCS – сильна кислота (*K* = 0,14), тому роданіди лужних металів не піддаються гідролізу.

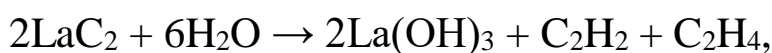
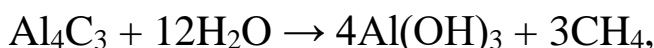
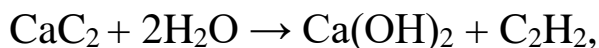
Карбіди можуть бути отримані при взаємодії металів з вуглеводнями



Часто один елемент дає кілька карбідів.

Карбіди ділять на три групи: солеподібні, карбіди впровадження та ковалентні карбіди.

Солеподібні карбіди – це сполуки активних та деяких інших металів (Be_2C , Mg_2C_3 , CaC_2 , Al_4C_3 , Mn_3C). У цих сполуках зв'язок проміжний між іонним та ковалентним. При їх взаємодії з водою виходять гідроксиди та відповідні вуглеводні (іноді у суміші з H_2)



У карбідах впровадження (металопоподібні карбіди) атоми С займають октаедричні порожнечі в щільноупакованих структурах металів (Ni, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo). Такі сполуки відрізняються великою твердістю та високими температурами плавлення. Це найбільш тугоплавкі із відомих речовин. Вони мають велику хімічну стійкість, не реагують з водою і кислотами, навіть з царською горілкою, розчиняються тільки в суміші HF з HNO_3 . Карбіди *d*-елементів часто мають змінний склад. Так, склад карбідів Титану та Ванадія виражають формули $\text{TiC}_{0,6-1,0}$ і $\text{VC}_{0,56-1,0}$.

Ковалентними карбідами є SiC і B_4C . Хімічний зв'язок у них наближається до чисто ковалентного, оскільки В і Si, будучи сусідами Карбону в періодичній системі елементів, близькі до нього за розміром атомів та електронегативності.

6.2.4. Використання алотропних модифікацій та сполук Карбону

Карбон. Кам'яне вугілля, нафту, природний газ використовують як паливо. На продуктах їхньої переробки базується технологія органічних та неорганічних речовин. Металургійна промисловість споживає кокс. Карбон входить до складу багатьох металевих сплавів, наприклад сталі.

Велике застосування мають *вуглеграфітові матеріали*. Графітові електроди застосовують у електрометалургії та електрохімічних виробництвах. Графіт використовують для виготовлення плавильних тиглів, в металургії, облицювання ванн для отримання алюмінію, в ядерних реакторах (уповільнювач нейтронів), в електротехніці. Графітове волокно, з'єднане полімером, утворює композиційний матеріал малої щільності ($\rho \approx 2 \text{ г/см}^3$), але міцності, що значно перевершує сталь. З цих матеріалів роблять деталі літаків та ракет.

Активоване вугілля використовують як адсорбент. Сажа служить наповнювачем у гумових виробках. Алмази необхідні при бурінні гірських порід та обробці твердих матеріалів. Для виготовлення алмазного інструменту зазвичай застосовують штучні алмази.

Карбоніли при термічному розкладанні дають порошкоподібні метали високої чистоти. Карбоніли широко використовують у різних синтезах.

Твердий *карбон(IV) оксид* CO_2 («сухий лід») застосовують для охолодження харчових продуктів. Зручність цього охолоджувача в тому, що він випаровується не плавлячись і не отруйний. CO_2 застосовують для гасіння вогню, оскільки цей оксид перешкоджає горінню. Полум'я гасне, коли в повітрі міститься 3 % CO_2 .

Сечовина є найкращим азотним добривом, вона містить багато Нітрогену (45,5 %), добре засвоюється рослинами, не викликає закислення ґрунту.

Карбон сульфід і карбон тетрахлорид – розчинники багатьох речовин, їх також використовують для одержання ряду органічних сполук. CS_2 витрачається у виробництві віскози.

Ціаніди застосовують для отримання золота з руд, в електролітах для гальванічних покриттів металами, у багатьох органічних синтезах.

Карбіди. Кальцій карбід CaC_2 використовують для одержання ацетилену. З силіцій карбіду (карборунд) SiC виготовляють нагрівальні елементи для високотемпературних електропечей. SiC застосовують також як абразив.

У металургійній промисловості та інших галузях використовують різні карборундові матеріали, які одержують із

порошку або ниткоподібних кристалів SiC. З карбідів NbC, TaC, HfC та інших методом спікання порошку під тиском виготовляють високовогнетривкі вироби. Карбіди WC і MoC є твердою складовою металорізального інструменту.

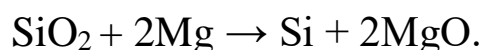
6.3 Силіцій

Назва «Силіцій» від лат. «silex» – кремій.

Для Силіція характерна ступінь окиснення +4. Вміст Силіцію у земній корі становить 27,6 %. Це другий за поширеністю (після Оксигену) елемент. У вільному стані не зустрічається. Входить до складу багатьох силікатних і алюмосилікатних мінералів. Широко поширений кварц SiO₂, який буває у вигляді піску. Своєрідною природною формою є кизельгур, що утворився із залишків панцирів мікроскопічних організмів – діатомових водоростей. Солі силікатних кислот зазвичай не використовуються як індивідуальні речовини, а входять до складу різних силікатних матеріалів – скла, кераміки, порцеляни, цементу, цегли, ситалів та інших.

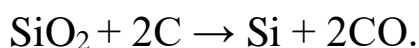
6.3.1. Одержання та фізичні властивості кремнію

Одержання. У лабораторії кремній одержують відновленням SiO₂ магнієм



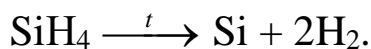
При цьому виходить аморфний кремій, що має вигляд бурого порошку. Взаємодія сильно екзотермічна і супроводжується розжарюванням реакційної маси, оксид MgO видаляють розчиненням в HCl.

У промисловості SiO₂ відновлюють вуглецем в електричній печі



Часто відновлюють залізну руду, що є сумішшю оксидів заліза з SiO₂. При цьому отримують сплав Si з залізом – феросиліцій. Феросиліцій утворюється легше, ніж чистий кремій і в багатьох процесах його повністю замінює.

Кремній високої чистоти (напівпровідниковий) готують відновленням воднем сполук SiCl_4 або SiHCl_3 , а також розкладанням силану



Остаточне очищення напівпровідникового кремнію відбувається при витягуванні монокристалів Si з його розплаву.

Фізичні властивості. Звичайною формою кремнію є «алмазоподібна» модифікація – темно-сіра або майже чорна тверда речовина з металевим блиском, типовий напівпровідник. Інша модифікація – аморфний кремнезем є кристалічною формою у високодисперсному стані. При високих тисках одержують третю металоподібну модифікацію кремнію.

Кремній тугоплавко ($t_{\text{пл.}} = 1423 \text{ }^\circ\text{C}$), має велику твердість, хімічно стійкий.

6.3.2. Хімічні властивості кремнію

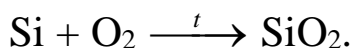
Координаційне число Силіція у сполуках зазвичай дорівнює 4 (sp^3 -гібридизація), але на відміну від Карбону, може бути і 6 (sp^3d^2 -гібридизація). Наявність вільних d -орбіталей в атомі Si уможливорює донорно-акцепторну взаємодію з атомами інших елементів.

Силіцій багато в чому схожий на Бор (діагональна схожість у періодичній системі). Обидва елементи у вигляді простих речовин – неметали, мають високі температури плавлення, утворюють кислотні оксиди, ковалентні гідриди, полімерні оксоаніони.

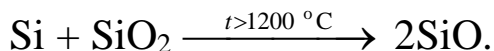
Кремній хімічно стійкий. Однак хімічна активність аморфного кремнію вище, ніж кристалічного.

Si не реагує з воднем.

Взаємодія з киснем. Зі зростанням температури хімічна активність Si підвищується. При сильному нагріванні Si енергійно взаємодіє із киснем, утворюючи силіцій(IV) оксид (діоксид Si) SiO_2

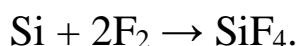


Силіцій(II) оксид (монооксид Si) SiO, що утворюється за високих температур, за кімнатної температури нестійкий. Він може бути отриманий у метастабільному стані «загартуванням» рівноваги



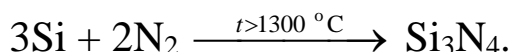
Це коричнева тверда речовина.

Взаємодія з галогенами. За кімнатної температури кремній реагує лише з F₂ та Cl₂



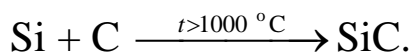
За підвищення температури утворює й інші галогеніди SiHal₄.

Реакції з азотом і бором. При взаємодії Si з N₂ утворюється силіцій нітрид Si₃N₄

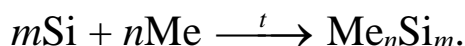


З бором Si утворює боріди різного складу SiB₃, SiB₆ і SiB₁₂.

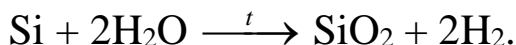
Одержання силіцій карбїду (карборунду) здійснюють за реакцією



Одержання силіцидів. За нагрівання кремнію з металами можуть утворюватися їх сполуки – силіциди

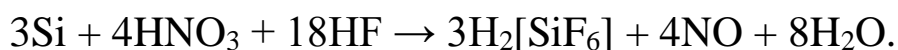


Взаємодія з водою можлива лише за підвищеної температури



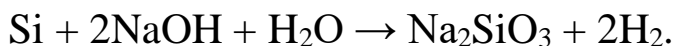
Аналогічно при сильному нагріванні Si витісняє із сполук деякі метали.

Взаємодія з кислотами. Кислоти на Si не діють за винятком суміші HF з HNO₃



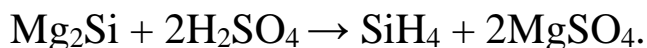
Цей процес відбувається завдяки утворенню міцного комплексного іону $[\text{SiF}_6]^{2-}$.

При реагуванні *Si* з лугами виділяється водень



6.3.3. Хімічні властивості сполук Силіцію

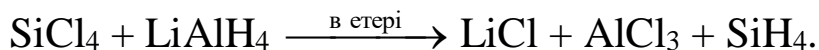
Силани. Кремній не реагує із воднем. Аналогічно бороводням силіцій гідриди (силани) отримують непрямими методами. При дії кислот на силіциди металів утворюється суміш $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, де $n=1-6$, в якій переважає моносилан (: 40 %)



Цей метод дає невеликий вихід силанів (: 25 %) внаслідок їх взаємодії з водою. З високим виходом йде аналогічна реакція в рідкому середовищі аміаку



Моносилан отримують також дією літій алюмогідриду на силіцій хлорид



Силани – легколеткі отруйні речовини. На повітрі вони спалахують. Так як зв'язки Si–Si ($E = 226$ кДж) та Si–H ($E = 323$ кДж) менш міцні, ніж зв'язки C–C ($E = 356$ кДж) та C–H ($E = 416$ кДж), то силани менш численні, ніж вуглеводні. Вони дуже реакційноздатні і є сильними відновниками. На відміну від вуглеводнів вони реагують з водою за кімнатної температури



Взаємодія відбувається швидше в лужному середовищі



З галогенами силани реагують бурхливо (з вибухом), утворюючи SiHal_4 .

Силіцій оксид SiO_2 існує у вигляді кількох модифікацій. Їх взаємні перетворення при 101 кПа відбуваються за схемою



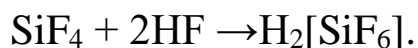
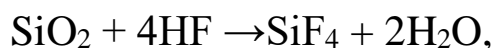
Звичайною формою SiO_2 є α -кварц. За високим тиском отримано низку інших модифікацій.

Кристалічна решітка SiO_2 (і силікатів) складається з атомів Силіцію, оточених 4 атомами Оксигену – силіційоксигенових тетраедрів. Вони можуть з'єднуватись один з одним загальними вершинами, але не ребром. Це зумовлює існування безлічі структур силікатів.

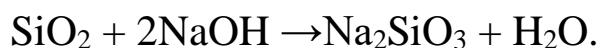
При охолодженні розплаву SiO_2 утворюється склоподібна форма – плавлений кварц або кварцове скло. Особливе чисте кварцове скло (вміст домішок близько 10^{-6} %) отримують високотемпературним окисненням SiCl_4 або його взаємодією з H_2O в газовій фазі і наступним сплавленням частинок SiO_2 , що утворилися.

SiO_2 практично нерозчинний у воді за кімнатної температури. У воді, нагрітій під тиском вище $100\text{ }^\circ\text{C}$, кварц помітно розчиняється. Цим користуються для вирощування великих (30 см і більше) монокристалів штучного кварцу.

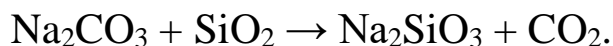
На кварц не діють жодні кислоти, крім фторидної



З лугами кварц за кімнатної температури реагує повільно, нагрівання прискорює процес



Будучи нелетким кислотним оксидом, SiO_2 при сильному нагріванні витісняє із солей оксиди з вищим тиском пари, наприклад



При сплавленні з оксидами металів утворюються солі різних силікатних кислот – силікати.

На рис. 15.4 зображено будову різних силікатних аніонів. Найпростішим є тетраедричний аніон ортосилікатної кислоти SiO_4^{4-} . Два з'єднані через оксигеновий місток тетраедра утворюють аніон дисилікатної кислоти $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$.

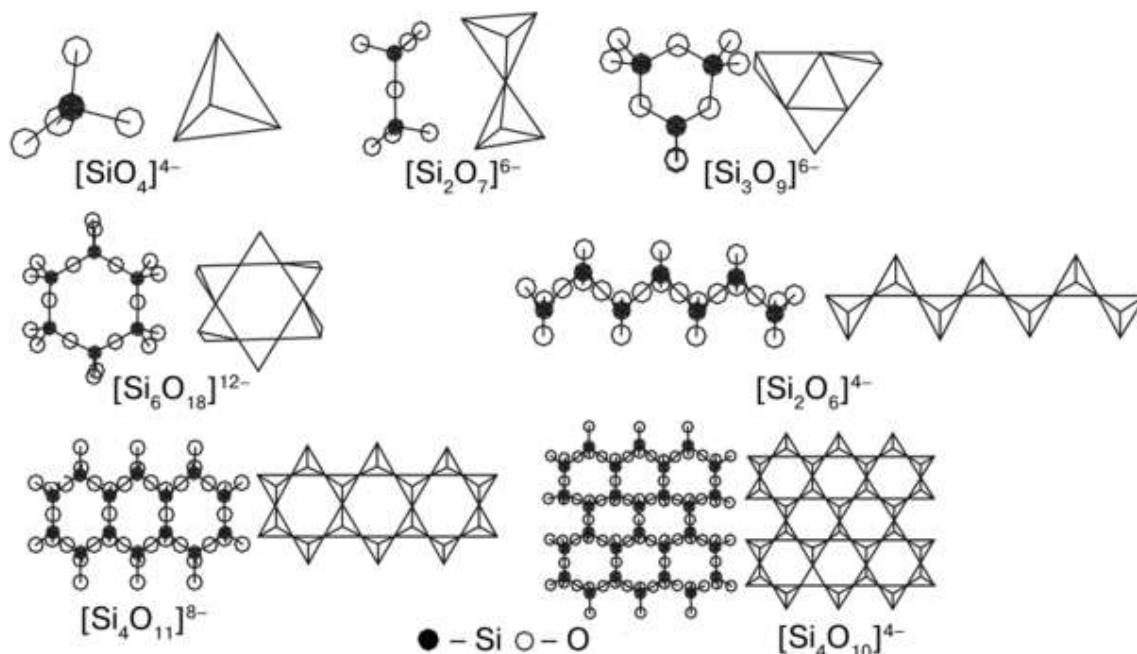
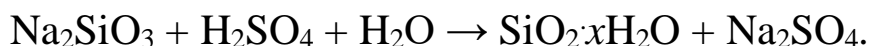


Рис. 6.4. Будова аніонів силікатних кислот

Відомі як циклічні, так і ланцюгові поліаніони. До перших належать іони $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ і $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. Загальна формула таких аніонів $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$. Відомі також поліаніони складу $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ у вигляді плоских сітчастих шарів.

У воді добре розчиняються лише силікати лужних металів. натрій силікат, одержуваний сплавленням соди з SiO_2 у вигляді склоподібної маси, називають розчинним склом, а його розчин – «рідким склом». Від співвідношення вмісту $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ – модуля розчинного скла, сильно залежать властивості даного продукту. При додаванні кислоти до розчину натрій силікату утворюється драглистий осад – гель силікатної кислоти невизначеного складу



Якщо цей осад відмити і висушити за підвищеної температури, виходить SiO_2 у вигляді прозорих крупинок, його називають силікагелем. Він має пористість, величезну питому

поверхню. *Силікагель* – один з адсорбентів і носіїв каталізаторів, що широко використовуються.

Силікатні кислоти:

H_2SiO_3 ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – метасилікатна,

H_4SiO_4 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – ортосилікатна,

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – диметасилікатна.

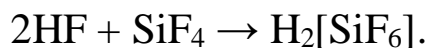
Силікатні кислоти слабші за карбонатну, вони випадають в осад при дії CO_2 на розчини силікатів. Солі силікатних кислот сильно гідролізуються. Це одна з причин руйнування силікатів у природі.

Силіцій галогеніди. SiF_4 – газ; SiCl_4 – рідина. Молекули SiHal_4 мають тетраедричну будову (sp^3 -гібридизація). На відміну від оксигенових сполук Силіцію, галогеніди не утворюють полімери.

Галогеніди швидко гідролізуються



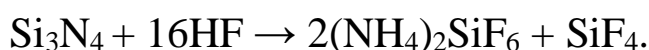
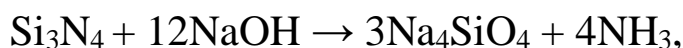
Для SiF_4 гідроліз супроводжується комплексоутворенням



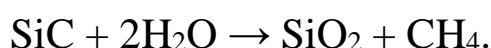
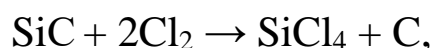
У вільному стані гексафторосилікатна кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ значною мірою розкладається на HF і SiF_4 , у водному розчині стійка. $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – сильна кислота. На відміну від HF вона не діє на кварц та скло. Відомо багато солей $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – фторосилікати. Аніон $[\text{SiF}_6]^{2-}$ має октаедричну будову (sp^3d^2 -гібридизація). Більшість фторосилікатів добре розчиняються у воді, малорозчинні фторосилікати Na, K, Rb, Cs та Ba.

Силіцій сульфід SiS_2 – тверда речовина, що утворюється за термічної реакції кремнію з сіркою. Його структура представляє ланцюги з тетраедрів $[\text{SiS}_4]$, пов'язаних ребрами. SiS_2 гідролізується за кімнатної температури.

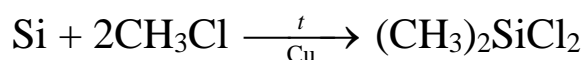
Силіцій нітрид Si_3N_4 – тверда стабільна речовина, повільно реагує з розплавом NaOH і з HF у гарячому концентрованому розчині



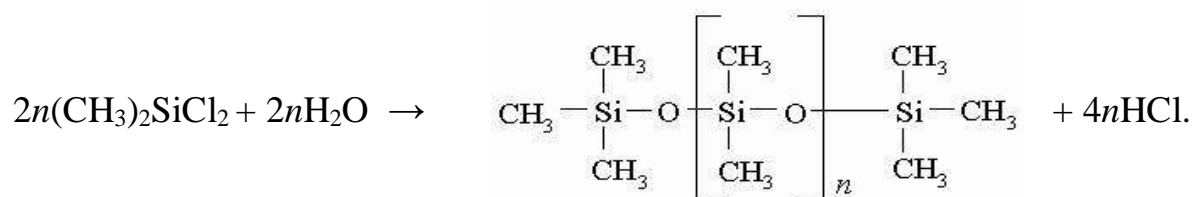
Силіцій карбід SiC має кристалічну решітку аналогічну решітці алмазу. Оскільки зв'язок Si–C слабше, ніж C–C, карборунд менш твердий, ніж алмаз. Він напівпровідник. Карборунд інтенсивно реагує з розплавленими лугами (у присутності кисню), вище 600 °C взаємодіє з хлором, вище 1300 °C піддається високотемпературному гідролізу



Силіцій органічні сполуки – алкілзаміщені силоксани або силікони. Процес отримання таких високомолекулярних сполук проводять у дві стадії: спочатку каталітичний синтез



потім гідроліз

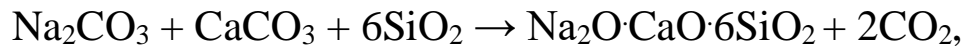


Молекулярна маса продукту (поліметилсилоксану) доходить до 2800000. При невеликому ступені полімеризації виходять рідини, при великому – тверді смоли. Ці сполуки мають більш високу хімічну і термічну стійкість, ніж вуглеводні.

Силіциди Si утворює з багатьма металами (Mg₂Si, FeSi, Cr₃Si, Mn₅Si₃ та інш.). Це тверді тугоплавкі речовини. Більшість силіцидів схожі на інтерметалеві сполуки. Вони електропровідні і мають склад, що не відповідає звичайним ступеням окиснення елементів.

6.3.4. Штучні силікати

Скло має склад Na₂O·CaO·6SiO₂, його отримують за 1500 °C за реакціями



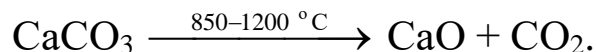
За другою реакцією виходить менш чистий продукт, оскільки застосований для відновлення технічний вуглець містить золу як домішку.

Ситали – це частково закристалізовані силікатні склоподібні фази, які займають проміжне положення між звичайним склом і керамікою. Назва «ситал» є об'єднанням слів «скло» та «кристал».

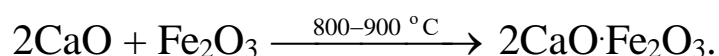
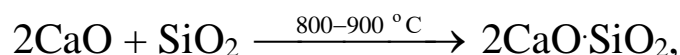
Цементи – мінеральні в'язучі порошкоподібні матеріали, які після затворення їх водою, з тістоподібного стану переходять у твердий стан за звичайної температури і без взаємодії з CO_2 повітря. Цементи поділяються на портландцемент і алюмінатний (глиноземистий) цемент.

Портландцемент – це гідралічна в'язуча речовина, що отримується випаленням до спікання подрібненої суміші вапняку і глини, створюючими клінкер і подальшим подрібненням клінкеру з гіпсом або іншими спеціальними добавками. Розрізняють: портландцемент без добавок (з 5 % гіпсу); портландцемент з мінеральними добавками; шлакопортландцемент. Сировинними матеріалами для виробництва портландцементного клінкеру служать карбонати (вапняк, крейда) і алюмосилікати (глини). Основною технологічною операцією є випал сировинної суміші у шахтних або в сучасних печах, що обертаються. Максимальна температура процесу $1450\text{ }^\circ\text{C}$. При випалі за температурними зонами печі перебігають реакції:

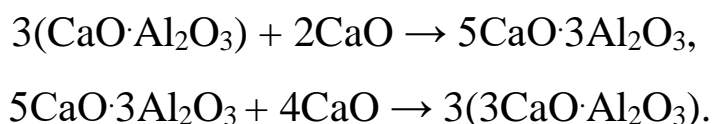
– розкладання вапняку



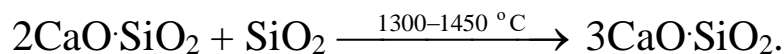
– утворення $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ і $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$



– утворення $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі $1200-1300\text{ }^\circ\text{C}$



– утворення $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$



В результаті випалу одержують мінерали цементного клінкера (таблиця 6.3).

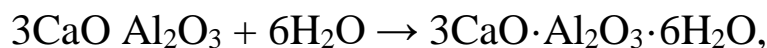
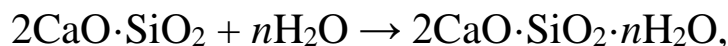
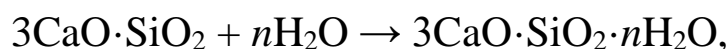
Таблиця 6.3

Основні мінерали цементного клінкера, їх позначення і вміст у клінкері

Назва мінерала	Формула	Умовне позначення	Вміст в клінкері, %
Трьохкальцієвий силікат (аліт)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	45–60
Двохкальцієвий силікат (беліт)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	20–30
Чотирикальцієвий алюмоферит (целіт)	$4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	10–20
Трьохкальцієвий алюмінат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	3–12

Твердіння мінералів цементного клінкера здійснюється при їх взаємодії з водою (водозачиннення цементу). При цьому перебігають процеси гідратації і гідролізу з утворенням практично нерозчинних у воді сполук:

– гідратація



(у присутності гіпсу)



– гідроліз і гідратація





Глиноземистий цемент – це швидкотвердіюче гідравлічне в'язуче, яке складається з низькоосновних кальцій алюмінатів. Глиноземистий цемент отримують спіканням бідних бокситів ($\approx 50\% \text{Al}_2\text{O}_3$) та вапняка.

Основні мінерали глиноземистого цементу: $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Твердіння основного мінерала алюмінатних цементів $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ здійснюється за реакцією:



Пористість глиноземистого цементного каміння приблизно в 2 рази менше, ніж портландцементного. Цим пояснюється підвищена стійкість глиноземистих цементів у різноманітних середовищах.

6.3.5. Використання кремнію та сполук Si

Елементний кремній використовується для отримання різних сплавів. Додаток до сталі 2–4 % Si сильно посилює її магнітну проникність, отримані сталі використовують для виготовлення трансформаторів, електромоторів та генераторів. Чавун, що містить 15–17 % Si, кислототривкий в результаті утворення захисної плівки SiO_2 , його широко застосовують у хімічному машинобудуванні. Силіцій у вигляді феросиліцію додають у сталь при її виплавці, щоб видалити кисень, що міститься в металі, SiO_2 , що утворюється, йде в шлак.

Особливо чистий кремній застосовують для виготовлення елементів напівпровідникових пристроїв, наприклад, сонячних батарей.

Кварц має цінні властивості. Вироби з кварцового скла витримують нагрівання до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ та пропускають ультрафіолетове випромінювання. Завдяки малому коефіцієнту термічного розширення кварцу вироби не розтріскуються навіть якщо їх нагріти до червоного гартування і потім опустити в холодну воду. Надчистий кварц застосовують для виготовлення волоконної оптики та пристроїв для глибокого очищення речовин. Велике застосування знаходить кристалічний кварц, що

володіє п'єзоелектричними властивостями, тобто здатністю деформуватися під дією електричного поля. SiO_2 у вигляді піску широко застосовується у будівництві.

Скло. Склад скла може змінюватися в широких межах, залежно від цього виходять сорти скла з різноманітними властивостями. Наприклад, заміна CaO на PbO дає скло з великою щільністю та високим показником заломлення. Це флінтглас (кришталь). Частковою заміною CaO на BaO та SiO_2 на V_2O_3 отримують хімічно стійке скло, тугоплавке скло пірекс має підвищений вміст SiO_2 та V_2O_3 . Велике застосування має скловолокно і склотканина, що виготовляється з нього. Вони витримують температуру вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в окисній атмосфері, зберігаючи при цьому міцність та еластичність.

Ситали мають виключно високу механічну міцність, твердість, зносостійкість, малий коефіцієнт лінійного розширення, хімічну і термічну стійкість, газо- і вологонепроникність.

Силікатні матеріали – цемент, кераміка, вогнетриви, цегла, фаянс, порцеляна, азбоцементні вироби щорічно виробляються у великих об'ємах.

Азбест – це група силікатних матеріалів, що мають волокнисту структуру. Азбест витримує температуру до $1500\text{ }^\circ\text{C}$, що робить його незамінним матеріалом для виготовлення пожежостійких виробів, характеризується мінімальною теплопровідністю мінералу, високою міцністю на розрив волокон, використовується для виробництва шиферу та теплоізоляційних матеріалів.

Велике значення мають *цеоліти* – алюмосилікати із включенням іонів лужних або лужноземельних металів. Зневоднені цеоліти мають ажурну структуру, що містить канали однакового розміру, різного для різних цеолітів, які варіюють від 100 до тисяч пм. Це адсорбенти, що широко використовуються на практиці. За допомогою цеолітів можна розділяти молекули за розміром, тому їх називають «молекулярні сита». Цеоліти використовують при глибокій очистці і осушуванні газів (в тому числі природного) і різних органічних рідин, для поділу сумішей газів, наприклад вуглеводнів.

Натрій силікат застосовують для вогнезахисного покриття деревини у виробництві деяких силікатних матеріалів.

Фторосилікатну кислоту використовують як дезінфікуючий засіб.

$SiCl_4$ і SiH_4 використовують як вихідні речовини для синтезу силіційорганічних сполук, які знаходять все ширше застосування, з них отримують міцні клеї, вогнетривкі лаки та емалі, водовідштовхувальні речовини для просочення тканин, електроізоляційні матеріали, силіконові мастила, пластмаси, які також можуть бути придатними для виготовлення протезів, що працюють всередині організму людини.

6.4 Германій, Станум, Плюмбум

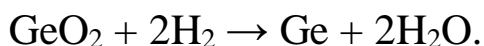
Назви елементів. Германій було названо на честь Німеччини (лат. Germania), батьківщини Вінклера, вченого, який вперше виявив цей елемент; Станум від латинського слова «stannum» – сплав срібла зі свинцем, тому що вважали олово видозміною свинцю; Плюмбум від лат. «plumbum», яке вживалося щодо двох металів: свинцю (plumbum nigrum – «чорний плюмбум») та олова (plumbum candidum – «білий плюмбум»).

Елементи Германій, Станум і Плюмбум у сполуках можуть виявляти ступені окиснення +2 та +4. Однак як і в інших головних підгрупах періодичної системи при переході зверху донизу стає більш стійким низький ступінь окиснення елементів +2. Для Sn однаковою мірою характерні Sn^{+2} і Sn^{+4} . Для Плюмбуму нечисленні сполуки Pb^{+4} , характерний ступінь окиснення Плюмбуму +2.

Вміст елементів у земній корі невеликий і становить : 10^{-4} – 10^{-3} % (табл. 6.1). Германій, крім того, ще дуже розсіяний. Його відкрили лише наприкінці XIX століття, і він не так широко увійшов у хімічну практику, як Sn та Pb, які були відомі задовго до нової ери. До відкриття Германію його якості дуже точно передбачив Д. І. Менделєєв. Ge зустрічається як домішка до сульфідних руд Ag, Cu, Zn. Джерелом сполук Германію є також зола деяких сортів кам'яного вугілля. Найважливіші мінерали Sn і Pb вказані в таблиці 6.1.

6.4.1. Одержання та фізичні властивості германію, олова і свинцю

Одержання. Виділенню германію передуює вилучення його сполук із природних утворень. Германій отримують за реакцією



Для отримання германію високої чистоти користуються зонною плавкою. Цей загальний метод глибокої очистки речовин був розроблений (1952 р., Пфанн, Німеччина) у зв'язку з необхідністю отримання особливо чистого Германію для напівпровідникової техніки. Методом зонної плавки отримують германій із вмістом домішок порядку 10^{-6} %.

Зонна плавка заснована на різній розчинності домішок у твердій та рідкій фазах, у твердій фазі вона значно менша. Під дією кільцевого електричного нагрівача плавиться лише певна ділянка зразка (рис. 6.5). Нагрівач повільно, зі швидкістю 1 см/год пересувають вздовж зразка, разом із ним зміщується розплавлена зона. Оскільки розчинність домішок у рідкій фазі вище, домішки збираються в розплавленій зоні і разом із нею переміщуються до кінця зразка. Прохід зони повторюють кілька разів, досягаючи високого рівня очищення. Кінець зливка, що містить забруднення, відрізають.

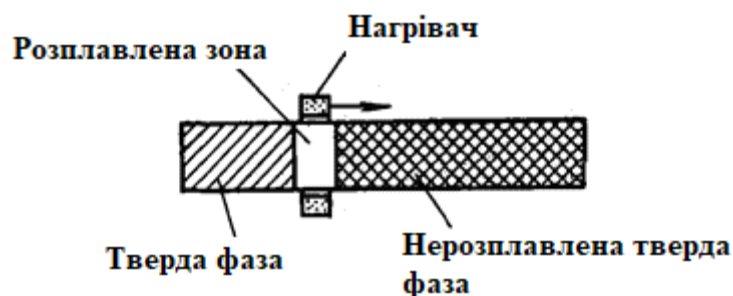
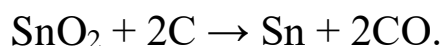


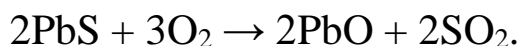
Рис. 6.5. Схема процесу зонної плавки

Виділенню олова та свинцю передуює збагачення руди, що проводиться методом флотації. Олово отримують за реакцією

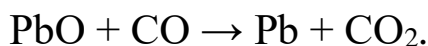


Олово також отримують обробкою використаних консервних банок хлором, летючий SnCl_4 , що утворюється, відганяють і потім отримують з нього олово. Залізо за кімнатної температури з хлором майже не взаємодіє.

Для отримання свинцю спочатку випалюють п्लомбум сульфід



Потім відновлюють PbO карбон(II) оксидом, що утворюється при взаємодії кисню з коксом, що додається в шихту



Отриманий відновленням свинець завжди містить значну кількість домішок (Au, Ag, Cu, Sb, As), які вилучають. Для очищення свинцю використовують електролітичне рафінування.

Фізичні властивості. Германій – крихка з металевим блиском речовина. Олово та свинець – м'які легкоплавкі метали, свинець має блакитнуватий відтінок. Властивості Ge, Sn і Pb наведено у таблиці 6.1.

Крім звичайної металевої форми олова – білого олова (β -Sn) відома інша його модифікація, що має алмазоподібну структуру і є напівпровідником – сіре олово (α -Sn). Воно стійке нижче 13,2 °С. На відміну від білого, сіре олово тверде та крихке. За низької температури перехід β -Sn \rightarrow α -Sn зазвичай не відбувається і біле олово перебуває у метастабільному стані. Але іноді перетворення здійснюється, і тоді компактний метал перетворюється на сірий порошок (щільності: білого Sn – 7,29 г/см³; сірого Sn – 5,85 г/см³). Переходу сприяє наявність затравки – кристаліка сірого олова. За старих часів, коли посуд робили з олова, це перетворення називали «олов'яною чумою». Третя форма олова – γ -Sn стійка вище 161 °С. Перехід легко помітити, спостерігаючи за охолодженням розплавленого олова. Гладка поверхня металу, що утворилася після затвердіння, при подальшому охолодженні в певний момент стає матовою.

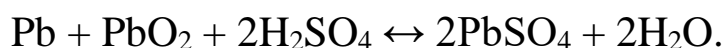
6.4.2. Хімічні властивості германію, олова і свинцю

У ряді Ge–Pb спостерігається посилення металевих властивостей та зменшення частки ковалентного зв'язку у сполуках. Тому зменшується стійкість ковалентних гідридів EH₄.

Конфігурація зовнішніх електронних оболонок атомів в основному стані $(n-1)d^{10}ns^2p^2$. Вищий ступінь окиснення елементів +4 відповідає участі в утворенні зв'язків усіх електронів зовнішнього шару. Основний характер оксидів і гідроксидів посилюється зі зростанням радіусів іонів E^{2+} . З оксидів даних елементів GeO_2 є найбільш кислотним, а PbO – найбільш основним. Солуки $EHal_4$ схожі на галогеніди неметалів, а $EHal_2$, особливо $PbHal_2$, – солі.

Збільшення стабільності ступеня окиснення +2 зі зростанням порядкового номера елемента підтверджує той факт, що Pb^{+4} – дуже сильний окисник, тому не існують такі сполуки як PbI_4 , $PbBr_4$, PbS_2 , до яких входять потенційні відновники I^- , Br^- , S^{2-} .

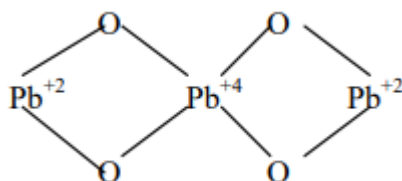
Окисна активність проявляється у реакції, що відбувається при розряді свинцевого акумулятора



Розглянуті елементи відрізняються від Карбона і Силіцію тим, що для них стає характерною sp^3d^2 -гібридизація і утворення октаедричних комплексів $[Ge(OH)_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[PbCl_6]^{2-}$. Для Карбону координаційне число дорівнює 4, а для Силіцію відомий одиничний випадок реалізації координаційного числа 6 – $[SiF_6]^{2-}$.

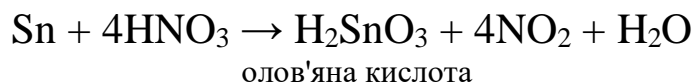
Взаємодія з воднем для Ge, Sn і Pb відсутня.

Реакція з киснем Ge і Sn протікає під час нагрівання з отриманням GeO_2 і SnO_2 . Плюмбум(IV) оксид у чистому вигляді таким шляхом одержати не можна. При нагріванні свинцю на повітрі утворюються жовтий PbO і яскраво-червоний Pb_3O_4 (сурик), який можна розглядати як сіль $Pb_2^{+2}(Pb^{+4}O_4)$ ортосвинцевої кислоти.



Реакції з галогенами. Галогеніди $GeHal_4$ і $SnHal_4$ одержують безпосередньою взаємодією простих речовин.

Взаємодія з кислотами. Відмінність Pb від Ge і Sn виявляється у реакції взаємодії їх із концентрованою нітратною кислотою



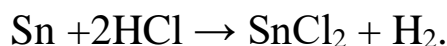
одержувані кислоти фактично мають склад $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При взаємодії свинцю з концентрованою нітратною кислотою утворюється його сіль



При взаємодії олова з розведеною нітратною кислотою утворюється сіль $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ та продукти відновлення HNO_3 (NH_4NO_3 та інш.).

З неокисними кислотами германій не взаємодіє, а олово та свинець реагують із виділенням водню



У даному випадку утворюється SnCl_2 (не SnCl_4), оскільки вільний від оксидів метал і водень у момент виділення є активними відновниками. Якщо метали реагують з кислотами з виділенням водню, то, як правило, утворюються сполуки нижчих ступенів окиснення. Протіканню реакції свинцю з H_2SO_4 і холодною HCl перешкоджає утворення на поверхні металу малорозчинних PbSO_4 і PbCl_2 .

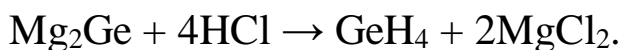
З розчинами лугів Ge, Sn і Pb за кімнатної температури практично не взаємодіють без окисників, але розчиняються при додаванні H_2O_2



Олово та свинець утворюють $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ і $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$.

6.4.3. Хімічні властивості сполук Германію, Стануму і Плюмбуму

Гідриди елементів. Германій(IV) гідрид або герман отримують аналогічно силану



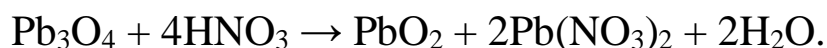
При цьому утворюються також Ge_2H_6 і Ge_3H_8 . Більш високий вихід продукту дає реакція



GeH_4 – газ, Ge_2H_6 і Ge_3H_8 – рідини. Відомі полімерні германій гідриди $(\text{GeH})_n$ і $(\text{GeH}_2)_n$.

Станум гідрид SnH_4 (газ) мало стійкий. Ще менш стійкий PbH_4 (газ), який на відміну від SnH_4 , не можна виділити у вигляді індивідуальної речовини.

Оксиди елементів. Германій(IV) і Станум(IV) оксиди виходять за прямої взаємодії металів з киснем в термічних умовах. Відмінність представляє свинець, який у подібних умовах дає суміш PbO і Pb_3O_4 (сурик). При дії на сурик нітратної кислоти утворюється PbO_2



В лабораторії PbO_2 отримують окисненням плюмбум ацетату білильним вапном



Плюмбум(IV) оксид PbO_2 – темно-коричневий порошок. Це найсильніший окисник. Струмінь H_2S , спрямований на сухий PbO_2 , загоряється, при цьому PbO_2 перетворюється на суміш PbS і PbSO_4 .

При дії хлоридної кислоти на PbO_2 утворюється PbCl_4 , який легко розкладається на PbCl_2 і Cl_2 , так що сумарне рівняння процесу наступне



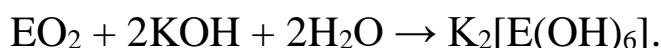
PbCl_4 – жовта важка рідина. За низької температури PbCl_4 може бути виділений із розчину.

При кип'ятінні сурика з безводною ацетатною кислотою утворюються ацетати Pb(IV) та Pb(II)



При охолодженні розчину виділяються безбарвні кристали плюмбум(IV) ацетату. PbCl_4 і $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ у воді практично повністю гідролізуються, утворюючи $\text{PbO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Оксиди EO_2 реагують з лугами, утворюючи гідроксогерманати, гідроксостанати та гідроксоплюмбати



Інтенсивність взаємодії зменшується при переході від GeO_2 до PbO_2 . Плюмбати – сильні окисники.

Метапохідні $\text{Me}_2^+(\text{E}^{+4}\text{O}_3)$ одержують сплавленням EO_2 зі лугами або видаленням води за нагріванням гідроксосполук.

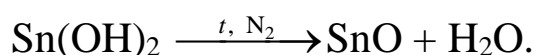
Кислоти елементів. Оксидам EO_2 відповідають дуже слабкі кислоти – германієва, олов'яна та свинцева. Осади EO_2 , що випадають з водного розчину при їх отриманні, завжди містять деяку кількість зв'язаної води і їх формулу можна записати $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гідратовані оксиди і названі кислоти – те саме, наприклад, $\text{GeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ зазвичай називають германієвою кислотою.

Для $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ відомі дві форми – α і β . Перша випадає з розчину солей при дії основ, найчастіше використовують NH_4OH , так як його надлишок не викликає розчинення осаду



α -Олов'яна кислота розчинна в кислотах та розчинах лугів. β -Олов'яна кислота, одержувана дією концентрованої нітратної кислоти на металеве олово, в них не розчиняється. Така відмінність пов'язана з розміром частиц: β -форма має більші частинки. З часом осад α -олов'яної кислоти перетворюється на β -форму в результаті агрегації частинок (старіння осаду).

Оксиди GeO і SnO одержують, нагріваючи $\text{E}(\text{OH})_2$ у струмі азоту



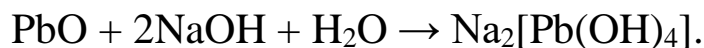
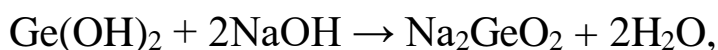
PbO одержують за реакцією



Монооксиди E^{2+}O швидко розчиняються у кислотах, у воді практично нерозчинні. GeO і SnO – сильні відновники. GeO і SnO – чорні, PbO – жовтий.

Гідроксиди елементів. $\text{E}(\text{OH})_2$ випадають в осад при дії лугів або NH_4OH на солі E^{+2} . Сполуки EO та $\text{E}(\text{OH})_2$ амфотерні. У $\text{Ge}(\text{OH})_2$ переважають кислотні властивості, у $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – основні, він розчиняється лише у концентрованих розчинах лугів.

Оксосоли елементів. При дії розчинів лугів на EO та $\text{E}(\text{OH})_2$ утворюються германати $\text{Me}_2^+\text{GeO}_2$, що існують тільки в розчині, станати $\text{Me}^+[\text{Sn}(\text{OH})_3]$ та плюмбати $\text{Me}_2^+[\text{Pb}(\text{OH})_4]$



При сплавленні оксидів та гідроксидів зі лугами можна отримати $\text{Me}_2^+\text{SnO}_2$ і $\text{Me}_2^+\text{PbO}_2$. У воді ці солі майже повністю гідролізуються, оскільки $\text{E}(\text{OH})_2$ дуже слабкі кислоти. При дії окисників (O_2) германати(II) та станати(II) у лужному середовищі перетворюються на германати(IV) та станати(IV).

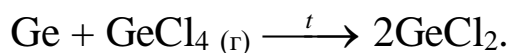
Галогеніди елементів можна отримати при безпосередньому галогенуванні простих речовин елементів. GeCl_4 також утворюється при дії концентрованої HCl на GeO_2 при нагріванні. GeCl_4 і SnCl_4 – рідини. У водному середовищі вони сильно гідролізуються. При гідролізі SnCl_4 утворюються поліядерні гідроксокомплекси. Безводний SnCl_4 димить на повітрі внаслідок випаровування та утворення кристалогідрату $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При реакції з HCl станум(IV) хлорид дає *гексахлороолов'яну кислоту* $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$, для якої відомо багато солей, наприклад, при фарбуванні тканини для протрави використовують $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$.

Безводний SnCl_4 не можна отримати нагріванням кристалогідрату, тому що при цьому відбувається гідроліз

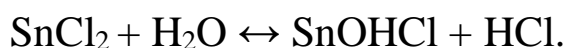


Германій(II) хлорид GeCl_2 отримують за реакцією



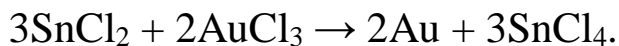
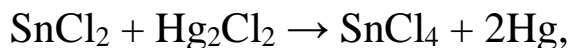
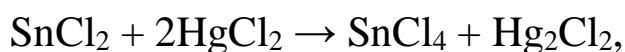
Хлориди SnCl_2 та PbCl_2 отримують, розчиняючи метали або оксиди EO в концентрованій HCl (при отриманні необхідно нагрівання, тому що в холодній воді він малорозчинний). Хлориди ECl_2 – кристалічні речовини; SnCl_2 утворює кристалогідрат $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При розчиненні SnCl_2 у воді розчин виходить каламутним внаслідок утворення основної солі



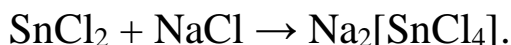
Щоб зробити його прозорим, зазвичай додають трохи хлоридної кислоти HCl , це зсуває рівновагу вліво і осад SnOHCl розчиняється.

SnCl_2 – один з широко використовуваних відновників. У розчині SnCl_2 поступово окислюється киснем повітря. Приклади реакцій за участю SnCl_2



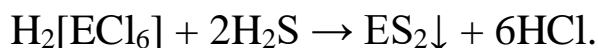
Для Германію ступінь окиснення +2 настільки маловиражена, а перехід $\text{Ge}^{+2} \rightarrow \text{Ge}^{+4}$ здійснюється настільки легко, що навіть за відсутності окисників сполуки $\text{Ge}(\text{II})$ диспропорціонують.

Гідролізованість EHal_2 зменшується при переході від Ge до Pb. За високих концентрацій галогенід-іонів утворюються ацідокомплекси



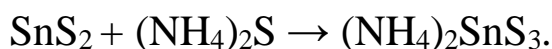
PbHal_2 малорозчинні. Розчинність яскраво-жовтого PbI_2 сильно зростає з підвищенням температури. При повільному охолодженні нагрітого розчину PbI_2 виділяється у вигляді золотистих блискучих кристалів, які довго утримуються у зваженому стані.

Сульфіди елементів. Білий GeS_2 та жовтий SnS_2 одержують нагріванням суміші простих речовин або за реакцією



Нагріванням суміші порошкоподібних олова, сірки та NH_4Cl (NH_4Cl додають для видалення з поверхні олова плівки оксиду, що перешкоджає реакції) отримують SnS_2 у вигляді золотистих металевих блискучих лусочок (сусальне золото). Його використовують для приготування «бронзової» фарби.

Станум(IV) сульфід SnS_2 реагує з розчинним $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, утворюючи розчинний амоній тіостанат

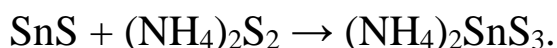


Цю реакцію застосовують в аналітичній хімії для відокремлення Sn^{4+} від інших катіонів.

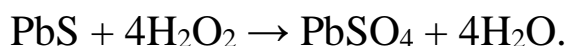
При дії кислот тіостанати розкладаються, утворюючи SnS_2 і H_2S . Сульфід SnS_2 розчиняється також у розчинах лугів



Темно-коричневий станум(II) сульфід SnS випадає в осад при дії H_2S на розчини, що містять Sn^{2+} . Осад SnS не розчиняється в розведених кислотах, але розчинний у концентрованій HCl та в окисних кислотах. SnS не реагує з амоній сульфідом, але розчиняється в розчині амоній дисульфід



Чорний, не розчинний у воді PbS , отримують нагріванням суміші простих речовин або осадженням H_2S з розчинів, що містять Pb^{2+} . У розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ він не розчиняється. Плюмбум сульфід реагує з H_2O_2 з утворенням білого сульфату свинцю



Цю реакцію використовують при реставрації старовинних картин, творці яких використовували свинцеві білила, що містять плюмбум гідрокарбонат $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$, що реагує з сірчистими сполуками повітря з утворенням чорного PbS .

Усі сполуки свинцю токсичні.

6.4.4. Використання германію, олова, свинцю та сполук Ge, Sn, Pb

Германій широко використовується як напівпровідник.

Олово та сполуки Sn. Приблизно половина олова, що видобувається, йде на виготовлення жерсті для виробництва консервних банок. Олово використовується для отримання бронзи (Cu + 10–20 % Sn), підшипникових сплавів, припою. Сполуки Sn²⁺ використовують як відновник в органічних синтезах і процесах фарбування тканин. Сполуки Sn⁴⁺ застосовують як протрави при фарбуванні, Оксид SnO₂ використовують як добавку до скла, емалі, що надає їм біле забарвлення.

Свинець використовується для виготовлення оболонки електричних кабелів, як кислототривке покриття для хімічних апаратів, для захисту від радіації, у друкарському сплаві (Pb з добавкою Sn і Sb), у свинцевих акумуляторах. Багато *сполук Плюмбуму* є пігментами (наповнювачами масляної фарби): яскраво-червоний сурик Pb₃O₄, хромовий жовтий PbCrO₄ та ін. Оксид PbO входить до складу оптичного скла та кришталю.

Завдання для самоконтролю

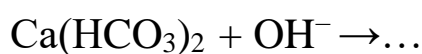
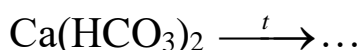
1. Як формується потрійний зв'язок у молекулі CO?
2. Якими способами одержують штучний графіт? Які різновиди графіту існують?
3. За рахунок чого графіт утворює сполуки впровадження?
4. Назвіть сполуки Карбону та його алотропну модифікацію, в яких здійснюється *sp*-гібридизація?
5. Чому свинець не реагує з хлоридною кислотою?
6. У чому полягають відмінності взаємодії простих речовин елементів IVA групи з концентрованою нітратною кислотою?
7. Оберіть правильну відповідь: кремній взаємодіє: а) з концентрованою нітратною кислотою, б) з сумішшю концентрованих нітратної і фторидної кислот?
8. У чому полягають відмінності взаємодії простих речовин елементів IVA групи з водними розчинами лугів?

9. Як змінюються металеві властивості простих речовин в ряду елементів Карбон – Силіцій – Германій – Станум – Плюмбум?

10. Процес отримання СО взаємодією формиатної кислоти з концентрованою сульфатною кислотою відноситься до типу реакцій: а) окисно-відновних; б) розкладу; в) дегідратації?

11. Наведіть приклади карбонатів і гідрокарбонатів металів ІА і ІІ А груп, які розкладаються за нагрівання.

12. Напішіть рівняння реакцій за схемами:



13. Як на практиці використовується термічний розклад: а) кальцій карбонату б) натрій гідрокарбонату; в) амоній гідрокарбонату?

14. Чому з водних розчинів не можна виділити алюміній карбонат?

15. Запропонуйте способи одержання ортосилікатної кислоти з силіцій(IV) оксиду з урахування неможливості отримати H_4SiO_4 прямою взаємодією SiO_2 з водою.

16. Напишіть реакції дисоціації гексафторосилікатної кислоти у водних розчинах та її розкладання у вільному стані.

17. Які продукти утворяться при кисневому окисненні силану Si_2H_6 ?

18. До якого типу гідроксидів відносяться станум(ІІ) та плюмбум(ІІ) гідроксиди?

19. Напишіть реакцію взаємодії плюмбум(ІІ) гідроксиду з лугом, враховуючи утворення його гідроксокомплексів з координаційним числом 6.

20. Для якого елемента Германію або Плюмбуму більш виражений ступінь окиснення +2?

21. Як змінюються кислотно-основні та окисно-відновні властивості у ряді сполук: $\text{Ge}(\text{OH})_2 - \text{Sn}(\text{OH})_2 - \text{Pb}(\text{OH})_2$?

22. Чому водні розчини солей Плюмбуму(ІІ) мають кисле середовище? Складіть рівняння реакції взаємодії $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з водою.

23. Порівняйте окисно-відновні властивості Станум(ІV) та Плюмбум(ІV) сполук.

24. До якого типу реакцій (окисно-відновного або обмінного) відноситься взаємодія $\text{PbCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$? Закінчіть рівняння реакції.

25. Чому при тривалому зберіганні розчину SnCl_2 виникає каламуть? Як можна стабілізувати такий розчин?

26. Як змінюються окисні властивості PbO_2 в різних середовищах розчину? Використовуйте довідкові дані.

27. Як одержують кремній і феросиліцій в промисловості? Наведіть рівняння реакцій.

28. Які зв'язки утворює Карбон з іншими елементами періодичної системи?

29. Реакції якого типу найбільш характерні для CO ?

30. Чим пояснюється токсичний ефект CO ?

31. Що краще поглинає CO_2 : вода або розчин лугу? Напишіть реакцію, яка перебігає при поглинанні CO_2 розчином KOH .

32. Чому міцність зв'язку $\text{E}-\text{H}$ збільшується при переході від Si до C , а міцність $\text{E}-\text{O}$ більше у випадку $\text{Si}-\text{O}$?

33. Для карбонатної кислоти відома тільки мета-форма, а силікатні кислоти існують у мета-, та орто-формах. Поясніть це явище.

34. Чому, на відміну від галогенідів Карбону, галогеніди Силіцію гідролізуються водою?

35. Поясніть різницю між двома алотропними модифікаціями Стануму.

36. Як металевий свинець відрізнити від германію і олова, користуючись тільки азотною кислотою? Наведіть приклади реакцій.

37. Які штучні силікати відомі? Які реакції лежать в основі отримання скла?

38. Наведіть формули основних мінералів цементного клінкеру. Які реакції лежать в основі їхнього твердіння?

Розділ 7

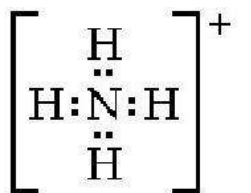
ЕЛЕМЕНТИ VA ГРУПИ

7.1 Загальна характеристика елементів VA групи

VA групу періодичної системи утворюють Нітроген N, Фосфор P, Арсен As, Стийбій Sb і Бісмут Ві. Назва «азот» походить від грецького «а зое» – неживої, латинська назва елемента – «нітрогеніум» від «нітрон» – селітра.

Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів ns^2np^3 . Вищий ступінь окиснення цих елементів дорівнює +5, нижчий –3, характерний також +3. При переході від Нітрогену до Бісмуту радіус атома збільшується (табл. 7.1), металеві властивості посилюються. Нітроген і Фосфор є типовими неметалами, Арсен має проміжний характер, у Стийбію і Бісмуту переважають металеві властивості.

Нітроген суттєво відрізняється від інших елементів VA групи, що пояснюється малими розмірами атома Нітрогену та відсутністю d -орбіталей. Максимальна ковалентність Нітрогену дорівнює 4, що проявляється в іоні амонію



Наявність d -орбіталей у P, As, Sb і Ві обумовлює можливість переходу на d -орбіталі s - і p -електронів. Тому ці елементи здатні виявляти більш високу валентність 5. У незбудженому стані валентність дорівнює 3.

Для P та N характерний ковалентний тип зв'язків. Велика міцність зв'язку P–O обумовлена перенесенням електронів на d -орбіталі. Нітроген і Фосфор утворюють типові кислоти, причому нітратна кислота сильніша, ніж фосфатна. Атоми Нітрогену та Фосфору схильні до утворення кратних зв'язків.

Таблиця 7.1

Основні характеристики елементів VA групи

Характеристика	Елемент				
	N	P	As	Sb	Bi
Радіус атома, нм	0,071	0,13	0,148	0,161	0,188
Перший потенціал іонізації, еВ	14,54	10,48	9,81	8,64	7,29
Електронегативність	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Температура плавлення, °С	-209,8	44 (білий), 1000 (чорний при $1,8 \cdot 10^4$ атм)	817 (36 атм)	630,5	271,3
Розповсюдження в земній корі, %	0,04	0,04	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Природні сполуки	N ₂ в атмосфері – 78,03 %, чилійська селітра NaNO ₃ , індійська селітра KNO ₃ , норвезька селітра Ca(NO ₃) ₂	Фосфорит Ca ₃ (PO ₄) ₂ , апатит 3Ca ₃ (PO ₄) ₂ ·CaX ₂ (X = F, Cl, OH)	Арсенопірит FeAsS, реальгар As ₄ S ₄ , ауріпігмент As ₂ S ₃	Sb, антимоніт (сурм'яний блиск) Sb ₂ S ₃ , валентиніт (сурм'яний цвіт) Sb ₂ O ₃	Bi, бісмутиніт (бісмутовий блиск) Bi ₂ S ₃ , бісміт (бісмутова вохра) Bi ₂ O ₃

Для As, Sb, і Ві, які мають порівняно великі розміри атома і велику кількість внутрішніх електронів, виявляється тенденція до відщеплення зовнішніх електронів і переходу в стан катіону. Вищі оксиди Sb і Ві мають слабо виражений кислотний характер. У нижчих ступенях окиснення (+3) Sb і Ві з кислотами утворюють солі. Для них характерні катіони типу SbO^+ і BiO^+ (антимонила і бісмугила).

Міцність оксигенових сполук для елементів групи збільшується, а сполук з Гідрогеном зменшується від Нітрогену до Бісмугу. Аміак цілком стійкий, BiH_3 розкладається майже відразу після отримання.

7.2 Нітроген

Для Нітрогену характерні наступні ступені окиснення: -3 (аміак NH_3 та солі амонію NH_4Cl , натрій амід NaNH_2); -2 (гідразин N_2H_4); $+1$ (нітроген(I) оксид N_2O); $+2$ (нітроген(II) оксид) NO ; $+3$ (нітрити NaNO_2); $+4$ (нітроген(IV) оксид NO_2); $+5$ (нітратна кислота HNO_3 , нітрати KNO_3).

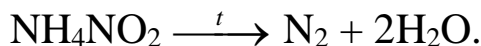
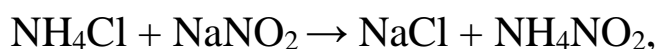
7.2.1. Фізичні, хімічні властивості та одержання азоту

Вміст азоту в земній корі становить 0,04 %. Є лише одне значне родовище сполук Нітрогену – поклади натрій нітрату в Чилі. Основна маса азоту міститься в атмосфері, повітря містить 78,03 % (об.) N_2 , це становить 99,8 % від усього Нітрогену або $4 \cdot 10^{15}$ т. Молекула азоту дуже міцна. Вона єдина як проста речовина елементів другого періоду, де зв'язок потрійний з енергією зв'язку 941 кДж/моль. Тому природні процеси в основному мають тенденцію переводити Нітроген зі зв'язаного стану у різних сполуках у молекулярній атмосферній азот.

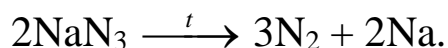
Фізичні властивості N_2 . Азот – безбарвний газ, що не має смаку та запаху, $t_{\text{пл.}} = -210$ °C, $t_{\text{кип.}} = -196$ °C. Розчинність у воді 1,42 % (об.) при 40 °C.

Одержання азоту. У промисловості азот отримують ректифікацією рідкого повітря, в результаті якої одержують газоподібний азот і в нижній частині колони ректифікації залишається рідкий кисень.

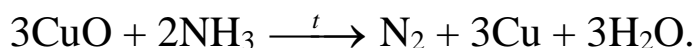
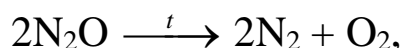
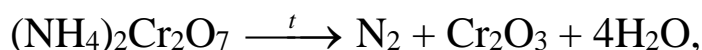
У лабораторіях зазвичай використовують рідкий азот, що зберігається в судинах Дьюара. Невеликі кількості азоту отримують змішуванням розчинів NH_4Cl і NaNO_2 за нагрівання



Особливо чистий азот одержують термічним розкладанням натрій азиду



Азот також можна одержати в реакціях

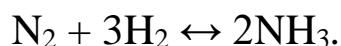


Хімічні властивості азоту. Конфігурація зовнішніх електронних оболонок нейтрального атома Нітрогену $2s^2 2p^3$. Атом N має три неспарені електрони і може утворювати три ковалентні зв'язки. При утворенні максимального числа σ -зв'язків для Нітрогену характерна sp^3 -гібридизація атомних орбіталей.

По електронегативності Нітроген поступається лише Оксигену та Флуору, тому лише у зв'язках з атомами O та F атом N поляризований позитивно. Сполуки з Хлором, Бромом та деякими іншими елементами близькі до ковалентних неполярних. У поєднанні з рештою елементів Нітроген поляризований негативно.

Хімічна активність азоту невисока. Він реагує з водородом, киснем, вуглецем (з утворенням діціану C_2N_2), бором, кремнієм (продукт – Si_3N_4), деякими металами. Не вступає у взаємодію із сіркою, галогенами, кислотами і лугами.

Реакція з воднем є основою синтезу аміаку NH_3



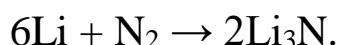
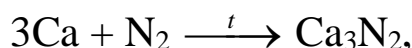
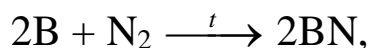
За відсутності каталізатора реакція протікає дуже повільно.

Реакція з киснем з утворенням NO протікає за високих температур (3000–4000 °C)



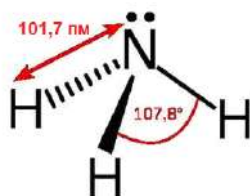
У рівноважній суміші міститься значна кількість NO. Загартування рівноваги запобігає розпаду NO за більш низької температури. Тому NO утворюється при грозових розрядах в атмосфері. Сполуки Нітрогену (HNO_3 , NH_4NO_3) у невеликій кількості містяться в дощовій воді. Невелика кількість NO утворюється за високої температури в двигунах внутрішнього згоряння.

Утворення нітрідів (за винятком утворення літій нітриду) відбувається за високої температури



7.2.2. Аміак та інші сполуки Нітрогену з Гідрогеном

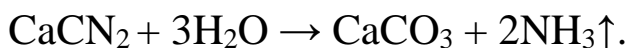
Аміак – безбарвний газ з характерним різким запахом, майже вдвічі легше повітря. За температури $-33,35^\circ\text{C}$ і звичайному тиску NH_3 скраплюється в безбарвну рідину, а за $-77,75^\circ\text{C}$ замерзає. Розчинність NH_3 у воді висока: за 0°C і звичайного тиску в 1 об'ємі води розчиняється близько 1200 об'ємів NH_3 , а за 20°C – 700 об'ємів. Молекула NH_3 має форму тригональної піраміди, у вершині якої розташовується атом Нітрогену у стані sp^3 -гібридизації.



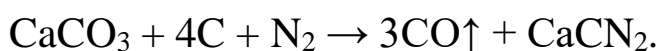
Молекули аміаку полярні, дипольний момент молекули дорівнює $4,91 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. У рідкому стані молекули NH_3 асоційовані за рахунок водневих зв'язків.

Аміак токсичний, виявляє подразнюючий ефект, ГДК_{р.з.} = 20 мг/м³.

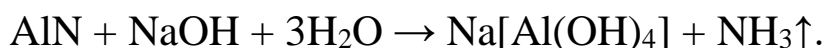
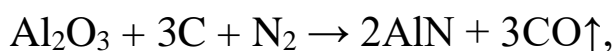
Одержання аміаку. До розробки основ процесу ефективної взаємодії азоту та водню аміак отримували двома способами: ціанамідним та нітридним. Перший був заснований на гідролізі ціанаміду кальцію CaCN₂



Ціанамід кальцію попередньо отримували спіканням карбонату кальцію з коксом в атмосфері азоту за температури близько 1000 °С



В основі нітридного способу лежить гідроліз алюміній нітриду, який одержують сплавленням корунду з коксом у присутності азоту



В даний час промисловим способом отримання аміаку є процес Габера-Боша – каталітичний процес взаємодії азоту та водню. Необхідну азото-водневу суміш отримують конверсією природного газу. Умови процесу: тиск \approx 30 МПа, температура \approx 450 °С, каталізатор – губчасте залізо з добавками, що активують (Al₂O₃, K₂O та інш.). Залежність рівноважного вмісту реакційної суміші від температури при різних тисках представлено на рис. 7.1.

Деяка кількість амаку утворюється в коксохімічному виробництві при піролізі кам'яного вугілля, що завжди містить сполуки Нітрогену. Аміак, що виділяється, поглинають розчином сульфатної кислоти з отриманням (NH₄)₂SO₄.

Лабораторним способом отримання аміаку є нагрівання концентрованих розчинів аміаку з уловлюванням газу або взаємодія луку з солями амонію

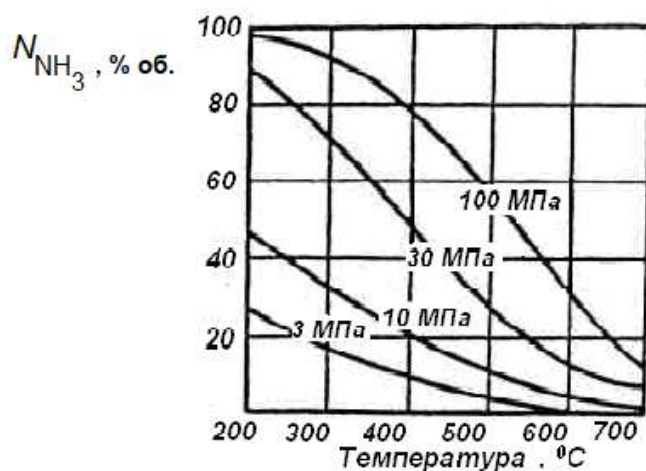
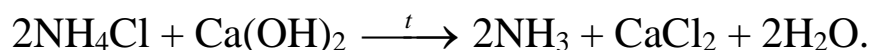


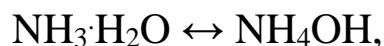
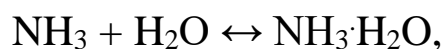
Рис. 7.1. Залежність рівноважного виходу аміаку від температури та тиску



Для осушки використовують CaO (не CaCl_2 , оскільки при цьому утворюється $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$).

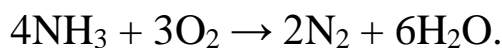
Хімічні властивості аміаку представлені його властивостями як основи, окисно-відновною активністю (переважно з проявом відновних властивостей), реакціями заміщення, здатністю приймати участь у донорно-акцепторних взаємодіях (утворювати комплекси як ліганд).

а) *Основні властивості аміаку.* Аміак дуже добре розчинний у воді (34 % за 20 °C). У водному розчині встановлюються рівноваги

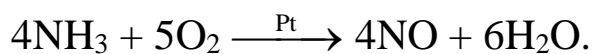


Друга реакція утворення NH_4OH йде невеликою мірою, основна маса знаходиться в розчині у вигляді гідрату аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Тому, хоча NH_4OH дисоціює майже націло, його умовно вважають слабким гідроксидом ($K = 2 \cdot 10^{-5}$).

б) *Відновні властивості аміаку.* Ступінь окиснення Нітрогену в аміаку -3 обумовлює його відновні властивості в ряді реакцій. У струмі кисню аміак горить

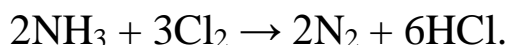


На повітрі реакція окиснення аміаку протікає лише за умови наявності каталізатора і йде наступним чином



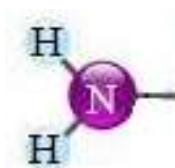
Ця реакція використовується у виробництві нітратної кислоти HNO_3 .

Аміак взаємодіє із хлором

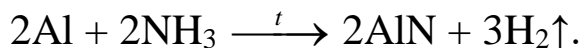
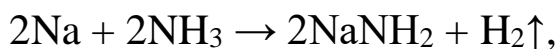


При надлишку NH_3 утворюється не HCl , а NH_4Cl .

в) *Реакції заміщення атомів Гідрогену аміаку.* Якщо Гідроген молекули NH_3 заміщується на метал, то утворюються амідні (NH_2^-), імідні (NH^{2-}) і нітриди (N^{3-}) металів. Вважають, що в даному випадку виявляються окисні властивості аміаку за рахунок відновлення його атомів Гідрогену. Ступінь окиснення Нітрогену залишається постійним -3 . Іон NH_2^- має кутову будову.

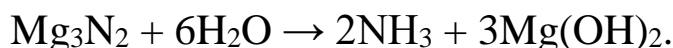
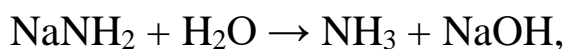


Амідні і нітриди активних металів одержують, діючи на них аміаком



Нітриди також можна одержати за нагрівання металів в атмосфері азоту.

Амідні і нітриди металів – тверді речовини, які зазвичай реагують з водою з утворенням NH_3 і гідроксидів металів



За кімнатної температури гідролізу піддаються ті нітриди, які утворені активними металами (значна частка іонного зв'язку). Нітриди з ковалентним зв'язком (BN, Si₃N₄ та ін.) стійкі до дії води та кислот. *d*- і *f*-елементи утворюють нітриди (TiN), подібні до карбідів. Вони мають металеву провідність, дуже тверді, тугоплавкі і хімічно інертні.

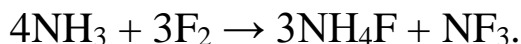
Іміди металів отримують нагріванням їх амідів у вакуумі за 400–600 °С



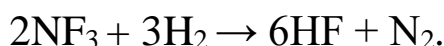
За нагрівання вони переходять у нітриди металів або розкладаються на вільний метал, N₂ і H₂.

Сполуки Нітрогену з галогенами NHal₃ мають форму піраміди з атомом Нітрогену у вершині. NHal₃ нестійкі, крім NF₃, розкладаються з вибухом на N₂ і Hal₂.

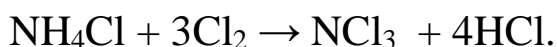
Заміна Гідрогену аміаку на Флуор супроводжується окисненням Нітрогену. Формальний ступінь окиснення N у NF₃ дорівнює +3. Нітроген фторид отримують електролізом розплаву NH₄NF₂ або за реакцією



NF₃ – безбарвний газ, з водою не реагує, за нагрівання бурхливо взаємодіє з воднем



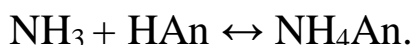
Реакція утворення NCl₃



NCl₃ – жовта, масляниста рідина, що дуже легко вибухає.

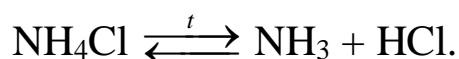
При внесенні кристалів йоду в розчин NH₃ утворюється чорний осад NI₃·NH₃, що вибухає в сухому стані від найменшого дотику.

г) *Донорно-акцепторні взаємодії аміаку*. З кислотами NH₃ утворює солі амонію, які містять катіон NH₄⁺. Більшість таких солей, подібно до солей лужних металів, добре розчиняється у воді. Міцність солей амонію дуже відрізняється. Реакцію з кислотою можна записати в такий спосіб

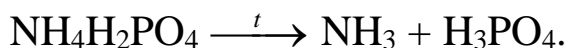


Чим сильніше аніон утримує іон H^+ , тим важче здійснюється прямий процес і легше – зворотний. Тому при зменшенні K_d кислоти зменшується стійкість амонійної солі. Так, NH_4Cl (сіль сильної кислоти HCl) стабільна за кімнатної температури, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ($K_{d_1 \text{H}_2\text{CO}_3} = 4,2 \cdot 10^{-7}$) в цих умовах помітно розкладається, а NH_4OH , який можна розглядати як сіль H_2O ($K = 1,8 \cdot 10^{-16}$), не може бути виділений у вигляді індивідуальної речовини.

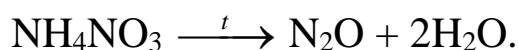
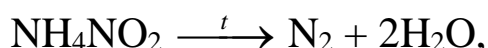
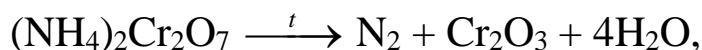
Амонійні солі летких кислот під час нагрівання розкладаються, виділяючи газоподібні продукти, які при охолодженні знову дають сіль



Якщо сіль утворена нелетючою кислотою, нагріванням можна видаляти NH_3 і в залишку буде кислота



Якщо аніон амонійної солі містить атом-окисник, то за її нагрівання відбувається реакція внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення, наприклад

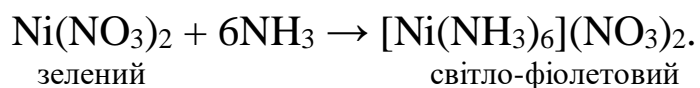
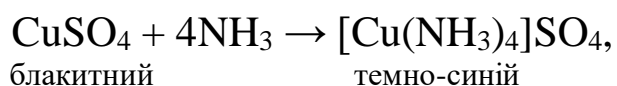


Відновну активність солей амонію можна також показати на прикладі реакції



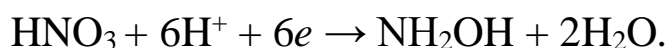
Аналогічні реакції відбуваються із оксидами інших металів. Тому NH_4Cl застосовують при паянні металів.

Утворення амінокомплексів також є різновидом прояву електронно-донорних властивостей молекул аміаку, що у вигляді ліганду входять у багато комплексних сполук. При додаванні надлишку NH_3 до розчинів солей d -елементів утворюються їх амінокомплекси. Комплексоутворення зазвичай супроводжується зміною забарвлення



Особливо міцні так звані хелати – комплекси, що містять полідентатні ліганди. Наприклад, мідна сіль аміноацетатної кислоти практично не дисоціює у водному розчині на іони, оскільки кожен аніон солі в результаті комплексоутворення «прив'язаний з двох сторін» до катіону міді карбоксильною та аміно-групою.

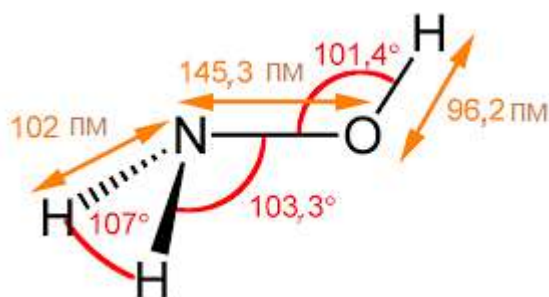
Гідроксиламін як похідне аміаку, в якому один атом Гідрогену замінений групою ОН. NH_2OH одержують електрохімічним відновленням HNO_3 зі свинцевим катодом. На катоді відбуваються процеси, що сумарно виражаються рівнянням



Проводять також відновлення нітриту NaNO_2 з допомогою SO_2 (метод Рашига)



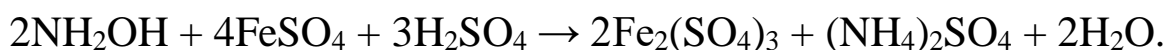
Гідроксиламін – кристалічна речовина, токсична. Будова молекули така, що атом Нітрогену розташований у вершині піраміди, а в основі знаходяться атоми О і Н.



Гідроксиламін – відновник, при дії на нього окисників виділяються N_2 або N_2O , наприклад



У деяких реакціях NH_2OH буває окисником, тоді він відновлюється до NH_3 або NH_4^+



Подібно NH_3 , гідроксиламін реагує із кислотами, утворюючи солі гідроксиламонію



Іон $[\text{NH}_3\text{OH}]^+$ має тетраедричну будову.

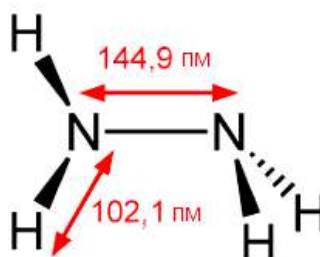
Більшість солей гідроксиламонію розчиняється у воді. На практиці зазвичай використовують не NH_2OH , який нестабільний і вибуховий, а солі гідроксиламонію. Вільний NH_2OH може бути отриманий із солей гідроксиламонію при дії лугів.

Інші сполуки Нітрогену з Гідрогеном.

Гідразин N_2H_4 отримують окисненням аміаку Натрій гіпохлоритом у водному розчині (метод Рашига)

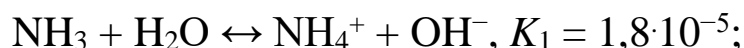


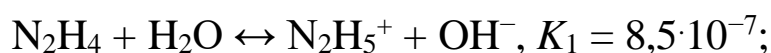
Гідразин – рідина із запахом, що нагадує запах аміаку, токсичний, вибуховий. Часто використовують не безводний гідразин, а гідразин-гідрат $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Молекула N_2H_4 складається з двох груп NH_2 , повернутих щодо одна одної. Така структура обумовлює полярність молекули N_2H_4 , $\mu = 0,62 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.



Завдяки наявності двох неподілених пар електронів у атомів N гідразин здатний до приєднання іонів Гідрогену, легко утворюються сполуки гідрозонію: гідроксид $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$), хлорид $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$) та ін. Більшість солей гідрозонію розчиняється у воді.

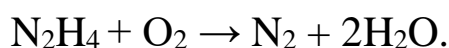
Порівняємо силу основ, що утворюються у водному розчині NH_3 , NH_2OH та N_2H_4





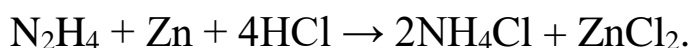
Таким чином, із зазначених електролітів найбільш сильною основою у водному розчині є аміак NH_3 .

За стійкістю N_2H_4 значно поступається NH_3 , оскільки зв'язок N–N не дуже міцний. Гідразин горить на повітрі

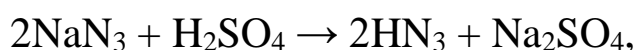


У розчинах гідразин також окислюється до N_2 .

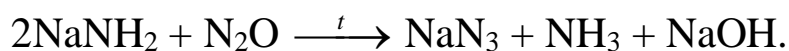
Відновити гідразин (до NH_3) можна лише сильними відновниками, наприклад, Zn , Ti^{3+} , Sn^{2+}



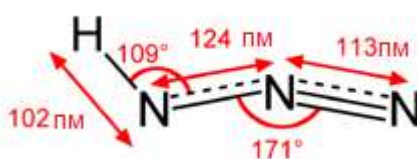
Азидна кислота (гідроген азид) HN_3 . Азидну кислоту одержують дією H_2SO_4 на натрій азид NaN_3



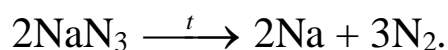
який синтезують за реакцією



HN_3 – рідина з різким запахом, вибухонебезпечна, її розведені водні розчини не вибухові. Молекула має таку будову



HN_3 – слабка кислота. Азиди лужних і лужноземельних металів невибухові (за винятком LiN_3), за нагрівання дають чисті азот і метал

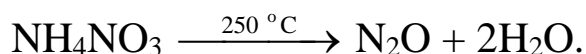


Азиди важких металів – сильні вибухові речовини. Наприклад, плюмбум(II) азид $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ вибухає від удару і використовується як детонатор у капсулях-детонаторах.

7.2.3. Оксигенвмісні сполуки Нітрогену

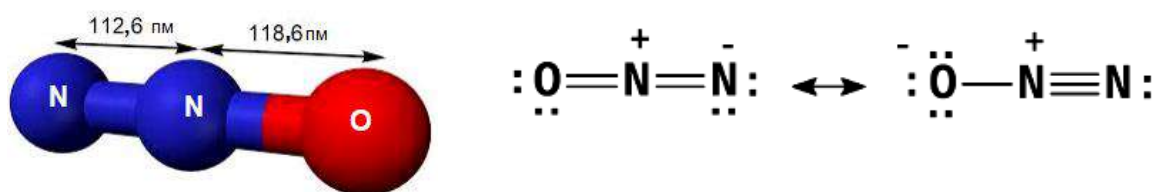
Відомо шість Нітроген оксидів. За винятком, всі вони надзвичайно токсичні. Небезпека отруєння збільшується наявністю латентного періоду тривалістю кілька годин.

Нітроген(I) оксид N_2O одержують нагріванням амоній нітрату



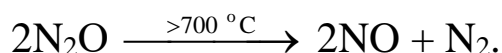
N_2O – безбарвний газ зі слабким приємним запахом та солодкуватим смаком. Вдихання невеликих кількостей N_2O викликає стан, подібний до сп'яніння («звеселяючий газ»). Великі кількості N_2O викликають наркоз. N_2O використовується як хірургічний наркотик.

Молекула N_2O має лінійну будову. Хімічний зв'язок у N_2O може бути описаний накладенням валентних схем з переважанням першої з них

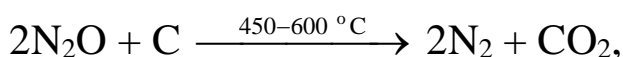


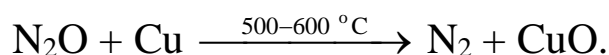
За кімнатної температури реакційна здатність N_2O невелика. Він мало розчиняється у воді і не реагує з нею, це несолеутворюючий оксид.

За нагрівання вище $500\text{ }^\circ C$ N_2O розкладається на N_2 та O_2 . У ще більш високотемпературному інтервалі можливе диспропорціювання N_2O

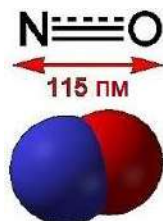


Крім кисню N_2O – єдиний газ, в якому спалахує тліюча лучинка. Розчин H_2SO_3 відновлює N_2O до N_2 , Sn^{2+} – до NH_2OH , Ti^{3+} – до NH_3 . В атмосфері N_2O деякі метали і неметали згоряють так само активно, як і в кисні, але для ініціювання реакції необхідне високотемпературне нагрівання



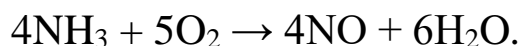


Нітроген(II) оксид NO.



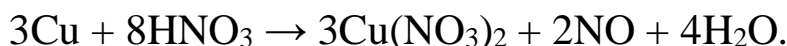
Вище зазначалося, що NO можна одержати при взаємодії N_2 і O_2 за температур в інтервалі 3000–4000 °С. Це єдиний з усіх оксидів Нітрогену, який можна отримати з простих речовин.

NO отримують у виробництві HNO_3 каталітичним окисненням аміаку



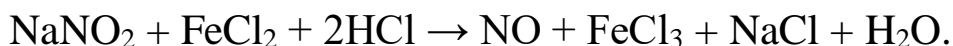
Реакція йде при пропусканні суміші NH_3 та O_2 через сітку з платино-родієвого (5–10 % Rh) дроту, який є каталізатором.

У лабораторії NO отримують, діючи 30 %-ною HNO_3 на мідь



NO_2 , що утворюється при цьому в невеликій кількості, видаляють, пропускаючи газ через воду, в якій NO_2 , на відміну від NO, добре розчинний.

Для отримання NO можна також використовувати реакцію



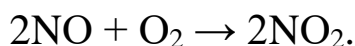
NO – безбарвний газ. З водою NO не реагує, це несолеутворюючий оксид.

Хоча NO – термодинамічно нестійка сполука, вона практично не розкладається на N_2 та O_2 за нагрівання до 1000 °С. Вище 700 °С реакцію розкладання NO інтенсивно каталізують Na_2O і BaO .

У присутності кисню окислюється до NO_2 .

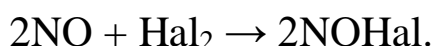
Наявність неспареного електрона на розпушуючої орбіталі зумовлює деяку схильність NO до утворення димера ON–NO. Рідкий NO містить 25 % молекул N_2O_2 , а твердий нітроген(II)

оксид повністю складається з них. Димеризація NO позначається на перебігу його окиснення

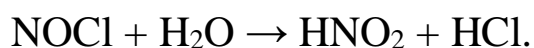


На відміну від переважної більшості реакцій швидкість цієї реакції з підвищенням температури зменшується. Це пов'язано з тим, що взаємодіють із киснем не молекули NO, а димери N₂O₂. За кімнатної температури окиснення NO відбувається миттєво.

До реакцій окиснення NO відносяться реакції *утворення нітрозилгалогенідів* NOHal

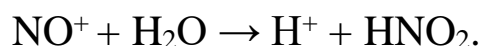


Стійкість цих сполук швидко зменшується у ряду NOF – NOCl. Хлористий нітрозил NOCl – бурий газ, є хлорангідридом нітритної кислоти

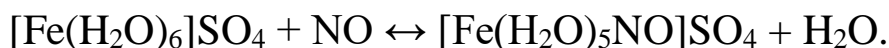


Молекула NOCl легко відщеплює атом Хлору, тому її можна використовувати для хлорування.

У водному розчині нітрозил-іон NO⁺ гідролізується



Відомо багато комплексів, що містять NO (нітрозил). Якісною реакцією на NO є утворення бурого комплексу при взаємодії із ферум(II) сульфатом у розчині



За нагрівання протікає зворотна реакція і забарвлення зникає.

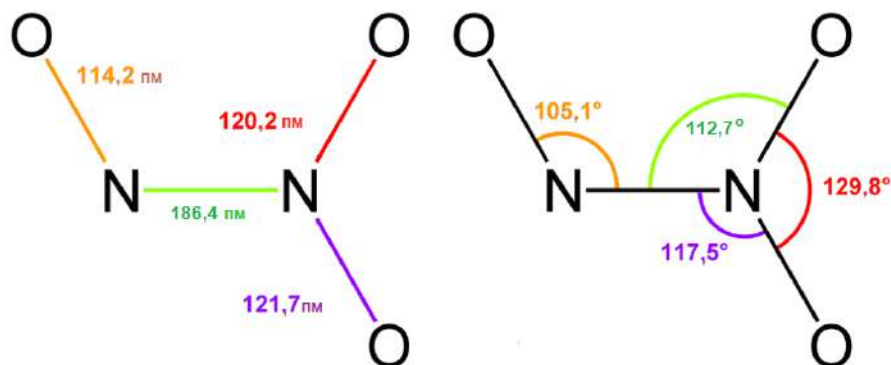
При дії NO на губчасте залізо при високому тиску утворюється ферум тетранітрозил Fe(NO)₄. Відомі нітрозили Ru і Cr.

Нітроген(III) оксид N₂O₃ утворюється за реакцією



Рівновага реакції навіть при 25 °C зсунута вліво, що свідчить про малу стійкість N₂O₃. За 25 °C рідина зеленого кольору, отримана плавленням N₂O₃, містить тільки 10 % N₂O₃, решта – інші

сполуки Нітрогену: NO_2 , NO , N_2O_4 . За $-102\text{ }^\circ\text{C}$ N_2O_3 твердне у світло-сині кристали. Молекула N_2O_3 має будову



При розчиненні у воді виходить нітритна кислота HNO_2 .

Нітроген(IV) оксид NO_2 – газ червоно-бурого кольору утворюється при окисненні NO . У лабораторії його отримують нагріванням $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ або дією H_2SO_4 на NaNO_2 і наступним окисненням киснем NO , що міститься в газовій суміші.

За $22\text{ }^\circ\text{C}$ NO_2 перетворюється на рідину, яка твердне за $-11\text{ }^\circ\text{C}$. У газоподібному та рідкому NO_2 відбувається екзотермічний процес димеризації

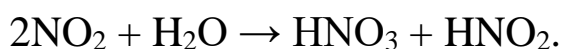


Відповідно до принципу Ле Шательє рівновага зміщується праворуч за зниження температури, тому рідкий NO_2 в основному складається з N_2O_4 , а твердий є чистим N_2O_4 . Зміна молекулярного складу проявляється у забарвленні: газоподібний NO_2 має червоно-буре забарвлення, рідкий – жовте, твердий – безбарвний.

Структури молекул NO_2 і N_2O_4 наступні



При розчиненні NO_2 у воді утворюються дві кислоти



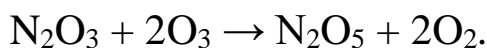
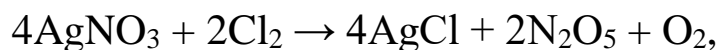
Аналогічно протікає взаємодія із лугами



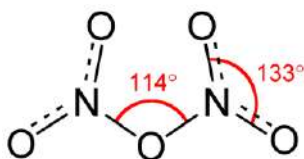
За $t > 500$ °C NO_2 розкладається на NO і O_2 .

За підвищеної температури NO_2 – один з найбільш енергійних окисників, в ньому горять С, S, Р.

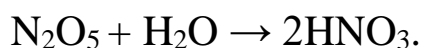
Нітроген(V) оксид N_2O_5 одержують дегідратацією нітратної кислоти P_2O_5 або за реакціями



N_2O_5 – кристалічна речовина. Будова N_2O_5 наступна



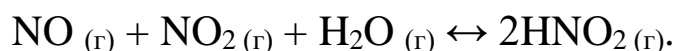
При взаємодії із водою утворює нітратну кислоту



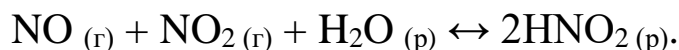
За кімнатної температури N_2O_5 поступово розкладається на NO_2 і O_2 .

N_2O_5 – сильний окисник.

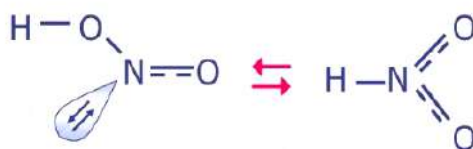
Нітритна кислота HNO_2 відома тільки в розведеному водному розчині та газовій фазі. Методом одержання є взаємодія нітроген(II) та нітроген(IV) оксидів у газовій фазі



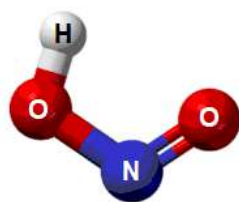
Одержання HNO_2 в розчині можливе взаємодією її солей із кислотами або за реакцією



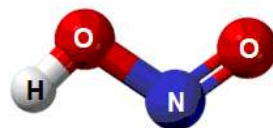
Молекула HNO_2 існує у двох таутомірних формах



Для першої можливі дві конфігурації.



цис-



транс-ізомер стійкіше

HNO_2 – кислота середньої сили ($K = 5 \cdot 10^{-4}$). Поряд з кислотною дисоціацією незначною мірою відбувається дисоціація з утворенням іонів NO^+ і OH^- , що посилюється в дуже кислих розчинах. Підтвердженням основної функції HNO_2 є можливість утворення похідних нітрозилу $(\text{NO}^+)\text{X}^-$, зокрема нітрозил гідросульфату NOHSO_4 (нітрозилсульфатна кислота).

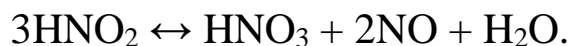
Нітритна кислота, в якій Нітроген має проміжний ступінь окиснення +3, виявляє окисно-відновну двоїстість. Сильні окисники переводять NO_2^- у NO_3^-



Сильні відновники зазвичай відновлюють HNO_2 до NO

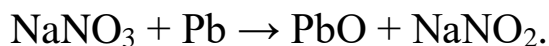


Відбувається також процес диспропорціювання



Реакції сприяє нагрівання та дія сильних кислот.

Солі нітритної кислоти – *нітрити* можна отримувати дією N_2O_3 на гідроксиди металів або відновленням нітратів, наприклад



Реакція відбувається при сплавленні свинцю та нітрату. З отриманої суміші NaNO_2 отримують розчиненням у воді. У промисловості для отримання NaNO_2 використовують реакцію



Нітрити стійкіші за HNO_2 , але тільки нітрити лужних металів плавляться без розкладання. При термічному розкладанні нітритів утворюється оксид металу, NO і NO_2 . Нітрити лужних металів розкладаються вище за температури їх

плавлення, утворюючи оксиди або пероксиди металів, NO і O₂, так як за високих температур NO₂ розкладається на NO і O₂.

Нітратна кислота HNO₃ може бути отримана декількома способами. У промисловості використовують каталітичне окиснення NH₃ до NO, потім NO окисляють киснем повітря до NO₂ і суміш NO₂ з надлишком повітря поглинають водою (або нітратною розведеною кислотою). Відбуваються реакції, які сумарно виражаються рівнянням



Так отримують 50 %-ну нітратну кислоту.

Кислоту, що містить 98 % HNO₃, отримують перегонкою 50 %-ної HNO₃ з додаванням H₂SO₄ як водовіднімного засобу. Крім того, 98 %-ну HNO₃ виробляють шляхом взаємодії рідкого оксиду N₂O₄, води та кисню під тиском 5 МПа. Безводну (100 %-ну) HNO₃ можна отримати виморожуванням 98 %-ної кислоти.

Будова молекули HNO₃ наступна



Нітратна кислота – безбарвна рідина, що димить на повітрі, $t_{\text{кип}} = 84 \text{ }^\circ\text{C}$. Високонцентрована HNO₃ має зазвичай буре забарвлення внаслідок процесу розкладання, що відбувається на світлі



Також HNO₃ розкладається за нагрівання. Нітратну кислоту можна переганяти (без розкладання) лише за зниженого тиску. З водою HNO₃ утворює азеотропну суміш, яка містить 68,4 % HNO₃ і киплячу за 121,9 °C (при 101 кПа).

Нітратна кислота – токсична речовина, її пари сильно отруйні і подібно оксидам Нітрогену мають «уповільнену» дію. Попадання концентрованої нітратної кислоти на шкіру призводить до тяжких опіків.

Концентрована HNO_3 – сильний окисник. З металів у ній стійкі лише Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta; метали Al, Fe, Co, Ni, Cr (а також нержавіючі сталі) вона «пасивує» в результаті утворення малорозчинної оксидної плівки. При окисненні речовин нітратною кислотою виходить суміш продуктів її відновлення. Вони залежать від природи відновника, температури та концентрації кислоти (рис. 7.2). Зазвичай серед продуктів відновлення переважають NO і NO_2 . Активні метали (Mg, Zn та інш.) відновлюють розведену HNO_3 до NH_4NO_3 . Запис рівнянь окисно-відновних реакцій з участю HNO_3 зазвичай умовний – вказують тільки один продукт відновлення, що утворюється в найбільшій кількості.

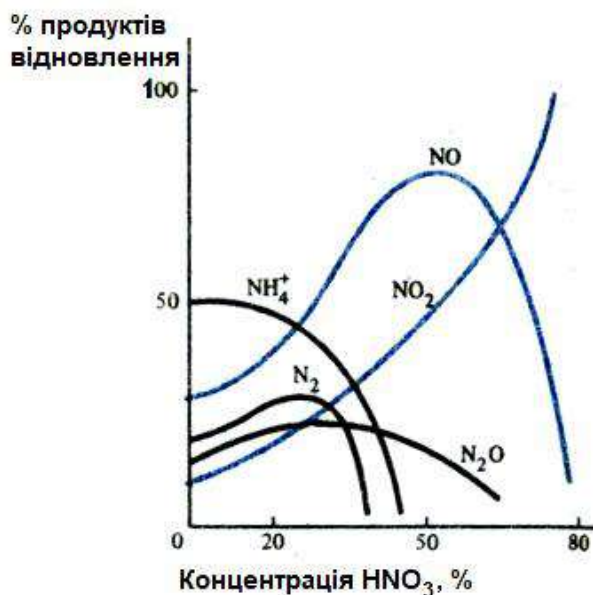
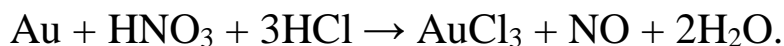
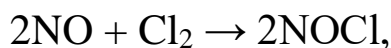
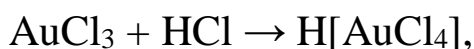


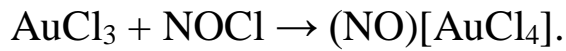
Рис. 7.2. Залежність вмісту продуктів відновлення нітратної кислоти залізом від її %-концентрації

Суміш концентрованих HNO_3 і HCl (1 : 3), названа *царською горілкою*, розчиняє золото та платинові метали (Pt, Pd, Os, Ru). Реакцію із золотом зазвичай записують так



Однак при цьому протікають процеси

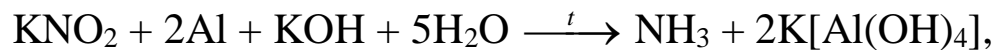




Розчинення золота та платинових металів у царській горілці стає можливим завдяки комплексоутворенню, а велика швидкість процесу забезпечується наявністю в розчині хлору та нітрозил хлориду, які активно взаємодіють з цими металами.

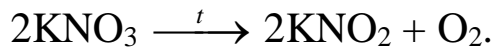
HNO_3 – сильна кислота. Її солі – *нітрати* одержують дією HNO_3 на метали, оксиди, гідроксиди або карбонати. Всі нітрати добре розчиняються у воді. Їхні розчини мають незначні окисні властивості.

Цинк та алюміній у лужному розчині відновлюють нітрати та нітриту до NH_3



Окисна активність нітратів виявляється за нагрівання. Так сплавленням нижчих оксидів ряду *d*-елементів (Cr, Mn, Fe та ін.) з нітратами можна отримати сполуки висших ступенів окиснення цих елементів.

За нагрівання нітрати розкладаються. Нітрати лужних металів перетворюються на нітриту



Солі інших металів утворюють оксиди



При розкладанні нітратів інших металів, оксиди яких нестабільні виділяється вільний метал



Інакше відбувається розкладання NH_4NO_3 . За невисоких температур він розкладається на N_2O і H_2O , а за високих температур і вибуху утворюються N_2 , O_2 і H_2O . Детонація викликає вибух NH_4NO_3 , оскільки реакція



сильно екзотермічна.

7.2.4. Використання азоту та сполук Нітрогену

Азот. Найбільша кількість азоту йде на синтез аміаку, з якого потім одержують HNO_3 та інші хімічні продукти: добрива та органічні речовини. Азот – найдешевший хімічно інертний газ, його використовують у органічних і неорганічних синтезах, що вимагають відсутності кисню. Рідкий азот підтримує низьку температуру.

Велика роль азоту в металургійних процесах. Зазвичай його присутність погіршує властивості металів, тому прагнуть запобігти взаємодії металу з азотом або видалити з металу азот, що міститься в ньому. При отриманні високоякісних сталей азот видаляють добавкою титану (у вигляді сплаву із залізом – феротитану). Титан утворює дуже міцний титан нітрид, який переходить у шлак. Водночас проводять азотування поверхні сталі. Ферум нітриди, що утворилися, значно збільшують твердість поверхневого шару виробу.

Майже всі *вибухові речовини*, що використовуються, являють собою нітрогенвмісні сполуки або суміші. Як детонатор зазвичай застосовують плюмбум(II) азид $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

Аміак використовується для виробництва азотних добрив (амоній нітрат, амоній сульфат і сечовина), вибухових речовин та полімерів, нітратної кислоти (контактним методом), соди (за аміачним методом) та інших продуктів хімічної промисловості. Зріджений аміак і водний розчин аміаку застосовують безпосередньо як азотне добриво. Рідкий аміак використовують як розчинник. У холодильній техніці використовується як холодильний агент. Аміак є протиморозною добавкою для сухих будівельних розчинів, що відноситься до прискорювачів. У медицині 10 % розчин аміаку, найчастіше званий нашатирним спиртом, застосовується при непритомних станах (для збудження дихання).

Нітроген(I) оксид використовується переважно як засіб для інгаляційного наркозу. Використовується для поліпшення технічних характеристик двигунів внутрішнього згорання, в ракетних двигунах – як окисник.

Нітроген(III) оксид застосовується для синтезу високочистих нітритів лужних металів з їхніх лугів.

Нітроген (IV) оксид застосовується при виробництві сульфатної та нітратної кислот. Також NO_2 є окисником у рідкому ракетному паливі та сумішевих вибухових речовинах. N_2O_4 широко використовується в ракетній техніці як висококиплячий (некриогенний) окисник ракетного палива. Це другий за частотою використання окисник палива після рідкого кисню.

Нітратна кислота застосовується в харчовій промисловості при безрозбірному митті обладнання (труб, насосів, теплообмінників, ємностей та інше); у виробництві мінеральних добрив; у військовій промисловості у виробництві вибухових речовин, як окисник ракетного палива, у синтезі різних речовин, у тому числі отруйних; у виробництві барвників та ліків (нітрогліцерин); в основному органічному синтезі (нітроалкани, анілін, нітроцелюлоза, тротил).

Нітрити використовуються як відбілювачі, складові антикорозійного покриття та вибухівки. Натрій нітрит застосовується у синтезі гідроксиламіну та у виробництві органічних діазобарвників. У харчовій промисловості застосовують калій та натрій нітрити, які є фіксаторами кольору та консервантами.

Нітрати застосовуються як добрива (селітри), вибухові речовини (амоніти), у процесі одержання скла, у виробництві ліків, як харчові добавки при виробництві ковбас, у піротехніці, як компоненти ракетного палива.

Концентрований розчин $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ розчиняє целюлозу. При видавлюванні отриманого розчину через найтонші отвори у воду целюлоза виділяється знову, утворюючи штучне волокно.

7.3 Фосфор

Назва «фосфор» означає «світлоносний» (перших дослідників Фосфору особливо дивувала його здатність світитися у темряві).

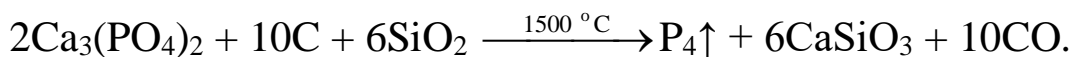
Для Фосфору характерні наступні ступені окиснення: -3 (фосфін PH_3); $+1$ (натрій гіпофосфіт NaH_2PO_2); $+3$ (фосфітна кислота H_3PO_3 , фосфор трихлорид PCl_3); $+5$ (фосфор(V) оксид

P_2O_5 , фосфатна кислота H_3PO_4 та її солі, солі поліфосфатних кислот $nP_2O_5 \cdot mH_2O$, фосфор пентахлорид PCl_5 , фосфор оксохлорид $POCl_3$).

7.3.1. Алотропні модифікації Фосфору, їх одержання, фізичні та хімічні властивості

Вміст фосфору в земній корі становить 0,04 %, а в організмі людини 1 %. Основними мінералами Фосфору є фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ та апатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ ($X = F, Cl, OH$).

Одержання. Фосфор отримують в електричних печах за реакцією



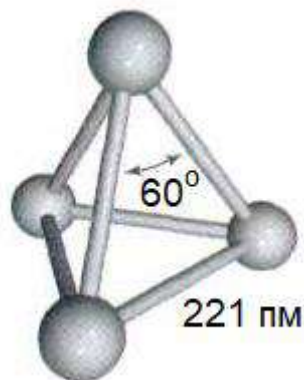
Пари фосфору конденсують під водою, при цьому утворюється білий фосфор.

Алотропні модифікації Фосфору та їх властивості. Відомо 11 алотропних модифікацій Фосфору, найбільш вивчені білий (жовтий), червоний та чорний.

Білий фосфор. Пара фосфору складається з молекул P_4 , вище $800^\circ C$ вони розпадаються на P_2 . При швидкому охолодженні пари фосфору виходить білий фосфор. Це біла зі слабким жовтим відтінком кристалічна речовина, $t_{пл.} = 44^\circ C$, $t_{кип.} = 280^\circ C$. Завдяки леткості він має своєрідний запах. Дуже м'який (м'якше воску). Білий фосфор легко окислюється, і його зберігають під водою і в темряві (на світлі перетворюється на червоний фосфор).

Білий фосфор є вогненебезпечною та надзвичайно токсичною речовиною. Він легко спалахує (можливе самозаймання), температура запалення $\approx 40^\circ C$. Його легко запалити, доторкнувшись до нього судиною з гарячою водою. Горіння супроводжується розбрикуванням, попадання бризок палаючого фосфору на шкіру призводить до важких опіків. При тривалому впливі малих доз фосфору відбувається хронічне отруєння організму, що супроводжується руйнуванням кісток. Також сильно отруйні сполуки Фосфору низьких ступенів окиснення. Отруєння білим фосфором може відбуватися через шкіру, оскільки фосфор ліпоїдорозчинний.

Білий фосфор має молекулярну кристалічну решітку, що складається з тетраедричних молекул P_4 . Така структура



зумовлює легкоплавкість, високу леткість і розчинність білого фосфору в неполярних розчинниках (особливо CS_2). Висока хімічна активність пояснюється значною напруженістю зв'язків (кут $P-P-P$ дуже малий).

Червоний фосфор – темно-червона дрібнокристалічна малолетюча речовина. Нерозчинний в органічних розчинниках. Це форма фосфору, що найбільш використовується. Його одержують із білого фосфору тривалим (≈ 50 год) нагріванням без доступу повітря в закритій посудині за $280-340^\circ C$. Перетворення прискорюють малі кількості йоду. Перехід у стійкішу червону модифікацію за кімнатної температури відбувається дуже повільно. Червоний фосфор не є однорідним продуктом, його властивості трохи залежать від умов отримання.

Червоний фосфор майже не отруйний і менш вогнебезпечний, ніж білий. Температура займання $\approx 240^\circ C$. Самозаймання червоного фосфору немає, проте запалити його легко, і горіння протікає дуже бурхливо. З окисниками утворює сильно вибухові суміші.

Чорний фосфор – найбільш стійка форма фосфору. Він утворюється з білого за $\approx 1,2$ ГПа та $200^\circ C$. Зниження тиску до атмосферного не призводить до зворотного переходу до білого фосфору. Чорний фосфор на вигляд і властивості нагадує графіт, жирний на дотик, легко розділяється на лусочки. Напівпровідник. За кімнатної температури він ні в чому не розчиняється. Хімічно малоактивний, неотруйний. Температура його займання дорівнює $490^\circ C$. Кристалічна решітка чорного

фосфору складається з «ребристих» шарів атомів Р, відстань між якими 368 пм (рис. 7.3).

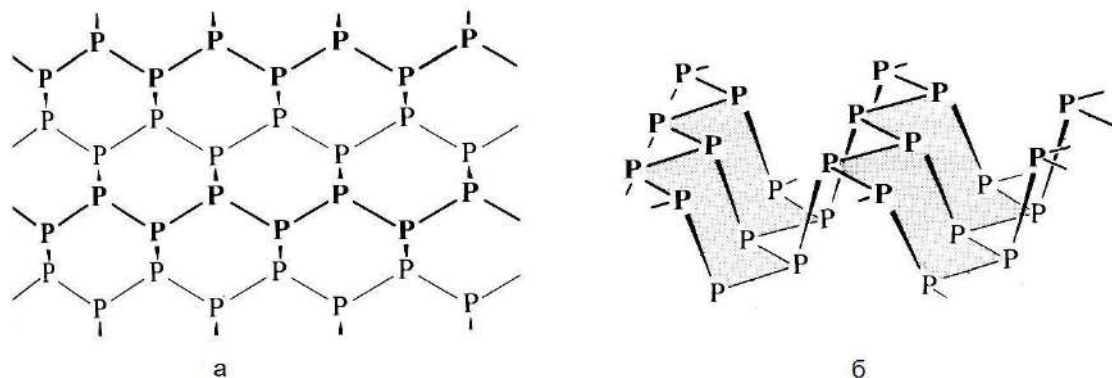
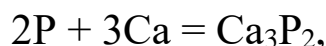


Рис. 7.3. Фрагмент структури атомного шару чорного фосфору:
а – вид зверху; б – вид збоку

Хімічні властивості. Хоча Фосфор є електронним аналогом Нітрогену, наявність у валентному електронному шарі атома вільних *d*-орбіталей робить сполуки Фосфору не схожими на сполуки Нітрогену.

Відмінність між сполуками Нітрогену і Фосфору аналогічно відмінності при переході від Карбону до Силицію та пов'язана з утворенням донорно-акцепторних π -зв'язків між атомами Фосфору та донорами електронних пар, особливо Оксигеном. Тому при переході від N до P міцність зв'язків E–H внаслідок збільшення розміру атома знижується, проте зв'язки E–O значно зміцнюються. Утворення донорно-акцепторних зв'язків пояснює інтенсивну взаємодію P з киснем, стійкість і різноманітність оксигенвмісних сполук Фосфору.

Фосфор може виявляти властивості як окисника, так і відновника. У реакціях з металами він виступає як окисник

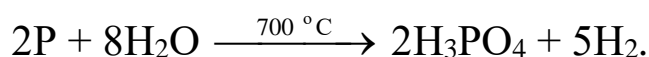


з типовими неметалами як відновник. Фосфор легко реагує з киснем, галогенами, сіркою, але не реагує з воднем. Повільне окиснення фосфору на повітрі (але не в чистому кисні) супроводжується його світінням – хемолюмінесценцією, що також спостерігається при окисненні деяких сполук Фосфору (PH₃ та інш.). Ступінь окиснення Фосфору у сполуках з залежить від кількості неметала-окисника. За його надлишку реалізується найвищий ступінь окиснення P (таблиця 7.2).

Ступені окиснення Фосфору у сполуках з неметалами

Кількість неметала-окисника	Нестача	Надлишок
Ступінь окиснення	+3	+5
Приклади	$P_4 + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3$ $P_4 + 6S \rightarrow 2P_2S_3$ $P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3$	$P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ $P_4 + 10S \rightarrow 2P_2S_5$ $P_4 + 10Cl_2 \rightarrow 4PCl_5$

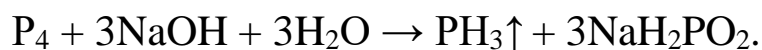
При нагріванні перебігає реакція фосфору з водою



Фосфор розчиняється в концентрованій нітратній кислоті



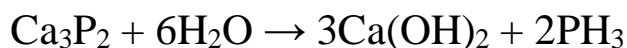
Перебуваючи в проміжному ступені окиснення P виявляє схильність до диспропорціювання



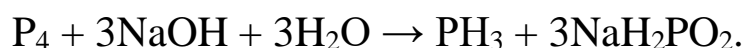
Цією властивістю він схожий із сіркою, кремнієм та галогенами.

7.3.2. Хімічні властивості сполук Фосфору

Фосфор гідрид (фосфін) PH_3 одержують не прямою взаємодією простих речовин, а гідролізом кальцій фосфіду



або нагріванням білого фосфору з концентрованим розчином лугу, при цьому перебігає реакція диспропорціювання



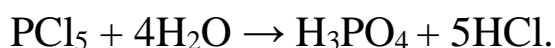
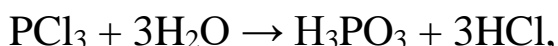
Фосфін PH_3 – газ з неприємним запахом (гнилої риби), мало розчинний у воді і на відміну від NH_3 не реагує з нею. PH_3 дуже отруйний.

З сильними кислотами PH_3 утворює солі фосфонію (PH_4^+) аналогічні солям амонію, але значно менш міцні. У воді вони повністю гідролізуються.

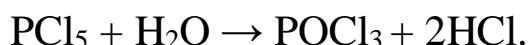
Фосфін – енергійний відновник. На повітрі він окислюється, утворюючи зрештою H_3PO_4 .

Дифосфін P_2H_4 (аналог гідразину) є рідиною, $t_{\text{пл}} = -99\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 63\text{ }^\circ\text{C}$. На повітрі він спалахує. P_2H_4 утворюється як побічний продукт при отриманні PH_3 гідролізом фосфідів.

Фосфор галогеніди PHal_3 і PHal_5 є галогенангідридами відповідних кислот

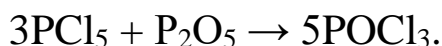


Друга реакція протікає у дві стадії, у першій з яких утворюється фосфор оксохлорид



Гідроліз фосфор галогенідів і POCl_3 необоротний.

Фосфор оксохлорид отримують також взаємодією PCl_5 з P_2O_5



Основні характеристики галогеновмісних сполук Фосфору наведені в таблиці 7.3.

Таблиця 7.3

Характеристики галогеновмісних сполук Фосфору

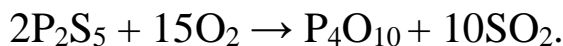
Сполука	Агрегатний стан	$t_{\text{пл.}},\text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}},\text{ }^\circ\text{C}$	Колір
PCl_3	рідина	-90	75	
PCl_5	твердий	159 (сублімація)	–	світло-жовтий
POCl_3	рідина	1	107	жовтий

Ці сполуки часто використовують в органічних синтезах. PCl_5 і POCl_3 легко відщеплюють хлор, тому є зручними агентами, що хлорують

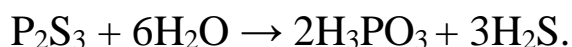


Зазначені речовини мають задушливий запах і токсичні.

Фосфор сульфіди можна отримати прямою реакцією між простими речовинами. Склад продуктів реакції змінний P_4S_x ($x = 3-7$). Це жовті кристалічні речовини. Вони легко спалахують і згоряють

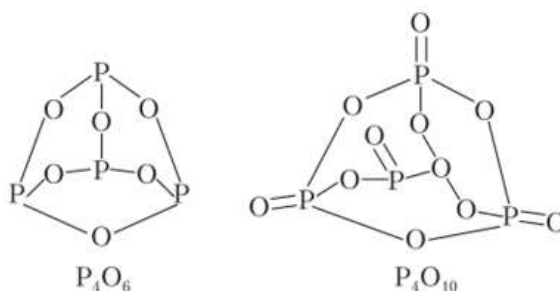


Фосфор сульфіди незворотно гідролізуються з утворенням сірководню та кислот Фосфору



Фосфор оксиди. За нестачею повітря при повільному окисненні білого фосфору одержують отруйний фосфористий ангідрид P_4O_6 , а за надлишком повітря або в кисні – фосфорний ангідрид P_4O_{10} . Окиснення P_4 киснем протікає лише у певному інтервалі концентрацій O_2 , який залежить від низки чинників (зокрема, від температури). Це пов'язане з ланцюговим механізмом процесу. Оксид P_4O_{10} утворюється також за нагрівання інших форм фосфору при надлишку кисню.

Будова молекул P_4O_6 та P_4O_{10} наступна



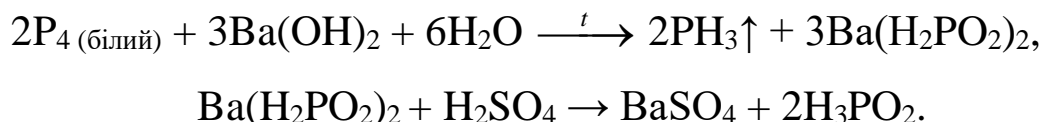
У структурі цих оксидів зберігається тетраедричне розташування атомів P, характерне для P_4 , ймовірно тому білий фосфор дуже легко окислюється. Структура P_4O_{10} аалогічна структурі сполук Si^{+4} . Навколо кожного атома P розташовані чотири атоми O, і суміжні тетраедри замикаються вершинами. У цьому виявляється схожість Фосфору з Силіцієм та відмінність його від Нітрогену.

Фосфор(V) оксид P_4O_{10} – білий порошок, дуже гігроскопічний, перевершує за інтенсивністю осушувальної дії

всі відомі речовини. Відомо кілька форм P_4O_{10} . α -Модифікація складається з окремих молекул P_4O_{10} . Вона виганяється за $359^\circ C$. При її нагріванні виходить щільніша полімерна β -модифікація, утворена шарами тетраедрів, що містять цикли з десяти PO_4 . За тривалого нагрівання цієї модифікації виходить ще щільніша γ -модифікація, що має тривимірну структуру з циклами з шести тетраедрів PO_4 . Формулу фосфорного ангідриду умовно записують P_2O_5 , оскільки неможливо коротко вказати молекулярний склад різних форм та їх вміст у зразках речовини.

Оксигенові кислоти Фосфору. Їх можна поділити на дві групи: які не мають зв'язку P–H і з таким зв'язком. Кислоти другої групи менш стійкі, вони швидше окислюються. Причиною є велика енергія зв'язку P–O проти P–H.

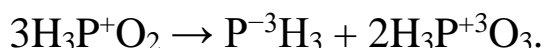
Одноосновна фосфорнуватиста кислота H_3PO_2 , що не має ангідриду, досить сильна ($K = 8,5 \cdot 10^{-2}$). Її отримують у процесі



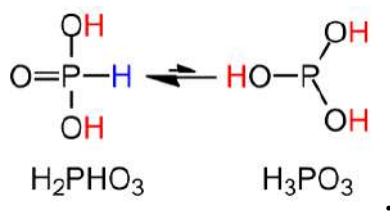
Солі фосфорнуватної кислоти – гіпофосфіти зазвичай добре розчиняються у воді. Гіпофосфіти та H_3PO_2 – енергійні відновники (особливо в кислому середовищі). Наприклад, вони відновлюють розчинені солі деяких металів (Cu, Ni та ін.) до вільного металу



При нагріванні спостерігається диспропорціювання P^+



(Орто)фосфітна (фосфориста) кислота H_3PO_3 утворюється при взаємодії P_4O_6 з холодною водою або при гідролізі PCl_3 . Це кристалічна речовина, $t_{пл.} = +74^\circ C$, двоосновна кислота середньої сили ($K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 2,6 \cdot 10^{-7}$). Для H_3PO_3 можлива таутомірна рівновага



яка у водному розчині практично повністю зсунута ліворуч. Для обох форм одержано органічні похідні.

Відомі також *пірофосфітна (пірофосфориста) кислота* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ та *солі метафосфітної (метафосфористої) кислоти*, що містять полімерні аніони $(\text{PO}_2)_n^{n-}$.

Більшість солей фосфористих кислот – фосфітів мало розчиняються у воді. Відомі одно- та двохзаміщені фосфіти. H_3PO_3 та її солі (фосфіти) є відновниками, наприклад

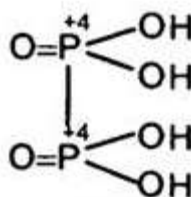


Проте активні метали у кислому розчині відновлюють H_3PO_3 до PH_3 .

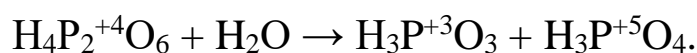
За нагрівання H_3PO_3 диспропорціює



Фосфорнувата кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – чотириосновна кислота середньої сили ($K_1 = 6,4 \cdot 10^{-3}$). Ангідрид її не відомий. Відома сполука P_2O_4 , але вона при взаємодії з водою дає $\text{H}_3\text{P}^{+3}\text{O}_3$ і $\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$, тобто диспропорціює подібно $\text{N}_2^{+4}\text{O}_4$.

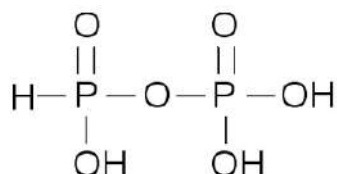


Фосфорнувата кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ утворюється (поряд з іншими кислотами Р) за повільного окиснення білого фосфору у вологому повітрі. Сіль її натрій гіпофосфат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ отримують дією суміші концентрованого розчину NaOH з H_2O_2 на червоний фосфор. Вільну кислоту виділяють у вигляді $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($t_{\text{пл.}} = 62 \text{ }^\circ\text{C}$) дією H_2SO_4 на її барієву сіль. При зберіганні $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ поступово розкладається, за нагрівання її розчинів диспропорціює



Відновні властивості $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ виражені слабо, вона окислюється до H_3PO_4 лише під дією дуже сильних окисників, наприклад KMnO_4 .

Фосфористофосфорна кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ – триосновна кислота має той же склад що і фосфорнувата кислота, але відрізняється від неї будовою



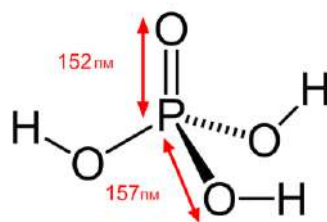
Цю ізополікислоту отримують за реакцією



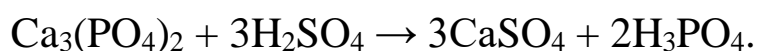
Фосфорнувата кислота при зберіганні поступово перетворюється на фосфористофосфору. Солі цієї кислоти називають фосфітофосфатами.

Фосфорні кислоти зі ступенем окиснення фосфору +5. Найбільше практичне значення мають ортофосфорна (фосфатна) та поліфосфорні (поліфосфатні) кислоти. Їхня загальна формула $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

(Орто)фосфатна кислота H_3PO_4 – кислота середньої сили, має таку будову



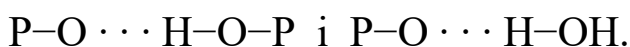
Це тверда речовина з $t_{\text{пл.}} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$. Зазвичай застосовують 80 %-ний розчин H_3PO_4 – в'язку рідину. Фосфатну кислоту одержують з фосфориту



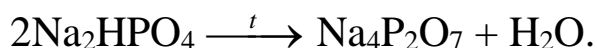
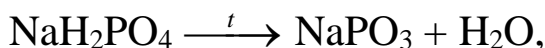
або взаємодією з водою P_2O_5 , отриманого спалюванням фосфору



Розплавлена H_3PO_4 та її концентровані розчини мають велику в'язкість, що обумовлено утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків



Фосфатна кислота утворює одно-, дво- та тризаміщені солі. Первинні (однозаміщені) фосфати або дигідрофосфати мають кислу реакцію, вторинні (двозаміщені) або гідрофосфати – слаболужну, третинні (тризаміщені) нормальні – лужну. рН 1 %-них розчинів NaH_2PO_4 , NaHPO_4 і Na_3PO_4 відповідно становить 4,6; 8,9 та 12,1. Первинні фосфати зазвичай добре розчиняються у воді, майже всі вторинні і третинні розчинні мало. Прожарювання солей призводить до наступних результатів



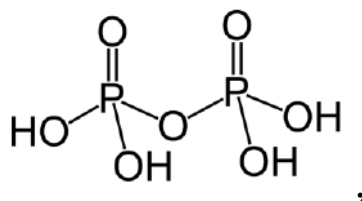
Третинні фосфати при прожарюванні не розкладаються, винятком є $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Поліфосфатні кислоти за структурою поділяються на ланцюжкові та кільцеві. З поліфосфатних кислот найбільш використовуваними є дифосфатна (дифосфорна, пірофосфорна або пірофосфатна) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та поліметафосфатні кислоти $(\text{HPO}_3)_n$, яких існує декілька, їх умовно позначають загальною назвою «метафосфатна кислота» і записують формулу HPO_3 . У водному розчині поліфосфатні кислоти поступово приєднують воду і перетворюються на H_3PO_4 . Ці процеси протікають дуже повільно протягом декількох місяців. Зворотні процеси протікають при зневодненні H_3PO_4



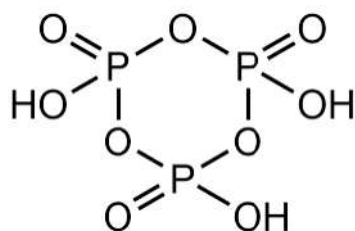
Поліфосфатні кислоти легко утворюють склоподібні фази.

Пірофосфатна кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ має будову



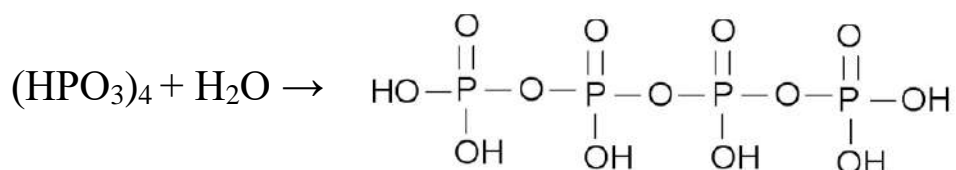
вона сильніша за фосфатну кислоту, для $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5 \cdot 10^{-10}$. Для $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ відомі кислоти $\text{Me}_2^+\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ та середні $\text{Me}_4^+\text{P}_2\text{O}_7$ солі. Перші добре розчиняються у воді, другі – мало розчинні.

Поліметафосфатні кислоти $(\text{HPO}_3)_n$ (де $n \geq 3$) є циклічними. Вони утворюються при зневодненні $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ або за взаємодії P_2O_5 з малою кількістю води.



Триметафосфорна кислота

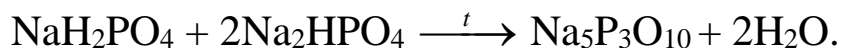
Це кристалічні, добре розчинні у воді кислоти середньої сили. При гідратації кислоти $(\text{HPO}_3)_4$ утворюється тетрафосфатна кислота



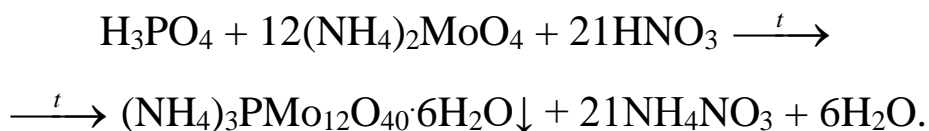
За сильного нагрівання метафосфатів відбувається послідовний перехід із відщепленням P_4O_{10}



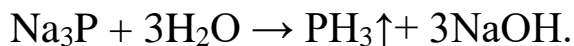
Поліфосфати утворюються за нагрівання гідрофосфатів та їх сумішей



Фосфорні кислоти можна відрізнити одну від однієї за їхньою реакцією з AgNO_3 : Ag_3PO_4 – жовтий осад, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і AgPO_3 – білі осад; по згортанню яєчного білка: H_3PO_4 і $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ не згортають білок, $(\text{HPO}_3)_n$ – згортає. Аналітичною реакцією на іон PO_4^{3-} є утворення яскраво-жовтого осаду амоній молібденфосфату



Фосфіди металів утворюються при безпосередній взаємодії фосфору з металами за високої температури. Найбільш активні метали утворюють солеподібні фосфіди, які за реакцією з водою розкладаються на фосфін та гідроксид металу



Фосфіди *d*-елементів часто бувають нестехіометричного складу, вони не розкладаються водою, мають напівпровідникові властивості.

7.3.3. Використання фосфору та сполук P

Елементний фосфор використовується для отримання P_2O_5 , H_3PO_4 , в органічних синтезах, у виробництві сірників (невелика кількість червоного фосфору наноситься на бічну поверхню сірникової коробки). Фосфор входить до складу низки металевих сплавів (фосфористі чавуни, бронзи та ін.).

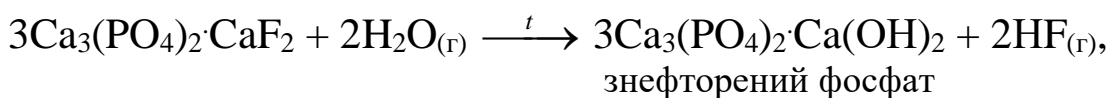
Сполуки Фосфору. P_2O_5 – найбільш ефективний хімічний осушувач, який знижує парціальний тиск парів води до 10^{-3} Па.

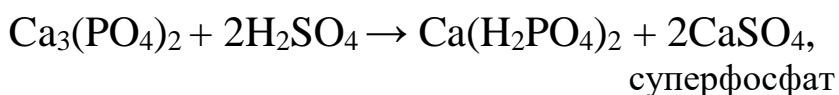
Фосфати та поліфосфати лужних металів входять до складу миючих засобів. Поліфосфати використовують як пом'якшувачі води, з іонами Ca^{2+} та Mg^{2+} утворюють хелатні комплекси і це перешкоджає появі накипу. Поліфосфати є добрими інгібіторами корозії металів. Пірофосфати входять до складу багатьох електролітів для отримання гальванічних покриттів.

Фосфор хлориди, POCl_3 і PH_3 застосовують для синтезу різних фосфорорганічних сполук, які мають біологічну активність і використовуються як лікарські препарати та засоби боротьби з сільськогосподарськими шкідниками.

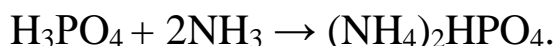
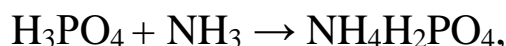
Добрива. Найбільше сполук Фосфору йде на виробництво добрив. Використовують як добрива подрібнений $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (фосфоритне борошно) та інші фосфати, одержувані за реакціями:

фосфорні добрива





азотно-фосфорні добрива – амофоси



Застосовують також нітрофоску, одержувану сплавленням, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4NO_3 , KCl або K_2SO_4 , фосфатний шлак та ін. Використання самого фосфоритного борошна обмежене його малою розчинністю, воно може застосовуватися тільки на кислих ґрунтах.

7.4 Арсен, Стибій, Бісмут

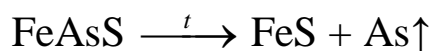
Назви елементів. «Арсенікум» походить від грецького «арсенікон» – сірчисті сполуки, «миш'як» означає отруту для мишей; «стибійум» від єгипетського «стиммі» – засіб для гриму; походження назви «бісмут» точно не встановлено.

Арсен у сполуках виявляє наступні ступені окиснення: -3 (арсин AsH_3 та арсеніди GaAs), $+3$ (As_2O_3 , AsCl_3 , солі арсенітної кислоти H_3AsO_3 , NaAsO_2 , As_2S_3) та $+5$ (солі арсенатної кислоти H_3AsO_4 , $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Для Стибію характерні ступені окиснення $+3$ (SbCl_3 , Sb_2S_3) та $+5$ (Sb_2O_5 , SbCl_5 , $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$), а для Бісмуту $+3$ (солі Bi^{3+} , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

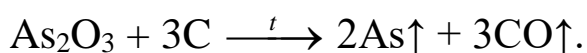
Вміст елементів у земній корі невеликий і становить 10^{-5} – 10^{-4} %. Найважливіші мінерали As , Sb і Bi вказані в таблиці 7.1. Оксигенові сполуки більш характерні для Sb і Bi , ніж для As . Оксиди утворюються в процесах вивітрювання сульфідних руд, які для Арсену достатньо стійкі.

7.4.1. Алотропні модифікації Арсену, Стибію і Бісмуту, їх одержання та фізичні властивості

Одержання. Миш'як отримують термічним розкладанням арсенопіриту

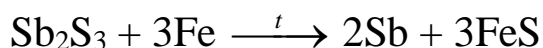


або відновленням його оксиду, що утворюється в результаті випалу сірчистої руди

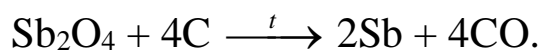
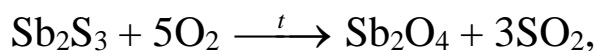


Для цього процесу зазвичай використовують As_2O_3 , що утворюється при окисному випалі поліметалевих руд, які завжди містять As.

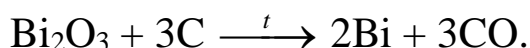
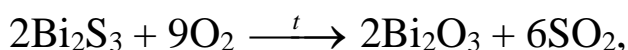
Сурму отримують сплавленням її сульфїду із залізом



або послїдовним проведенням процесів



Бісмут можна отримати за реакціями



Більшість бісмуту отримують переробкою анодних шламів, що утворюються при рафінуванні свинцю і міді.

Алотропні модифікації та їх фізичні властивості. Арсен та Стибій мають ряд алотропних модифікацій. Найбільш стійкі металеві форми сірого (As) та сріблясто-білого (Sb) кольору. Це крихкі речовини, що легко подрїбнюютьсЯ. Бісмут – метал сріблясто-білого кольору з невеликим рожевим відтїнком. Він менш крихкий, ніж сурма, але його легко розбити Бісмут – одна з небагатьох речовин, густина яких у рїдкому стані більше, ніж у твердому.

У пароподібному стані є молекули, відповідно, As_4 , Sb_4 і Bi_2 .

7.4.2. Хімічні властивості миш'яку, сурми і бісмуту

Конфігурація зовнішніх електронних оболонок атомів елементів у основному стані $(n-1)d^{10}ns^2np^3$.

Як і в інших головних підгрупах періодичної системи при переході від елементів зверху вниз стабілізується нижчий ступінь окиснення (+3), що відповідає залученню в хімічний зв'язок тільки p -електронів, що обумовлено відносним зростанням різниці енергій s - і p -станів. В цьому ж напрямку зростають металеві властивості елементів.

Для As приблизно однаково характерні ступені окиснення +5 та +3; для Sb частіше зустрічається ступінь окиснення +3; для Bi характерний ступінь окиснення +3, а сполуки з Bi^{+5} є сильними окисниками і перетворюються на сполуки Bi^{+3} .

При переході від As до Bi хімічний зв'язок у їх сполуках стає більш іонним, причому це сильніше виявляється для елементів у ступені окиснення +3. Наприклад, $AsCl_3$ – рідина, $SbCl_3$ – легкоплавка і летюча тверда речовина, $BiCl_3$ – типова сіль. У тій же послідовності збільшуються основні властивості оксидів та гідроксидів, причому сполуки з низьким ступенем окиснення елемента менш кислотні.

Сполуки As , Sb і Bi отруйні. Особливо небезпечні сполуки As^{+3} і AsH_3 .

З воднем, азотом і вуглецем As , Sb і Bi не реагують.

Взаємодія з киснем дає оксиди E_2O_3 .

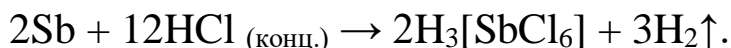
Реакція з галогенами протікає енергійно з отриманням $EHal_3$ (переважно) і $EHal_5$.

При взаємодії сірки з простими речовинами утворюються сульфіди As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , Bi_2S_3 .

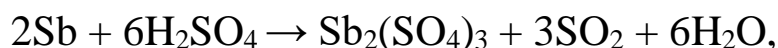
З металами As , Sb і Bi утворюють інтерметалеві сполуки. В реакції з деякими активними металами можна одержати арсеніди, стибіди (антимоніди, «Антимоніум» – інша назва Sb) та бісмутиди, наприклад, Ca_3As_2 і Mg_3As_2 , які нагадують солі, при взаємодії з водою дають арсин AsH_3 .

Арсеніди і антимоніди GaAs, InAs, GaSb, InSb – алмазоподібні за структурою речовини з напівпровідниковими властивостями.

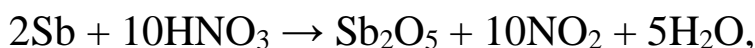
Взаємодія з кислотами визначається стандартним електродним потенціалом E^{3+}/E^0 , який дорівнює, В: As +0,30; Sb +0,20; Ві +0,215, тобто у ряді напруг дані елементи розташовані між Н і Сu, тому вони не витісняють водень із кислот. Винятком є взаємодія Sb з хлоридною кислотою, яка здійснюється завдяки утворенню комплексу



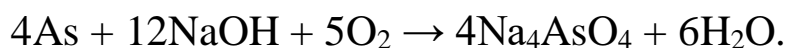
Концентрована сульфатна кислота окислює елементні речовини до різних продуктів



аналогічно із утворенням солі окислюється Ві, що підкреслює зростання металевих властивостей від As до Ві. Ця закономірність проявляється у взаємодії простих речовин з концентрованою нітратною кислотою

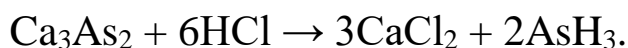


Взаємодія із лугами. As, Sb і Ві стійкі по відношенню до лугів у розчинах. При сплавленні з ними винятком є As, який утворює арсенати зі збагаченими киснем лужними розплавами

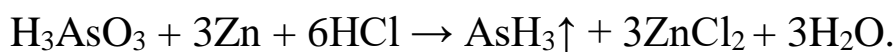


7.4.3. Хімічні властивості сполук Арсену, Стибію і Бісмуту

Сполуки з Гідрогеном. Оскільки As, Sb і Ві з воднем не реагують, то арсин, стибін і бісмутин EH_3 отримують дією кислот на сполуки As, Sb і Ві з металами

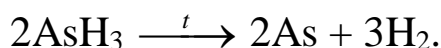


Арсин і стибін також утворюються при відновленні сполук у розчинах активними металами (зазвичай цинком) у кислому середовищі



Арсин утворюється при наявності в розчині будь-якої сполуки Арсену. На цьому засновано реакцію Марша, яка використовується для виявлення As.

Реакцію Маршу проводять в такий спосіб. У досліджуваній розчин вводять цинк і доливають хлоридну кислоту. Газ, що виділяється (суміш водню і арсина) направляють у трубку з капілярним звуженням, яке нагрівають. Якщо газ містив домішок арсина, то в капілярі відбувається його розкладання



і утворюється чорний блискучий наліт миш'яку – «миш'якове дзеркало». За допомогою реакції Марша можна виявити $7 \cdot 10^{-7}$ г As.

AsH_3 і SbH_3 – гази з неприємним запахом, легко розкладаються. Мало розчиняються у воді і, на відміну від NH_3 та PH_3 , не утворюють солей з кислотами. Надзвичайно отруйні. Арсин є найтоксичнішою сполукою As. $\text{ГДК}_{\text{повітря}} = 0,1 \text{ мг/м}^3$, при концентрації 5 мг/м^3 – миттєва смерть.

Арсин та стибін дуже сильні відновники. Відновна активність наростає у ряді $\text{NH}_3 < \text{PH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{SbH}_3$. Арсин відновлює P^{+3} , який і сам є відновником



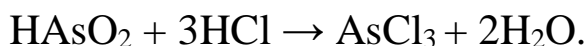
Арсин та стибін згоряють на повітрі з утворенням оксидів елементів і води.

Оксиди, кислоти і гідроксиди елементів(III).

E_2O_3 утворюються при взаємодії As, Sb і Bi з киснем. Це кристалічні сполуки. Оксиди Sb_2O_3 і Bi_2O_3 у воді нерозчинні. As_2O_3 розчинний у воді при цьому процесі утворюється *арсенітна (миш'яковиста) кислота* HAsO_2 , що існує тільки в розчині. При випаровуванні води знову утворюється арсен(III) оксид, його кристалізація супроводжується люмінесценцією.

HAsO_2 – слабка кислота з $K = 6 \cdot 10^{-10}$. В її розчині існує рівновага, зсунута ліворуч. HAsO_2 виявляє ознаки амфотерності

Кип'ятінням її з надлишком концентрованої хлоридної кислоти можна повністю відігнати із розчину Арсен у вигляді AsCl_3



Цю реакцію використовують у хімічному аналізі для визначення As^{+3} .

Арсенітна кислота та її солі – арсеніти є сильними відновниками

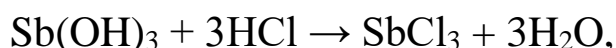


З водних розчинів зазвичай кристалізуються метаарсеніти, що містять AsO_2^- . Однак можуть виходити і ортоарсеніти, наприклад, якісною реакцією на арсенітну кислоту є осадження жовтого Ag_3AsO_3 .

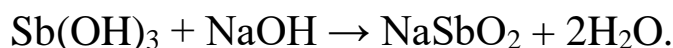
Ортоарсенітна (ортомши'яковиста) кислота H_3AsO_3 , на відміну від фосфітної H_3PO_3 , не містить зв'язку As-H і має будову $\text{As}(\text{OH})_3$.

Гідроксиди E(III). Осади гідроксидів $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ одержують при взаємодії лугів та розчинів солей.

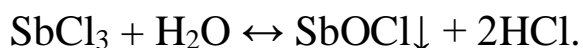
Стибій(III) гідроксид має невизначений склад, його формулу можна записати $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. У розчині цей гідроксид поступово перетворюється на Sb_2O_3 . Стибій(III) гідроксид – амфотерна сполука



При сплавленні $\text{Sb}(\text{OH})_3$ з лугами утворюються метаантимоніти

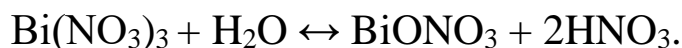


Оскільки $\text{Sb}(\text{OH})_3$ – дуже слабка основа, солі Sb^{3+} схильні до гідролізу, який протікає з утворенням нерозчинних оксосолей



Для *гідроксиду $\text{Bi}(\text{OH})_3$* характерні основні властивості. Це сильніша основа, ніж $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Незначна його амфотерність підтверджується розчиненням у концентрованих розчинах лугів.

Солі Bi^{3+} менш гідролізовані у розчинах, ніж солі Sb^{3+} . При гідролізі також утворюються оксосолі



Оксосолі Sb і Bi можна розглядати як сполуки радикалів антимонілу SbO^+ та бісмутилу BiO^+ , тоді оксосолі називаються антимоніл хлорид і бісмутил нітрат.

У лужному середовищі сполуки Стануму(II) відновлюють $\text{Bi}(\text{OH})_3$ до металу



В результаті виділяється металевий бісмут у вигляді чорного осаду.

Оксиди, кислоти і гідроксиди елементів(V).

Оксиди E_2O_5 . Стійкість E_2O_5 зменшується при переході від As до Bi . Bi_2O_5 легко розкладається на Bi_2O_3 та O_2 за 100°C . На відміну від Фосфору, дані елементи не утворюють оксиди E_2O_5 при їх окисненні надлишком кисню.

As_2O_5 (*миш'яковий ангідрид*) може бути отриманий зневодненням за 120°C арсенатної кислоти H_3AsO_4 . Миш'яковий ангідрид – склоподібна речовина, за нагрівання до 500°C розкладається на As_2O_3 та O_2 . As_2O_5 сильно гігроскопічний, при взаємодії з водою утворюється арсенатна кислота H_3AsO_4 .

Арсенатна (миш'якова) кислота може бути одержана при дії на As_2O_3 та As сильних окисників



H_3AsO_4 виділяється у чистому вигляді, це кислота середньої сили.

Солі H_3AsO_4 – *арсенати*, схожі на фосфати. Аналітичними реакціями на AsO_4^{3-} аналогічно PO_4^{3-} є утворення малорозчинних $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ і $(\text{NH}_4)_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Крім того, характерна нерозчинна сіль Ag_3AsO_4 , що має забарвлення «кави з молоком».

Гідратований стибій(V) оксид $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot x\text{H}_2\text{O}$ отримують дією концентрованої нітратної кислоти на сурму. $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot x\text{H}_2\text{O}$ нерозчинний у воді і є слабкою кислотою. Нагріванням цієї речовини в розчині KOH отримують калій

гексагідроксоантимонат $K[Sb(OH)_6]$. Відповідна натрієва сіль мало розчинна у воді, її утворення є аналітичною реакцією на іони Na^+ .

У кислому середовищі Sb_2O_5 є сильним окисником



Для отримання *похідних $Bi(V)$* вдаються до дії сильних окисників. Оксид Bi_2O_5 (червоно-коричневого кольору) одержують взаємодією Bi_2O_3 з озоном O_3 . Ця нестійка сполука розкладається за $100\text{ }^\circ\text{C}$.

При дії хлору на $Bi(OH)_3$ у лужному середовищі утворюються бісмутати ($NaBiO_3$).

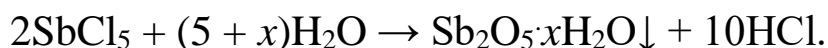
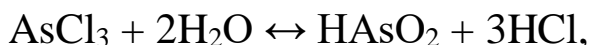
Сполуки $Bi(V)$ є сильнішими окисниками, ніж $Sb(V)$



Сполуки As , Sb і Bi з галогенами. As , Sb і Bi легко взаємодіють із галогенами. Відомі $EHal_3$ і $EHal_5$. Не всі $EHal_5$ вдається отримати, відомі тільки AsF_5 , SbF_5 , $SbCl_5$ і BiF_5 .

Стибій(V) хлорид $SbCl_5$ – жовта рідина, що сильно димить на повітрі внаслідок приєднання води та гідролізу. За $t > 140\text{ }^\circ\text{C}$ розкладається на $SbCl_3$ і Cl_2 .

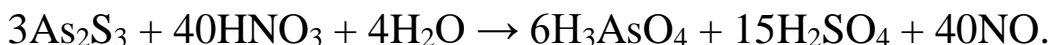
Арсен(III) хлорид $AsCl_3$ – безбарвна рідина. $AsCl_3$ і $SbCl_5$ майже націло гідролізуються



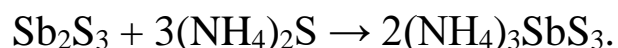
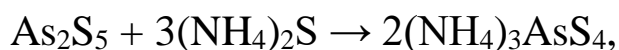
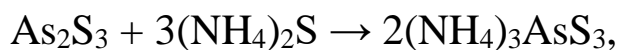
На відміну від PCl_3 , $AsCl_3$ гідролізується оборотно, хоча рівновага сильно зсунута праворуч.

Бісмут(III) галогеніди $BiHal_3$ – типові солі. Темно-коричневий BiI_3 мало розчинний у воді. З надлишком KI він утворює яскраво-жовтий розчинний комплекс $K[BiI_4]$. Цю сполуку використовують для аналітичного визначення Bi^{3+} .

Сульфіди As , Sb і Bi нерозчинні у воді та неокисних кислотах, але розчинні в концентрованих окисних кислотах



As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , на відміну від інших сульфідів розчиняються в розчині $(NH_4)_2S$ з утворенням солей тіокислот



При підкисленні розчинів солей тіокислот виділяються вільні тіокислоти, які легко розкладаються на сульфіди металів та H_2S . Наведені реакції утворення солей тіокислот аналогічні взаємодії основних і кислотних оксидів, але роль O^{-2} виконує S^{-2} .

Кислотний характер As_2S_3 і Sb_2S_3 виявляється також у процесах, що йдуть у розчинах лугів



7.4.4. Використання миш'яку, сурми, бісмуту та сполук As, Sb, Bi

Миш'як використовують як добавку до деяких сплавів. Сполуки миш'яку застосовують для боротьби із сільськогосподарськими шкідниками. Склоподібний сплав миш'яку із сіркою складу $\text{AsS}_{1,17}$ – $\text{AsS}_{5,54}$ служить матеріалом для виготовлення інфрачервоної оптики. Багато сполук Арсену і Стібію використовують у напівпровідниковій техніці, наприклад, GaAs, InSb, InAs, AlSb та інш. У напівпровідникових термоелементах використовують Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 .

Стібій входить до складу багатьох сплавів: у підшипникових сплавах бабітах, у сплаві для виготовлення ґрат пластин свинцевих акумуляторів (свинець з добавками сурми та миш'яку).

Бісмут входить до складу легкоплавкого сплаву Вуда (компоненти: Sn, Bi, Pb, Cd) з $t_{\text{пл}}=75$ °C. Цей сплав використовують для виготовлення матриць, моделей та форм для лиття пластмас та заливання абразивних матеріалів, для легкоплавких пробок у системах протипожежної сигналізації.

Завдання для самоконтролю

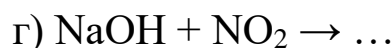
1. Надайте характеристику промислового способу одержання аміаку.

2. Порівняйте будову і фізико-хімічні властивості водневих сполук Нітрогену.

3. Напишіть рівняння реакцій взаємодії а) $\text{NH}_3 + \text{F}_2$; б) $\text{NH}_3 + \text{Br}_2$.

4. Використовуючи метод МО для молекули NO та іонів NO^+ і NO^- , визначте порядок зв'язку і передбачте їх магнітні властивості.

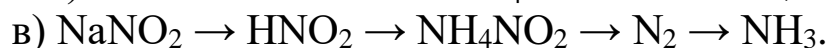
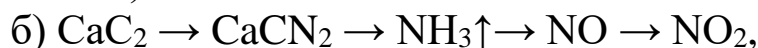
5. Закінчіть рівняння реакцій та вкажіть до якого типу вони відносяться:



6. Напишіть рівняння повного гідролізу магній нітриду.

7. Надайте порівняльну характеристику кислотно-основним і окисно-відновним властивостям Нітроген оксидів та відповідних їм кислот.

8. Напишіть рівняння реакцій послідовних перетворень:



9. Які продукти утворюються при взаємодії фосфор(III) оксиду і фосфор(V) оксиду з водою?

10. Напишіть рівняння реакцій гідролізу фосфор(III) хлориду і фосфор(V) хлориду. Чим зумовлена кислотність продуктів реакцій?

11. Чим відрізняються кислотно-основні властивості аміаку та фосфіну?

12. До якого типу реакцій відноситься взаємодія літій нітриду з водою? Напишіть рівняння реакції.

13. Що означає назва гідразину? Як його можна одержати з аміаку? Визначте ступінь окиснення Нітрогену.

14. Якими способами можна отримати гідроксиламін? Наведіть рівняння реакцій.

15. Які відмінності у поведінці елементів підгрупи Арсену при взаємодії з мінеральними кислотами, лугами (розчинами і розплавами)? Поясніть ці факти.

16. Як змінюються кислотно-основні і окисно-відновні властивості оксидів і гідроксидів елементів підгрупи Арсену для ступенів окиснення +3 і +5? Наведіть приклади реакцій.

17. Наведіть приклади галогенідів елементів підгрупи Арсену.

Розділ 8

ЕЛЕМЕНТИ VIA ГРУПИ

8.1 Загальна характеристика елементів VIA групи

VIA групу періодичної системи утворюють Оксиген O, Сульфур S, Селен Se, Телур Te і Полоній Po. Перші чотири елементи називають халькогенами, що означає «народжуючий руду» (грец.). Назва «Оксиген» походить від виразу «народжуючий кислоту».

VIA групу ділять на типові елементи O і S та елементи підгрупи селену Se, Te, Po. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів ns^2np^4 . Вищий ступінь окиснення цих елементів дорівнює +6, нижчий –2, характерний також +4. Сполук Po^{+6} виділити не вдалося.

При переході від Оксигену до Полонію радіус атома збільшується, зменшується енергія іонізації та електронегативність (табл. 8.1), посилюються металеві властивості, знижується окисна активність атомів і посилюються відновні властивості іонів у ступені окиснення –2. Оксиген і Сульфур є типичними неметалами, Селен має проміжний характер, у Телура і Полонію переважають металеві властивості.

Оксиген відрізняється від інших елементів VIA групи, що пояснюється малими розмірами атома Оксигену та відсутністю d -орбіталей. Максимальна ковалентність Оксигену дорівнює 2. Причому Оксиген, зазвичай, виявляє тенденцію до приєднання негативного заряду. Виняток становить лише сполука Оксигену з Флуором. Наявність d -орбіталей у S, Se, Te, Po обумовлює можливість переходу на d -орбіталі s - і p -електронів. Тому ці елементи здатні виявляти більш високу валентність 4 і 6. У незбудженому стані валентність дорівнює 2.

У ряді S, Se, Te знижується сила оксигенових кислот і міцність сполук з Гідрогеном. Високі ступені окиснення елементів відповідають сильнішим кислотам.

Таблиця 8.1

Основні характеристики елементів VIA групи

Характеристика	Елемент				
	O	S	Se	Te	Po
Радіус атома, нм	0,073	0,104	0,116	0,135	–
Перший потенціал іонізації, еВ	13,61	10,36	9,75	9,01	8,43
Електронегативність	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Температура плавлення, °С	–218,7 (кисень), –193 (озон)	112,8 (α), 119,25(β)	221 (сірий)	449,8	254
Температура кипіння, °С	–183 (кисень), –110 (озон)	444,6	685	990	–
Розповсюдження в земній корі, %	в атмосфері – 21 %, в земній корі – 47,2 %	0,05	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Природні сполуки	Ізотопи: ^{16}O (99,76 %), ^{17}O (0,04 %) і ^{18}O (0,2 %). Вода H_2O , силікати і алюмосилікати	Пірит FeS_2 , цинкова обманка ZnS , свинцевий блиск PbS , кіновар HgS , гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, глауберова сіль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гірка сіль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, самородна сірка	Розсіяний елемент. Ашаваліт FeSe , клаусталіт PbSe , тіманніт HgSe , хастіт CoSe_2 , самородний селен	Розсіяний і рідкісний елемент. Алтаїт PbTe , сильваніт AgAuTe_4 , калаверит AuTe_2	Рідкісний елемент

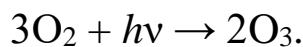
8.2 Оксиген

Кисень відкрили майже одночасно два хіміки другої половини 18 століття – шведський Карл Шеєле і англійський Джозеф Прістлі. Але головна фігура у відкритті кисню – великий французький хімік Антуан Лавуазьє, який показав, що всі процеси горіння та дихання пов'язані з участю лише частини повітря, а саме кисню. У атмосфері вміст кисню дорівнює 21 %. Хімічна активність кисню за високих температур і міцний зв'язок атомів O з іншими елементами пояснюють, чому у первинної атмосфері Землі його майже не було. Аналогічна ситуація спостерігається нині у гарячій атмосфері Венери, де вміст O₂ лише близько 0,15 %.

У переважній більшості сполук ступінь окиснення Оксигену дорівнює –2. Крім того, Оксиген може виявляти ступінь окиснення +2 (OF₂), +4 (озон O⁺⁴O₂⁻²), +1 (O₂F₂), –1 (пероксиди).

8.2.1. Фізичні, хімічні властивості та одержання алотропних модифікацій Оксигену

Оксиген утворює дво- (O₂ кисень) та триатомні (O₃ озон) молекули. Найбільш стійка молекула кисню O₂. Озон утворюється з кисню у верхніх шарах атмосфери під дією УФ-випромінювання Сонця, найбільша його концентрація реєструється на висоті 25 км



Озоновий шар є важливим, оскільки затримує жорстке сонячне випромінювання. В атмосфері озон швидко розкладається.

Фізичні властивості простих сполук Оксигену. Кисень – безбарвний газ, що не має смаку та запаху. Рідкий кисень має блакитне забарвлення. Кисень погано розчиняється у воді (5 об'ємів кисню на 100 об'ємів води).

Молекула кисню лінійна з міжатомною відстанню 0,1207 нм, парамагнітна, тому що два неспарені електрони знаходяться на розпушуючих орбіталях (рис. 8.1). Це єдиний газоподібний

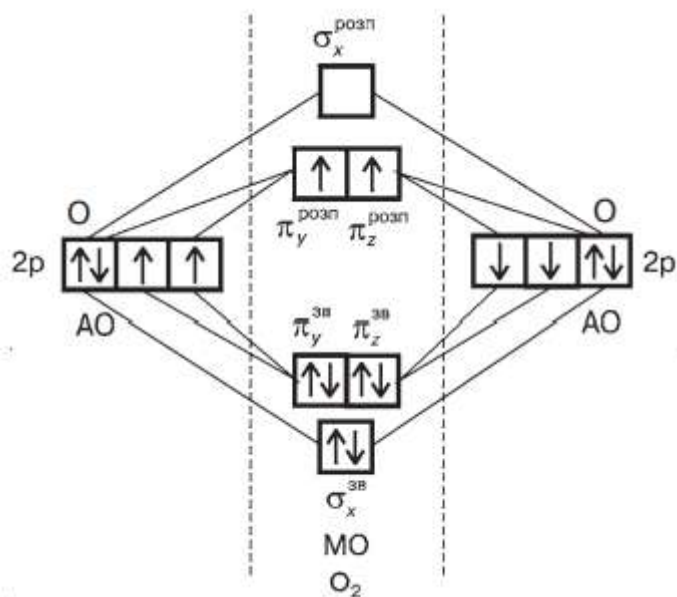


Рис. 8.1. Енергетична схема утворення молекули O_2

парамагнетик. Рідкий та твердий кисень притягується магнітом. Рідкий кисень може просочувати будь-яку пористу паливну речовину (наприклад, тирсу) внаслідок чого утворюються оксиліквіти – вибухові речовини, які можуть замінити динаміт.

Озон – синій газ із різким запахом. У малих кількостях озон має приємний освіжаючий запах. Рідкий озон темно-синього забарвлення, твердий – чорного. Озон отруйна і вибухова речовина (особливо в рідкому та твердому стані). Концентрація 1 % O_3 у повітрі смертельна. Кутова будова молекули O_3 наведена на рис. 8.2. Молекулу озону можна розглядати як результат приєднання атома Оксигену до молекули O_2 . Кратність зв'язку 1,5. Молекула озону діамагнітна.

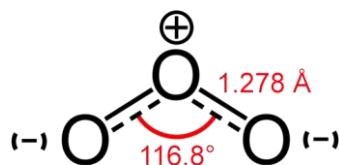


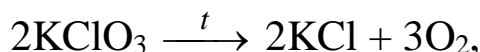
Рис. 8.2. Будова молекули озону

Рідкі O_2 та O_3 змішуються один з одним обмежено.

Одержання кисню. У промисловості кисень отримують:

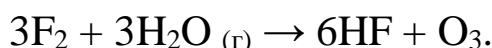
- 1) ректифікацією рідкого повітря;
- 2) електролізом води.

У лабораторних умовах кисень одержують при розкладанні багатих Оксигеном сполук, наприклад



Одержання озону. Озон одержують:

1) у низці хімічних реакцій (з невеликим виходом), наприклад



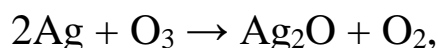
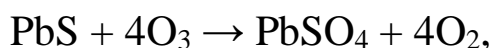
2) в електрохімічних процесах на аноді паралельно з киснем, наприклад, при електролізі концентрованих розчинів HClO_4 . Підвищенню виходу O_3 сприяє зниження температури та зменшення тиску.

3) в озонаторах під час дії електричного розряду на кисень.

Хімічні властивості кисню. За реакційною здатністю кисень поступається лише галогенам. Він утворює хімічні сполуки з усіма елементами (за винятком інертних газів). Причому безпосередньо реагує з усіма простими речовинами (зазвичай під час нагрівання) крім галогенів, платинових металів, інертних газів. Іноді взаємодії перешкоджає оксидна плівка на поверхні.

У гідрогенвмісних сполуках Оксигену утворюються водневі зв'язки.

Хімічні властивості озону. Озон є сильнішим окисником, ніж кисень. У реакціях за його участю утворюється O_2 , наприклад



Переводить нижчі оксиди у вищі, сульфіді – в сульфати. Озон окислює всі метали, крім золота і платинових металів. Як сильний окисник озон використовують для очищення питної води та дезінфекції повітря.

8.2.2. Хімічні властивості сполук Оксигену

Оксиген утворює чотири типи сполук:

- оксиди, що містять O^{-2} ,
- пероксиди, що мають угруповання $-O-O-$,
- надпероксиди, в структурі яких є іон O_2^- ,
- озоніди, що містять O_3^- .

Іони O_2^- і O_3^- можна розглядати як молекули O_2 і O_3 , що приєднали електрон, який займає розпушуючу орбіталь. Тому надпероксиди та озоніди утворюють тільки найбільш активні лужні метали K, Rb, Cs.

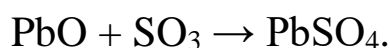
Оксиди (сполуки зі ступенем окиснення O^{-2}).

За хімічною поведінкою оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

Основні оксиди (Na_2O , CaO) дають основи при взаємодії з водою; утворюються при зневодненні гідроксидів; з кислотами утворюють солі.

Кислотні оксиди (CO_2 , V_2O_3) дають кислоти при взаємодії з водою; з основами утворюють солі. Активно взаємодіючі із водою кислотні оксиди називають ангідридами кислот.

Основні і кислотні оксиди реагують між собою з утворенням солей



Амфотерні оксиди (ZnO , Al_2O_3) взаємодіють з кислотами (виявляючи основні властивості) та з основами (виявляючи кислотні властивості), не взаємодіють з водою. Амфотерні оксиди можуть реагувати і з основними, і з кислотними оксидами.

У періодах здійснюється перехід від основних через амфотерні до кислотних оксидів.

Зазначені три групи оксидів поєднують загальною назвою *солеутворюючі оксиди*. Крім них відомі *несолетворні оксиди* (CO , NO) і *солеподібні оксиди* (Pb_3O_4 , Fe_3O_4), які насправді є солями: $Pb_2^{+2}(PbO_4^{+4})$, $Fe^{+2}Fe^{+3}(Fe^{+3}O_4)$.

Вода як оксид. Одним із найголовніших оксидів на Землі є вода. Молекула води має кутову форму, що зумовлено sp^3 -

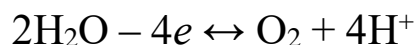
гібридним станом атома Оксигену. Валентний кут дорівнює 104,5 °.

При спалюванні Н₂ у струмі кисню утворюється вода. Ця реакція протікає з виділенням 68,3 ккал/моль, що зумовлює її використання в реактивних двигунах, які працюють на кисні та водні.

Хімічні властивості води. Вода може бути відновлена з утворенням Н₂ та окислена з отриманням О₂. Відновлення Гідрогену води відбувається при дії на воду активних металів та іонів металів з малим зарядом, ось чому не існують іони Са⁺, Al²⁺



Окиснення Оксигену води



відбувається при дії сильних окисників, наприклад, F₂, Co³⁺, MnO₄⁻, тому розчин KMnO₄ повільно розкладається з утворенням MnO₂ і O₂



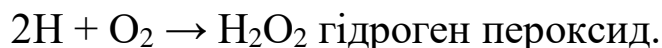
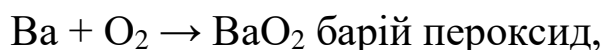
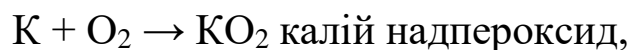
Сполуки пероксидного типу. Подібні сполуки містять групи: O₂⁻ – надпероксидну; O₂²⁻ – пероксидну. Електронні конфігурації O₂, O₂⁻ і O₂²⁻ згідно з методом МО та їх властивості можна представити наступним чином:

O₂ [KK (σ_s^{зв})² (σ_s^{розп})² (σ_x^{зв})² (π_{y,z}^{зв})⁴ (π_{y,z}^{розп})²] – порядок зв'язку = (8-4)/2 = 2; має забарвлення; парамагнітна;

O₂⁻ [KK (σ_s^{зв})² (σ_s^{розп})² (σ_x^{зв})² (π_{y,z}^{зв})⁴ (π_{y,z}^{розп})³] – порядок зв'язку = (8-5)/2 = 1,5; має забарвлення; парамагнітна;

O₂²⁻ [KK (σ_s^{зв})² (σ_s^{розп})² (σ_x^{зв})² (π_{y,z}^{зв})⁴ (π_{y,z}^{розп})⁴] – порядок зв'язку = (8-6)/2 = 1; забарвлення відсутнє; діамагнітна;

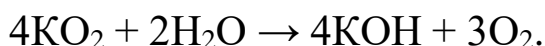
Одержання сполук пероксидного типу за прямої взаємодії простих речовин



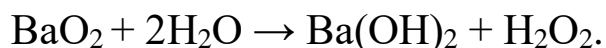
Властивості сполук пероксидного типу.

Виявляють сильні окисні властивості.

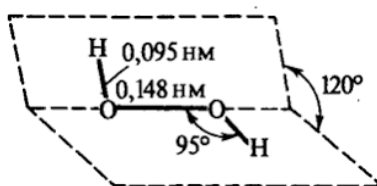
При гідролізі надпероксидів відбувається диспропорціювання групи O_2^-



При гідролізі пероксидів група O_2^{2-} не змінюється



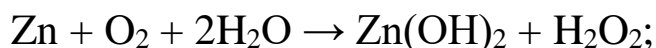
Гідроген пероксид був відкритий у 1818 р. Тенаром. Молекула H_2O_2 має кутову форму.



Гідроген пероксид – блакитна рідина з досить міцними водневими зв'язками, тому концентрований H_2O_2 сироподібний. Температура кипіння $+152,1$ °С, плавлення $-0,89$ °С. H_2O_2 розкладається за нагрівання і особливо енергійно в присутності каталізаторів. Концентровані розчини H_2O_2 (85–95 %) вибухонебезпечні. Зазвичай використовують 3 % і 30 % (пергідроль) розчини.

Одержання H_2O_2 . Молекула кисню при утворенні H_2O_2 не розщеплюється повністю: утворенню пероксиду сприяють м'які умови окиснення. Методи одержання H_2O_2 наступні:

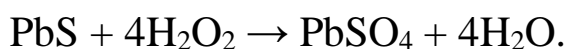
- гідроген пероксид утворюється як проміжний продукт при горінні водню в кисні;
- при окисненні металів у водному середовищі, наприклад, цинку



– у промисловості H_2O_2 одержують електролізом розчинів сульфатної кислоти за низької температури і великої щільності

Окисно-відновна двоїстість O^{-1} пояснюється проміжним ступенем окиснення Оксигену між 0 та -2 .

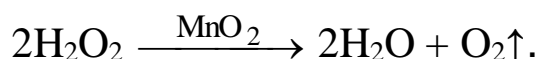
Окисні властивості



Відновні властивості



Диспропорціювання



Загальні властивості пероксидних сполук:

1. виділення кисню за термічного розкладання;
2. сильні окисні властивості;
3. утворення H_2O_2 в реакції з розведеними кислотами.

Озоніди виявляють дуже сильні окисні властивості. Частинка O_3^- парамагнітна. Зазвичай озоніди мають червоне забарвлення.

8.2.3. Використання сполук Оксигену

Кисень. Більше половини одержуваного кисню витрачається в чорній металургії для інтенсифікації виплавки чавуну та сталі. У суміші з ацетиленом C_2H_2 кисень використовують для зварювання та різання металів, при горінні цієї суміші полум'я має температуру близько 3200°C . Полум'я природного газу, що горить у кисні, застосовують для плавлення кварцу та інших тугоплавких речовин. У пальниках для складуваних робіт використовують повітря із добавкою кисню. Рідкий кисень використовують у ракетах.

У медицині кисень застосовують при кисневій недостатності (гіпоксії), при захворюваннях дихальних шляхів, трофічних виразках та гангрени.

Гідроген пероксид H_2O_2 використовують як окисник (при відбілюванні тканин, дезінфекції, як антисептик) Для аналогічних цілей застосовують пероксидні сполуки (Na_2O_2 і солі різних пероксокислот). H_2O_2 використовують у реактивній техніці.

Озон застосовують для знезараження питної води та у деяких органічних синтезах.

8.3 Сульфур

Сірка була відома з давніх-давен. Одна з причин цієї відомості – поширеність самородної сірки в країнах найдавніших цивілізацій. Сірка зустрічається у самородному стані, та у вигляді сульфатів ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гіпс), сульфідів і персульфатів (FeS_2 – пірит).

Конфігурація зовнішніх електронних оболонок атому Сульфура у нормальному стані $3s^2p^4$, електронно-графічна формула наступна

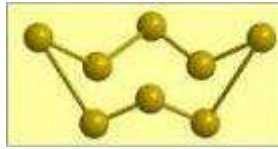


Завдяки наявності вільних d -орбіталей ступінь окиснення Сульфуру змінюється від -2 до $+6$. У сполуках координаційне число Сульфуру зазвичай дорівнює 4 (sp^3 -гібридизація), рідше 6 (sp^3d^2 -гібридизація).

8.3.1. Фізичні властивості та одержання алотропних модифікацій Сульфуру

Фізичні властивості сірки. Сірка у вигляді простої речовини – це світло-жовтий порошкоподібний неметал, нерозчинна у воді, але добре розчинна в органічних розчинниках.

Алотропні модифікації Сульфуру. Існує кілька алотропних модифікацій Сульфуру. Основними кристалічними модифікаціями є α - та β -сірка. За кімнатної температури стійка жовта ромбічна сірка (α -сірка, щільність $2,06 \text{ г/см}^3$), яка має прозорі жовті кристали. В інтервалі температур $95\text{--}119 \text{ }^\circ\text{C}$ стійка моноклінна β -сірка (щільність $1,957 \text{ г/см}^3$), її кристали мають більш бліде забарвлення. α - і β -сірка складаються з молекул S_8 , що мають циклічну будову у формі корони



Діаграма стану сірки схематично представлена на рис. 8.3.

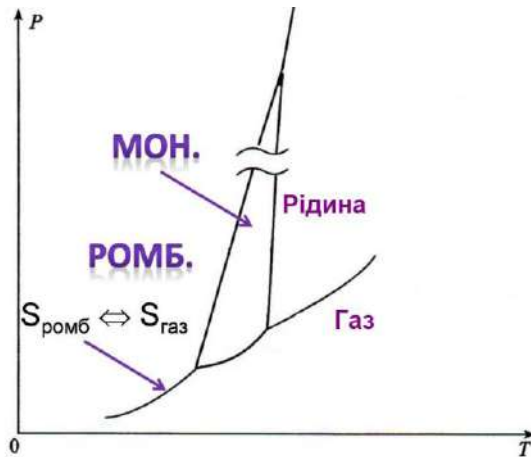
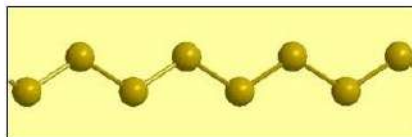


Рис. 8.3. Фазові стани сірки

При виливанні нагрітої до високої температури сірки в холодну воду виходить чорна, липка та тягуча маса – пластична сірка (щільність $2,046 \text{ г/см}^3$). Вона має ланцюжкову будову. Перетворення цієї аморфної модифікації сірки на α -сірку за кімнатної температури триває близько 1 год.



Одержання сірки. Оскільки самородна сірка зустрічається у великих кількостях, її одержання зводиться до відокремлення від порожньої породи. Це досягається виплавленням сірки за допомогою гарячої води за підвищеним тиском, оскільки сірка плавиться за $119 \text{ }^\circ\text{C}$. Процес протікає в автоклавах, або при подачі під тиском гарячої води в пласти, що містять сірку, і вилученням суміші розплавленої сірки і води безпосередньо зі свердловини. Сірку також отримують з газів, що утворюються при переробці сульфідних руд (SO_2 , H_2S). Очищують сірку перегонкою. Порошкову сірку, отриману швидким

охлажденням пари, називають сірчанім кольором. Сірку високої чистоти отримують перекристалізацією із сірковуглецю.

Хімічні властивості сірки. Сірка – активний неметал.

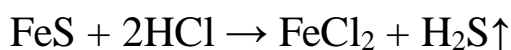
Окисні властивості сірки. За нагрівання сірка окислює багато простих речовин. Сірка слабший окисник, ніж кисень. Про це свідчить її окиснення киснем. Однак швидкість взаємодії сірки з багатьма речовинами вища, ніж при окисненні речовин киснем. Причиною цього є менша міцність зв'язків у S₈ порівняно з O₂. Наприклад, повільно окислюються Pb, Cu і Fe, але практично миттєво утворюють сульфідні за нагрівання.

Взаємодія з лугами полягає у диспропорціюванні S⁰

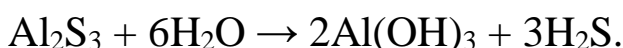


8.3.2. Хімічні властивості сполук Сульфуру

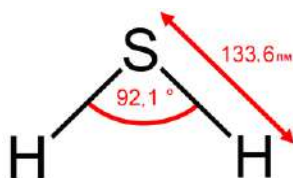
Сполуки зі ступенем окиснення S⁻²: сірководень, сульфідна кислота, сульфідні. H₂S одержують не прямою взаємодією простих речовин, а взаємодією ферум(II) сульфідну з хлоридною кислотою



або при гідролізі алюміній сульфідну, у даному випадку H₂S чистіший



Сірководень (гідроген сульфід) – газ з неприємним запахом, $t_{пл} = -86 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -60 \text{ }^\circ\text{C}$, дуже отруйний. Молекула H₂S має кутову форму

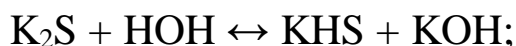


H₂S розчиняється у воді (3 об. ч. на 1 об. ч. води). У розчині це слабка *сульфідна кислота* ($K_1 = 0,87 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 10^{-14}$). Солі сульфідної кислоти – *сульфідні*. У воді розчиняються лише сульфідні лужних металів та амонію. Для лужних та

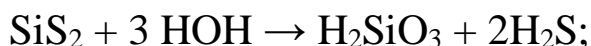
лужноземельних металів також відомі гідросульфіді M^+HS і $M^{2+}(HS)_2$. Гідросульфіді $Ca(HS)_2$ і $Sr(HS)_2$ дуже нестійкі.

Сульфіді піддаються гідролізу, залежно від типу сульфідів утворюються такі продукти:

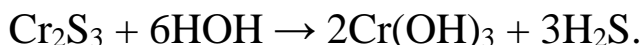
– основні сульфіді дають при гідролізі лужне середовище



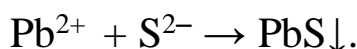
– кислотні сульфіді гідролізуються необоротно



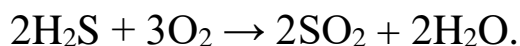
– амфотерні сульфіді також піддаються необоротному гідролізу



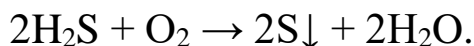
Багато сульфідів яскраво пофарбовані, що використовується в аналітичній хімії: ZnS – білий, CdS – жовтий, HgS і PbS – чорні. Якісна аналітична реакція на S^{2-} полягає в утворенні плюмбум(II) сульфідів



Сульфур у ступені окиснення -2 виявляє відновні властивості. На повітрі H_2S горить



У розчині H_2S повільно окислюється киснем



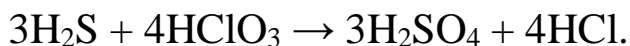
Продукти окиснення S^{2-} в залежності від сили окисників:

– S (усі окисники)



– SO_2 (кисень як окисник);

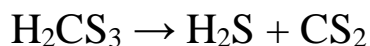
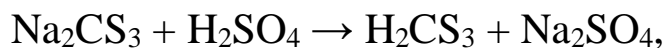
– SO_4^{2-} (сильні окисники: хлор, концентрована HNO_3)



Тіосоли утворюються при взаємодії основних та кислих сульфідів



Відповідні їм *тіокислоти* нестійкі та розкладаються при отриманні

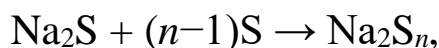


(аналогічно розкладанню H_2CO_3 на CO_2 та H_2O).

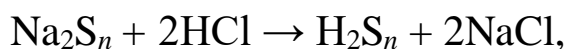
Персульфіди. Тенденція сірки утворювати ланцюжкові молекули реалізується у персульфідах.

Одержання:

– збовтування концентрованих розчинів сульфідів з порошком сірки



– гідроген персульфіди (сульфани) за реакцією

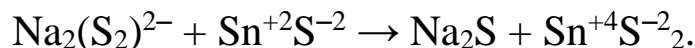


де $n = 2-23$. У міру збільшення n колір змінюється від жовтого до червоного.

Приклад персульфіду є мінерал пірит FeS_2 – ферум(II) персульфід.

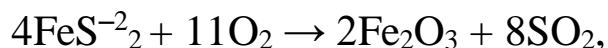
Персульфіди виявляють окисно-відновну двоїстість:

– окисні властивості



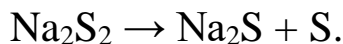
H_2S_2 менш сильний окисник, ніж H_2O_2 .

– відновні властивості



це одна з реакцій одержання сірки.

– диспропорціювання



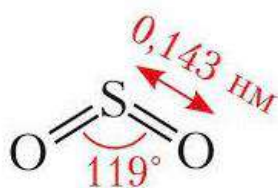
Сполуки Сульфуру(IV) мають кислотний характер: SO_2 , H_2SO_3 , SOCl_2 (хлористий тіоніл).

Сульфур(IV) оксид в лабораторії одержують за реакцією



технічний спосіб одержання SO_2 – це випалення піритних руд.

SO_2 – безбарвний газ з задушливим запахом гарячої сірки, що легко перетворюється на рідину, $t_{\text{пл}} = -75 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -10 \text{ }^\circ\text{C}$, отруйний. Молекула SO_2 має кутову будову

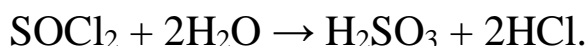


SO_2 добре розчинний у воді (36 об. ч. SO_2 на 1 об. ч. води за $20 \text{ }^\circ\text{C}$), при цьому утворюється сульфітна кислота.

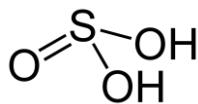
Сульфітна кислота H_2SO_3 – кислота середньої сили ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$), існує тільки в розчині. Кислоту можна отримати за реакцією



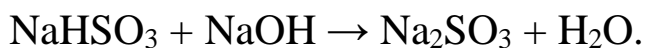
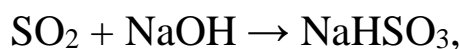
або при гідролізі тіонил хлориду



Солі сульфітної кислоти – *сульфіти*. Іон SO_3^{2-} має форму піраміди з атомом S у вершині.

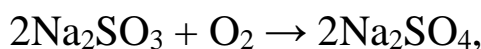


Добре розчинні лише сульфіти лужних металів. Сульфіти можна отримати за реакціями

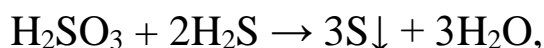


Сполуки Сульфуру(IV) виявляють окисно-відновну двоїстість:

– відновні властивості. Подібні реакції швидше протікають у розчині, ніж у газовій фазі

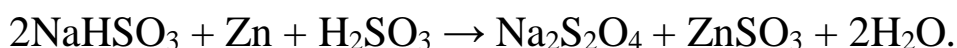


– окисні властивості



це лабораторний метод отримання сірки.

При відновленні гідросульфідів цинком утворюються *солі дитіоністої кислоти* $\text{H}_2\text{S}^{+3}_2\text{O}_4$



– Диспропорціювання

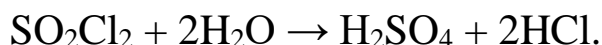
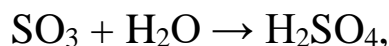


Якісна реакція на іон SO_3^{2-}

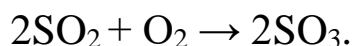


реєструється або за знебарвлення крохмалю, або за появою осаду BaSO_4 в присутності BaCl_2 .

Сполуки Сульфур(VI): SO_3 , H_2SO_4 , SO_2Cl_2 (хлористий сульфуріл) мають кислотний характер

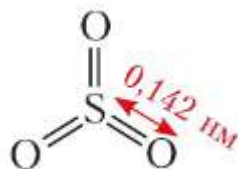


Сульфур(VI) оксид одержують при каталітичному окисненні SO_2 киснем повітря за $\sim 500^\circ\text{C}$

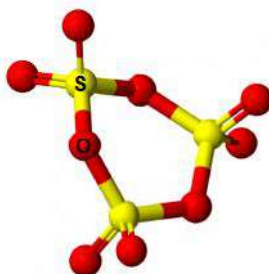


Каталізаторами є платина або V_2O_5 .

SO_3 – летка рідина, $t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$. Молекули, що знаходяться в газовій фазі, мають трикутну будову (рис).



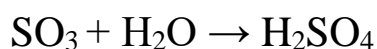
При переході в рідкий стан утворюється циклічний тример



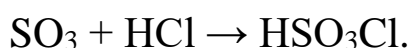
При нагріванні вище 600 °C SO₃ розкладається



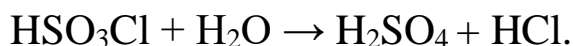
SO₃ бурхливо реагує з водою, утворюючи сульфатну кислоту



При взаємодії з HCl або HF утворюється хлор(фтор)сульфонова кислота HSO₃Cl(F)



HSO₃Cl – рідина, що димить на повітрі, $t_{\text{пл}} = -80$ °C, $t_{\text{кип}} = 152$ °C (з розкладанням). HSO₃Cl піддається повному гідролізу



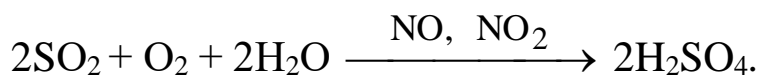
Сульфатна кислота H₂SO₄.

Одержання H₂SO₄:

– контактний метод. У промисловості отриманий SO₃ направляють для поглинання не у воду, а в концентровану сульфатну кислоту. Поглинання водою неефективно, оскільки газоподібний SO₃ реагує спочатку з водяною парою і значна частина H₂SO₄ виходить у вигляді туману. Розчин SO₃ в H₂SO₄ називається олеум (по грец. «олеум» – масло). У промисловості виробляють олеум із вмістом 20–65 % SO₃. Для отримання

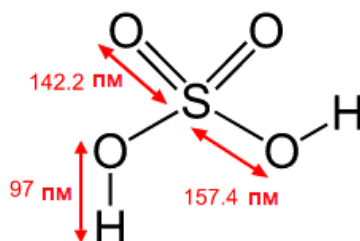
концентрованої H_2SO_4 олеум змішують із сульфатною кислотою, що містить деяку кількість води. Контактним методом отримують 92,5 %-ну кислоту. Реактивна кислота містить 95 % H_2SO_4 .

– нітрозний метод полягає в окисненні SO_2 у сульфатнокислотному розчині в присутності суміші оксидів NO і NO_2 як каталізаторів



За нітрозним методом виходить 75 %-на сульфатна кислота.

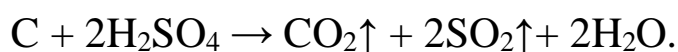
Сульфатна кислота – в'язка рідина, $t_{\text{пл}} = 10\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 340\text{ }^\circ\text{C}$ (з розкладанням). Будова молекули наступна



H_2SO_4 дуже реакційна речовина. Попадання сульфатної кислоти на шкіру призводить до тяжких опіків. Гідратація H_2SO_4 супроводжується виділенням великої кількості теплоти, тому змішувати H_2SO_4 з водою треба, вливаючи H_2SO_4 у воду, а не навпаки ($\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} > \rho_{\text{H}_2\text{O}}$). У даному випадку не відбувається розбризкування.

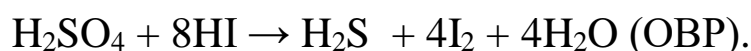
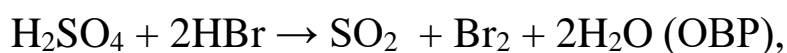
H_2SO_4 – сильна двоосновна кислота ($K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$).

Концентрована H_2SO_4 добре поглинає пари води, тому її використовують як осушувач. Від органічних речовин концентрована H_2SO_4 забирає воду, обвуглюючи їх. Наприклад, при взаємодії сульфатної кислоти з цукром (головний елемент С) вона не тільки забирає воду, а й реагує в вуглецем, утворюючи гази



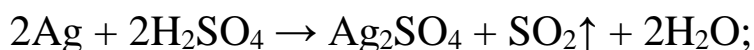
Рясне газоутворення спучує масу, робить її пористою та виштовхує з ємності.

Концентрована H_2SO_4 є сильним окисником. Проведення окисно-відновних реакцій (ОВР) за її участю вимагає нагрівання. Продукт відновлення H_2SO_4 залежить від сили відновника, наприклад, при зменшенні відновної активності у ряді галогенід-іонів $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ змінюється не тільки продукт реакції, але й сам тип реакції

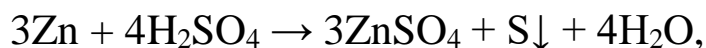


При взаємодії з металами хід реакції залежить від активності металу:

– з малоактивними металами H_2SO_4 відновлюється до SO_2



– з активними металами продукти відновлення різні в залежності від співвідношення реагентів



Холодна 100 %-на сульфатна кислота пасивує залізо, тому її перевозять у залізній тарі.

Сульфати – солі H_2SO_4 . Активні метали утворюють також гідросульфати, що містять HSO_4^- . Малорозчинні сульфати виділяються із розчину без кристалізаційної води (виключення $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Сульфати, що містять кристалізаційну воду, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ називають купоросами.

Більшість сульфатів добре розчиняється у воді. Практично нерозчинний PbSO_4 . Малорозчинні CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , розчинність солей в даному ряді зменшується. Утворення BaSO_4 є аналітичною реакцією відкриття SO_4^{2-} -іону.

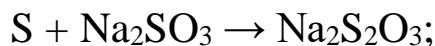
При нагріванні сульфати розкладаються на оксид металу та SO_3 . За високої температури SO_3 розкладається на SO_2 та O_2 . Термічна стійкість сульфатів збільшується зі зростанням

активності металу. Так, Na_2SO_4 не розкладається навіть за 1000°C , а CuSO_4 розкладається за 650°C .

Тіосульфати (гіпосульфіти) – солі тіосульфатної кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Самим використовуваним тіосульфатом є натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

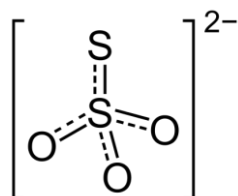
Одержання тіосульфатів:

– при кип'ятінні порошкоподібної сірки в розчині натрій сульфіту



– у промисловості – взаємодія натрій дісульфіду Na_2S_2 з киснем повітря.

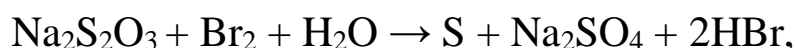
У тіосульфат-іон входить Сульфур у двох ступенях окиснення $(\text{S}^{+6}\text{O}_3\text{S}^{-2})^{2-}$. Графічна формула тіосульфат-іону наступна



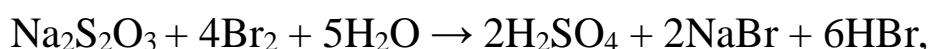
Тіосульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ є сильною кислотою ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$). За кімнатної температури вона нестійка і розкладається на H_2O , SO_2 і S . При підкисленні розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ відбувається реакція



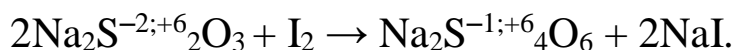
Наявність у складі тіосульфат-іону S^{2-} визначає його відновні властивості. Склад продуктів реакції залежить від сили окисника та його кількості. Сильні окисники Cl_2 і Br_2 при їх нестачі окислюють S^{2-} до S



а за надлишку – до SO_4^{2-}

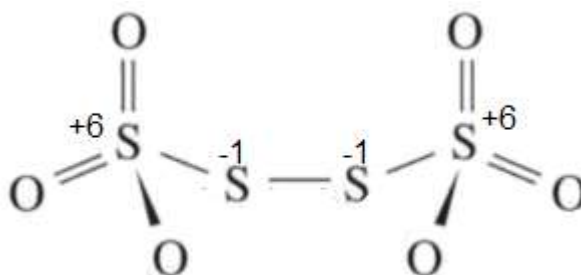


Менш сильні окисники (I_2) окислюють тіосульфат-іон до персульфідодисульфат(VI)-іону (тетратіонат-) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



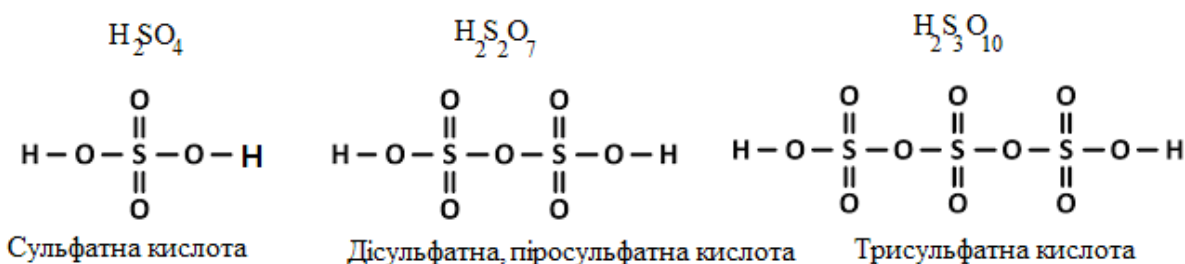
Ця реакція лежить в основі одного з методів аналітичної хімії – йодометрії, коли до аналізованого розчину додають надлишок KI, а I₂, що утворився, відтитрують за допомогою Na₂S₂O₃ у присутності індикатора крохмалю.

Тетратіонат-іон має у складі персульфідну групу (–S–S–)²⁻

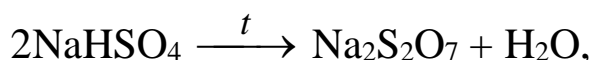


Полімерні кислоти Сульфура поділяються на полісульфатні, політіонові та пероксосульфатні.

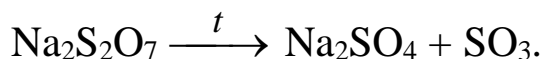
Полісульфатні кислоти



Піросульфати одержують нагріванням гідросульфатів



за більш сильного нагрівання відбувається відщеплення SO₃

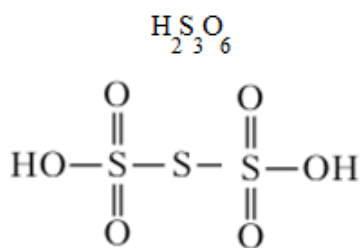


При дії води піросульфати переходять назад у гідросульфати.

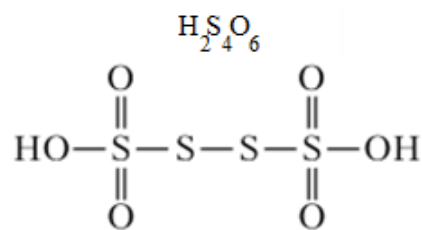
Суміш полісульфатних кислот називається олеумом. При розведенні олеуму зв'язки –S–O–S– розриваються та полісульфатні кислоти переходять у сульфатну кислоту.

Політіонові кислоти містять місток з атомів Сульфуру. Загальна формула політіонових кислот H₂S_xO₆, де x = 3–20, частіше x = 3–6. Два крайні атоми Сульфуру S⁺⁶, а ланцюжкові

атоми S мають різні ступені окиснення, навіть дрібні. Суміш політіонових кислот (рідина Вакенродера) виходить при пропусканні H_2S через розведений розчин H_2SO_3 .

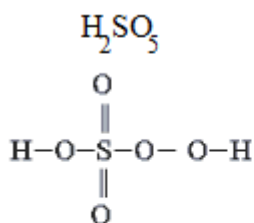


Трисульфенова кислота

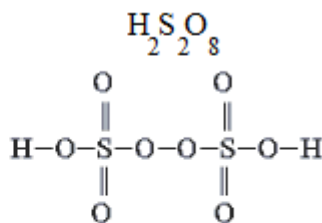


Тетраціонова кислота

Пероксосульфатні кислоти містять діоксигеновий місток

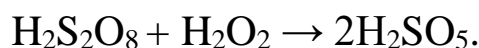


Пероксосульфатна кислота
(кислота Каро)

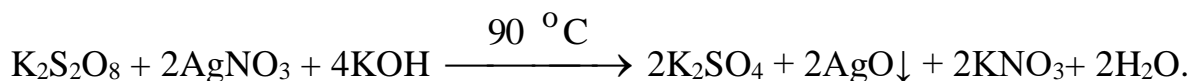


Пероксодисульфатна кислота
(надсерна кислота)

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ отримують електрохімічним окисненням H_2SO_4 . H_2SO_5 утворюється при дії 100 %-ого гідроген пероксиду на $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$



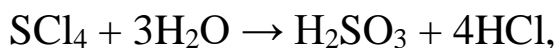
H_2SO_5 ($t_{\text{пл}} = 47 \text{ }^\circ\text{C}$) і $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($t_{\text{пл}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$) – кристалічні речовини. Вони легко розкладаються на H_2SO_4 і O_2 . Кислоти та їх солі – дуже сильні окисники (сильніші, ніж H_2O_2). Наприклад, відбувається реакція



Сульфур галогеніди утворюються за взаємодії простих речовин. Сірка реагує з усіма галогенами, крім йоду.

Сульфур(VI) фторид SF_6 відрізняється хімічною інертністю, за кімнатної температури не реагує ні з кислотами, ні з лугами, ні з водою.

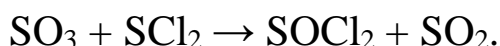
Інші сульфур галогеніди при дії води піддаються гідролізу та диспропорціюванню



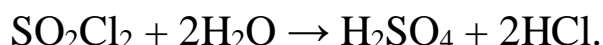
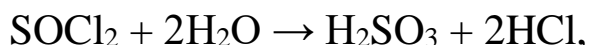
Сульфур оксогалогеніди – хлористий тіоніл SOCl_2 і хлористий сульфурил SO_2Cl_2 .

Одержання:

– хлористий тіоніл отримують за реакціями



– хлористий сульфурил отримують при взаємодії SO_2 і Cl_2 . Це отруйні рідини із задушливим запахом. Повністю гідролізуються



Таким чином, хлористий тіоніл і хлористий сульфурил є ангідридами сульфїтної та сульфатної кислот.

8.3.3 Використання сірки та сполук Сульфуру

Сірка. Елементну сірку застосовують для отримання сульфатної кислоти, в органічному синтезі, для вулканізації каучуку. Для вулканізації також використовують S_2Cl_2 . У медицині використовують сірку очищену, що надає протимікробну та протипаразитарну дію.

Сульфур(IV) оксид служить дезінфікуючим засобом, що вбиває багато мікроорганізмів. Ним обкурюють погреба та сирі підвали.

Сульфатна кислота – один із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Вона використовується у виробництві фосфорних добрив, для очищення нафтопродуктів, в органічному синтезі, у гідрометалургії.

Соли. Розчини $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, а також NaHSO_3 і NH_4HSO_3 застосовують у целюлозній промисловості для вилучення лігніну з деревини, після чого залишається чиста целюлоза. Натрій дитіоніт $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ застосовують як відновник при

кубовому фарбуванні тканин. Na_2SO_4 використовують для одержання скла. SOCl_2 , SO_2Cl_2 , HSO_3Cl застосовують у багатьох органічних синтезах.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ застосовують як фіксаж у фотографії і в медицині як протизапальний, протиалергічний та протипаразитарний засіб.

Глауберова сіль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – проносний засіб, що також використовується як протиотрута при отруєнні солями Ba^{2+} і Pb^{2+} .

8.4 Селен, Телур, Полоній

Телур був відкритий наприкінці 18 століття і був названий на честь нашої планети (Tellus латиною – Земля). Селен відкритий у 1817 р. Берцеліусом був названий на честь Місяця. Як Місяць – супутник Землі, так і Селен – супутник Телуру.

Телур знаходиться в V періоді перед Йодом, хоча їх атомні маси $A_{\text{Te}} = 127,61$, $A_{\text{I}} = 126,91$. Проте Д. І. Менделєєв наполягав саме на такому розташуванні елементів Te і I, спираючись на їхні властивості. У Te, на відміну від I, переважають важкі ізотопи.

Полоній був відкритий подружжям Кюрі.

Характерні такі ступені окиснення Селену і Телуру: -2 (селеноводень H_2Se , телуроводень H_2Te та їх солі селеніди та телуріди); $+4$ (діоксиди SeO_2 і TeO_2 , селениста кислота H_2SeO_3 , телуриста кислота H_2TeO_3 та селеніти та телуріти); $+6$ (селенова H_2SeO_4 і телурова H_6TeO_6 кислоти та селенати і телурати).

Se і Te є розсіяними елементами. Відомо кілька мінералів Селену та Телуру, вони рідкісні і не мають промислового значення (таблиця 8.1). Переважна більшість Se і Te знаходиться у вигляді домішок в сульфідних рудах, постійними супутниками яких вони є.

Po – рідкісний елемент, для нього відомі тільки радіоактивні ізотопи.

8.4.1. Одержання, фізичні та хімічні властивості алотропних модифікацій Селену та Телуруу

Одержання. Джерелом одержання Se і Te є шлами електролітичного очищення Cu і Ni, концентрати домішок, одержувані при переробці мідних та мідно-нікелевих руд та при рафінуванні свинцю переплавленням. Один із поширених варіантів виробництва Se і Te полягає в їх переведенні в стан E⁺⁴ і подальшого відновлення за допомогою SO₂.

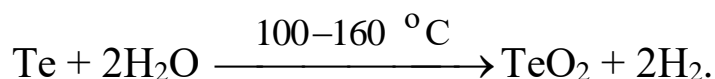
Алотропні модифікації Селену і Телуру та їх фізичні властивості. Селен і Телур мають як неметалеві, так і металеві модифікації, а Полоній за фізичними властивостями типовий метал схожий на Бісмут та Плюмбум.

Селен відомий у кількох модифікаціях, найбільш стійкий сірий селен ($t_{\text{пл}} = 221 \text{ }^\circ\text{C}$). Його кристалічна решітка складається зі спіральних ланцюгів, розташованих паралельно один одному. Менш стійкий червоний селен (у структурі кільця Se₈) та чорний склоподібний селен (у структурі переплутані зигзагоподібні ланцюги). Сірий та склоподібний селен є напівпровідниками. Для Se дуже стійкі багатоатомні молекули. Навіть розплавлений селен не поділяється на окремі атоми. Газоподібний Se існує у вигляді розрізнених атомів тільки за $t > 1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

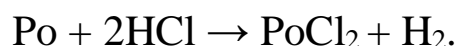
Телур зустрічається у двох модифікаціях: аморфної темно-коричневої та сріблясто-білої, схожої на метал (напівпровідник, $t_{\text{пл}} = 449,5 \text{ }^\circ\text{C}$). У газоподібному стані Телур утворює молекули Te₂.

Хімічні властивості простих речовин. Селен не реагує з водою, взаємодіє із розведеними кислотами за нагрівання.

Телур окислюється водою



Полоній реагує з хлоридною кислотою як типовий метал



У ряді Se – Te – Po збільшується відновна активність.

Для Se і Te характерне диспропорціювання у лужному середовищі



Селен, телур та їх сполуки дуже отруйні. Особливо небезпечні H_2Se і H_2Te .

8.4.2. Хімічні властивості сполук Селену і Телуру

Сполуки елементів зі ступенем окиснення –2.

З воднем Se і Te утворюють селеноводень H_2Se і телуроводень H_2Te . Селеноводень можна отримати прямою взаємодією простих речовин, для H_2Te це виключено.

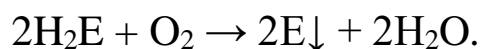
Зручним лабораторним способом отримання H_2Se і H_2Te є двостадійний синтез:

1. підпалювання суміші порошкоподібних простих речовин Al і Se або Al і Te із отриманням Al_2Se_3 і Al_2Te_3 ;

2. подальший гідроліз отриманих Al_2Se_3 і Al_2Te_3 .

Відновна активність зростає у ряді $H_2S - H_2Se - H_2Te$.

H_2Se і H_2Te у воді розчиняються краще, ніж H_2S . У водних розчинах швидко окислюються киснем повітря



H_2Se і H_2Te розчинені у воді є кислотами. У ряді $H_2S - H_2Se - H_2Te$ сила кислот зростає, що пов'язано з ослабленням зв'язку E–H. Значення констант дисоціації: для H_2Se $K_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$; для H_2Te $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$.

Для H_2Se відомі середні та кислі солі, для H_2Te – лише середні. Селеніди і телуриди мають напівпровідникові властивості.

Існують поліселеніди та політелуриди $M_2^+E_n$ ($n = 2-6$), H_2E_n не отримані.

Сполуки елементів зі ступенем окиснення +4.

Оксиди E(IV). З киснем Se і Te за нагрівання утворюють кристалічні сполуки SeO_2 і TeO_2 . У ряді $SO_2 - SeO_2 - TeO_2$ кислотні властивості оксидів зменшуються, що визначається у значному зменшенні розчинності у воді. SeO_2 – кислотний оксид, TeO_2 – амфотерний оксид, який розчиняється у розчинах і лугів, і кислот.

Кислоти E(IV). При взаємодії SeO_2 і TeO_2 з водою утворюється селениста H_2SeO_3 і телуриста H_2TeO_3 кислоти.

H_2TeO_3 існує лише у розбавленому розчині, із концентрованих розчинів осаджується у вигляді малорозчинного $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Селенисту і телуристу кислоти одержують окисненням Se і Te концентрованою нітратною кислотою.

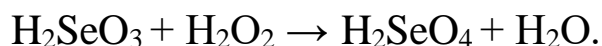
На відміну від S^{+4} , для сполук Se^{+4} і Te^{+4} окисні властивості характерніші, ніж відновні.

У ряді $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$ сила кислот зменшується. У селенистої кислоти виявляються дуже слабо виражені основні властивості, телуриста кислота амфотерна.

Соли E(IV). Селеніти отримують нейтралізацією розчинів H_2SO_3 , телурити – розчиненням TeO_2 в розчинах лугів.

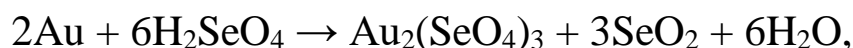
Сполуки елементів зі ступенем окиснення +6.

Кислоти E(VI). Селенову H_2SeO_4 та телурову кислоту H_6TeO_6 отримують окисненням E^{+4} та E^0 сильними окисниками



H_2SeO_4 і H_6TeO_6 – кристалічні речовини. Формула телурової кислоти H_6TeO_6 , відмінна від H_2SeO_4 , це пояснюється тим, що для Телура як елемента V періоду характерне координаційне число 6 за Оксигеном.

H_2SeO_4 сильна кислота, а H_6TeO_6 – слабка. H_2SeO_4 менш стійка, ніж H_2SO_4 , тому вона є сильнішим окисником. H_2SeO_4 окислює золото



а суміш H_2SeO_4 із HCl – платину. Суміш ($\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl}$) – найсильніший окисник за рахунок того, що кислоти реагуючи одна з одною, виділяють хлор



87.4.3. Використання селену, телуру та сполук Se і Te

Селен використовують для виготовлення випрямлячів та фотоелементів. Додаток селену до скла та емалі забарвлює їх у червоний колір. Селен захищає від токсичної дії ртуті та кадмію.

Телур застосовується у виробництві сплавів свинцю з підвищеною пластичністю та міцністю, застосовуваних, наприклад, при виробництві кабелів. При введенні 0,05 % телуру

втрати свинцю на розчинення під впливом сульфатної кислоти знижуються в 10 разів, це використовується при виробництві свинцево-кислотних акумуляторів.

Селеніди та телуриди (ZnSe, PbSe, CdTe, HgTe, PbTe) застосовують як напівпровідники у сонячних батареях, фотоопорах, термоелементах.

SeO₂ та SeOCl₂ використовують в органічних синтезах.

Завдання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте фізичні властивості кисню. Визначте його відносну густину за воднем і повітрям.

2. Як можна одержати озон? Чим є озон по відношенню до кисню? Чим відрізняються фізичні властивості кисню та озону?

3. Яку будову має молекула води? Який механізм утворення у ній хімічних зв'язків? Вкажіть валентний кут і дипольний момент молекули H₂O.

4. За якої температури вода має найбільшу густину і чому?

5. Наведіть приклади хімічних реакцій, у яких вода виступає у ролі окисника, відновника, каталізатора або тільки середовища.

6. Яку будову має молекула гідроген пероксиду H₂O₂, Поівняйте фізичні та хімічні властивості H₂O₂ і H₂O.

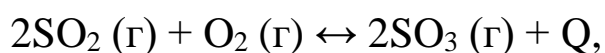
7. Які сполуки називаються пероксидами? Визначте масову частку Оксигену в натрій оксиді й у натрій пероксиді.

8. Використовуючі здібність натрій пероксиду поглинати вуглекислий газ з виділенням кисню, визначте масу Na₂O₂, яка потрібна для поглинання 50 л CO₂?

9. Охарактеризуйте електронну конфігурацію атома Сульфуру. Які валентності та ступені окиснення можливі для Сульфуру?

10. Напишіть реакцію гідролізу одного із сульфідів, який гідролізується повністю.

11. Як зсунеться хімічна рівновага в системі



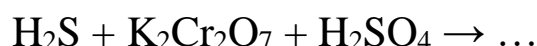
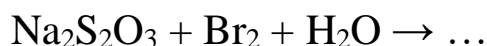
при: а) нагріванні системи; б) зменшенні тиску; в) зменшенні концентрації кисню?

12. Якими засобами можна отримати Сульфур(IV) оксид? Наведіть приклади.

13. Підтвердіть рівняннями реакцій окисні властивості сульфатної кислоти: а) за рахунок іонів Гідрогену; б) за рахунок Сульфуру у вищому ступені окиснення.

14. Яке середовище буде у розчинах сполук H_2S ; K_2S ?

15. Закінчить рівняння реакцій



16. Напишіть рівняння реакцій перетворень



17. Розрахуйте масу сірки, яку необхідно спалити, для отримання сульфур(IV) оксиду об'ємом 28 л (н.у.). Який об'єм кисню необхідний (н.у.)?

18. Визначте масу Al_2S_3 , яка утворилася у результаті взаємодії 20,16 г алюмінію з 4,8 г сірки? Яка речовина знаходяться у надлишку? Чому дорівнює маса надлишку?

19. Яка маса сірки утворюється після обробки 62 г 12 %-го розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ бромною водою?

20. Визначити масу SO_2 , який отримано при випалі 650 г технічного цинк сульфїду, якщо вміст домішок у ньому становить 4,5 %.

Розділ 9

ЕЛЕМЕНТИ VIIA ГРУПИ

9.1 Загальна характеристика елементів VIIA групи

VIIA групу періодичної системи утворюють Флуор (Фтор) F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I і Астат At. Назву «галогени» («солероджуючі») (Hal) елементи отримали за здатність утворювати з металами типові солі – NaCl та ін.

Назва «Фтор» вироблено від грецького «фтор» – руйнівний (елемент відкритий у 1886 р.); «Хлор» – жовто-зелений (1812 р.); «Бром» від грецького «бромос» – смердючий, що пов'язано з задушливим, різким запахом броду (1825 р.); «Йод» означає фіолетовий (1811 р.); «Астат» – нестійкий, що вказує на малу стабільність цього елемента, все ізотопи якого радіоактивні (1940 р.).

Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів VIIA групи ns^2np^5 . Починаючи з Хлора з'являються незаповнені *d*-орбітали. Вищий ступінь окиснення цих елементів дорівнює +7, нижчий –1, характерні також проміжні ступені окиснення. Для Флуору у сполуках характерний лише один ступінь окиснення –1.

У міру зростання числа внутрішніх електронів посилюється їхній вплив на хімічні та фізичні властивості галогенів: зменшується іонізаційний потенціал, наростають ознаки, характерні для металів (таблиця 9.1). Флуор і Хлор є неметалами, Йод і Астат багато в чому схожі на метали.

Прості речовини фтор та хлор у звичайних умовах є газами, забарвленими у слабо-жовтий колір, бром – важка темно-червона рідина, йод та астат – тверді тіла, майже чорного кольору. У вільному стані за певних температур галогени кристалізуються, утворюючи молекулярні решітки.

Таблиця 9.1

Основні характеристики елементів VIIA групи

Характеристика	Елемент				
	F	Cl	Br	I	At
Радіус атома, нм	0,071	0,107	0,1114	0,1133	–
Перший потенціал іонізації, еВ	17,42	13,01	11,84	10,45	9,5
Електронегативність	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Температура плавлення, °С	–220	–101	–7	114	–
Температура кипіння, °С	–188	–34	58	183	–
Розповсюдження в земній корі, %	$8 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	–
Природні сполуки	Флуорит (плавиковый шпат) CaF_2 , фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	Галіт NaCl , сильвін KCl , сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналіт $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каїніт $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Морська вода, вода солоних озер та нафтоносних свердловин, бромаргірит AgBr , йодоброміт $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})$, емболіт $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$.	Рідкісний елемент. Йодиди морської води, водорості (ламінарія), проста речовина I_2 , лаутарит $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, йодоброміт $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})$, емболіт $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$, майєрсит $\text{CuI} \cdot 4\text{AgI}$	Стабільних ізотопів немає

Загальні особливості галогенів: утворення двоатомних молекул (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2); леткість; утворення негативно заряджених іонів типу Hal^- у сполуках з металами; утворення сполук з Гідрогеном типу $HNal$, розчини яких мають сильноокислотну реакцію.

Всі галогени у вільному стані мають дуже різкий запах. Їхнє вдихання викликає запалення слизових оболонок, а значні кількості – важке отруєння.

Галогени погано розчиняються у воді, добре розчиняються в деяких органічних розчинниках.

Фтор, що має найменший радіус атома і сім електронів на зовнішній оболонці, є типовим неметалом з найвищою електронегативністю і є сильним окисником. Саме тому у природі немає вільного фтору, тоді як вільний йод зустрічається у невеликих концентраціях.

9.2 Флуор

9.2.1. Одержання фтору та його фізичні і хімічні властивості

Одержання фтору засноване на електролізі розплавів $KF \cdot HF$ (за $250\text{ }^\circ\text{C}$) або $KF \cdot 2HF$ (за $100\text{ }^\circ\text{C}$). Процес проводять у мідних або сталевих електролізерах, катоди – мідні або сталеві, аноди – вугільні. Вказані матеріали не руйнуються фтором за температури електролізу.

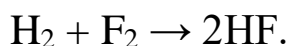
Апарати при роботі з фтором зазвичай виготовляють із міді або нікелю. Нікель найбільш стійкий до фтору метал. Він покривається міцною пасивною плівкою нікол(II) фториду NiF_2 .

Фтор – світло-жовтий газ із різким, дуже неприємним запахом. Фтор та його сполуки сильно отруйні за винятком інертних сполук CF_4 і SF_6 .

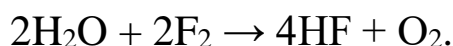
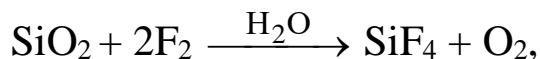
Хімічні властивості фтору. У сполуках Флуор виявляє ступінь окиснення -1 , тобто всі сполуки Флуору є фторидами, у тому числі і OF_2 .

Фтор – найсильніший окисник. Він реагує з усіма простими речовинами за винятком O_2 , He , Ne та Ar . Інертні гази криптон і ксенон взаємодіють з фтором за певних умов.

Фтор із вибухом взаємодіє з воднем у темряві, і, на відміну від хлору, за низьких температур

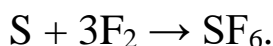


В атмосфері фтору згоряють навіть такі негорючі речовини як азбест і вода



В останній реакції кисень є продуктом горіння води у фторі. Тобто фтор є сильнішим окисником, ніж кисень. Так як фтор взаємодіє із водою, то він у ній не розчиняється.

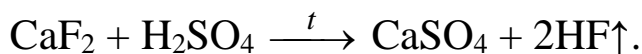
У сполуках з Флуором елементи найчастіше виявляють вищий ступінь окиснення



Виняткова хімічна активність фтору обумовлена великою міцністю зв'язків E–F у результаті високої електронегативності Флуору та малого розміру його атома. З іншого боку енергія зв'язку в молекулі F₂ низька через сильне відштовхування електронних пар і малої довжини зв'язку F–F.

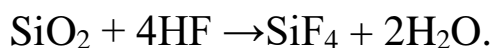
9.2.2. Хімічні властивості сполук Флуору

Гідроген фторид HF зазвичай отримують за реакцією взаємодії плавикового шпату CaF₂ із сульфатною кислотою. Звідси виникла друга назва HF – плавикова кислота



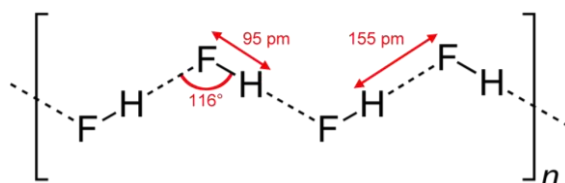
HF – безбарвна речовина, майже без запаху, дуже отруйна. HF розчиняє білки, її попадання на шкіру викликає рани, що довго не гояться.

Взаємодія HF зі склом

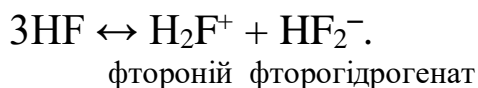


Перебіг цієї реакції пояснює необхідність зберігання HF у поліетиленовому посуді.

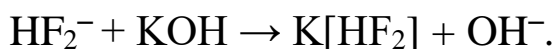
HF в рідкому та газоподібному станах значно асоційований внаслідок утворення сильних водневих зв'язків. Енергія водневих зв'язків в HF становить ~ 42 кДж/моль, середній ступінь полімеризації в газовій фазі за температури кипіння ~ 4 . У кристалічному стані HF має ланцюгову структуру із зазначеними значеннями розміру кута зв'язку FHN та довжин зв'язків



HF – кислота середньої сили. При її дисоціації утворюються фтороній іон і фторогідрогенат-іон



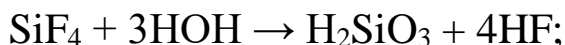
При нейтралізації лугом цієї одноосновної кислоти утворюються кислі солі



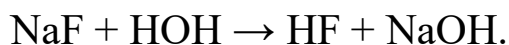
У загальному випадку солі – фториди, які одержують, діючи HF на оксиди або гідроксиди відповідних металів, а також синтезом з фтору та простих речовин.

Протікання гідролізу фторидів залежить від типу фториду, що входить у реакцію:

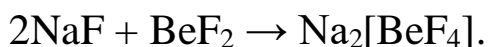
– гідроліз ковалентного фториду дає кисле середовище



– гідроліз основного фториду дає лужне середовище



При взаємодії фторидів різної природи утворюються комплексні сполуки

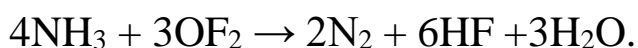
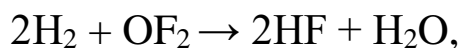


Оксиген фторид $\text{O}^{+2}\text{F}_2^-$ одержують при пропусканні фтору через розчин лугу



OF_2 – світло-жовтий газ (у рідкому стані жовтий), у воді мало розчинний і не реагує з нею. Молекула OF_2 має кутову будову.

OF_2 дуже реакційний за рахунок O^{+2}



9.2.3. Використання сполук Флуору

Фтор використовують для фторування органічних сполук, синтезу різних хладоагентів (фреонів), отримання фторопластів, зокрема, тефлону, що утворюється при полімеризації тетфторетилену. Тефлон характеризується невеликою щільністю, низькою вологопроникністю, великою хімічною та термічною стійкістю, високими електроізоляційними характеристиками. На тефлон не діють луги та кислоти, навіть царська горілка. Це незамінний матеріал для виготовлення апаратури у виробництві особливо чистих речовин, застосовується в хімічній, електронній та інших галузях промисловості. У техніці також використовують мастила, що містять фтор.

Фторидна кислота витрачається для травлення скла та видалення піску з металевого лиття, для розкладання силікатів у хімічному аналізі, а також для отримання різних фторидів у технології рідкісних елементів (Nb, Ta та ін.).

F_2 , $\text{F}_2 + \text{O}_2$, OF_2 , ClF_3 , BrF_5 , FClO_3 та деякі інші сполуки Флуору – окисники ракетних палив.

Різні флуорвмісні сполуки застосовують для боротьби зі шкідниками сільського господарства.

Фторопатит йде на виробництво добрив, при цьому як побічний продукт утворюється HF.

У великих кількостях виробляють *криоліт* Na_3AlF_6 , що використовується при отриманні алюмінію.

Препарати Флуору використовуються в медицині при лікуванні ендемічного зоба та в стоматологічній практиці.

9.3 Хлор, Бром, Йод, Астат

Для Хлору характерні наступні ступені окиснення: -1 (HCl, хлориди NaCl, KCl та багато інших); $+1$ (натрій гіпохлорит, білильне вапно CaOCl₂); $+3$ (натрій хлорит NaClO₂); $+5$ (калій хлорат KClO₃); $+7$ (хлорна кислота HClO₄ та перхлорати KClO₄, NaClO₄, NH₄ClO₄). Для Хлору також відомий ступінь окиснення $+4$.

Бром виявляє характерні ступені окиснення -1 (HBr та броміди NaBr, KBr); $+5$ (калій бромат KBrO₃).

Для Йоду характерні ступені окиснення: -1 (HI та йодиди KI); $+5$ (калій йодат KIO₃, йодний ангідрид I₂O₅); $+7$ (йодна кислота H₅IO₆, барій ортоперйодат Ba₅(IO₆)₂, метаперйодати NaIO₄ та KIO₄). Для Брому та Йоду найбільш стійкі ступені окиснення -1 і $+5$.

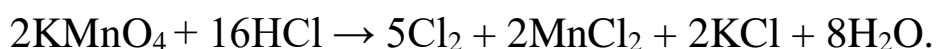
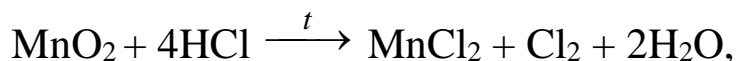
Для стійкості молекул NaI₂ характерна вторинна періодичність. Найбільша енергія зв'язку характерна для хлору (243 кДж/моль) (більше, ніж для фтору – 159 кДж/моль). Це можна пояснити тим, що у більшій молекулі Cl₂ електрони менше відштовхуються друг від друга, ніж у F₂. Крім того, можлива додаткова донорно-акцепторна взаємодія за рахунок електронної пари одного атома Cl і вільних 3d-орбіталей іншого. Далі від Cl₂ до I₂ енергія зв'язку в молекулі зменшується.

9.3.1. Одержання хлору, броду, йоду та їх хімічні властивості

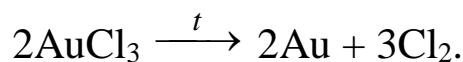
Одержання простих речовин. Промисловий спосіб отримання хлору полягає в електролізі водного розчину натрій хлориду.

Лабораторні методи:

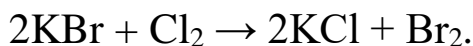
– дія хлоридної кислоти на MnO₂ або KMnO₄



– особливо чистий хлор одержують нагріванням аурум(III) хлориду



Бром одержують із природної води. Після виділення ~75 % NaCl її обробляють Cl₂, внаслідок чого виділяється Br₂

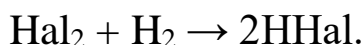


Йод отримують із NaI, що міститься в природній воді, дією окисників (зазвичай Cl₂). I₂, що виділився, витягують з розчину адсорбцією.

Хімічні властивості простих речовин.

Окисні властивості галогенів.

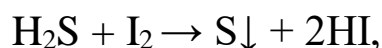
Реакція з воднем у загальному вигляді



Хлор реагує з H₂ бурхливо, з вибухом, але спочатку необхідно освітлення. Реакція з бромом йде повільно, і з I₂ не доходить до кінця, встановлюється рівновага. Крім того, необхідно настільки сильне нагрівання, що частина HI, що утворився, розкладається.

Хлор легко реагує з багатьма речовинами. Він не взаємодіє лише з C, N₂, O₂ та інертними газами.

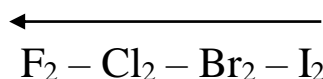
Окисні властивості галогенів можна проілюструвати наступними реакціями



В останній реакції відбувається знебарвлення розчину при реагуванні бром.

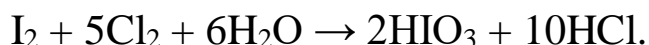
Зміна окисних та відновних властивостей галогенів показана на схемі

Посилення окисних властивостей



Посилення відновних властивостей

Відновні властивості характерні для йоду



Або розчин йоду знебарвлюється при додаванні концентрованої нітратної кислоти



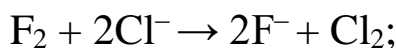
Диспропорціювання. Схильність до диспропорціювання зменшується у ряді $\text{F}_2 - \text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$. Для йоду рівновага реакції



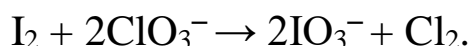
зсунута вліво.

Реакції витіснення галогенів пояснюються характером зміни їх окисних та відновних властивостей, а саме:

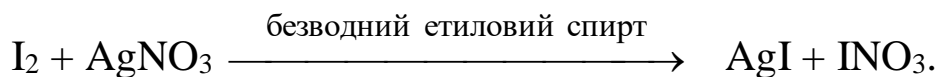
– вільний галоген витісняє галоген з більшою атомною масою із сполук з Hal^-



– галоген з більшою атомною масою витісняє галоген із оксигенових сполук



Металеві властивості йоду та астату.



INO_3 і $\text{I}(\text{NO}_3)_3$ – йод нітрати.

Методами радіохімії вивчено властивості астату. Отримано сполуки Астату з металевими властивостями.

9.3.2. Хімічні властивості сполук Хлору, Броду та Йоду

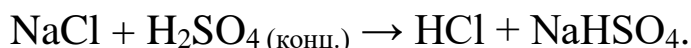
Сполуки зі ступенем окиснення Hal^- . У ряді $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ збільшуються наступні властивості сполук:

- сила кислот через ослаблення зв'язку $\text{H}-\text{Hal}$ (HF – кислота середньої сили);
- поляризованість молекул;
- температури плавлення і кипіння;
- відновна активність іонів Hal^- ;

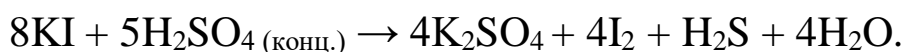
– ковалентність зв'язку у результаті чого знижується дипольний момент. У рідкій та газовій фазах HCl, HBr і HI не асоційовані на відміну від HF.

Одержання:

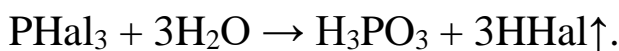
- безпосередній синтез із простих речовин;
- промисловий спосіб отримання HCl за реакцією



Однак отримати за аналогічними реакціями чисті HBr і HI неможливо, тому що на обмін реакції накладаються окисно-відновні процеси

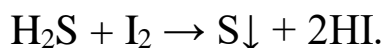
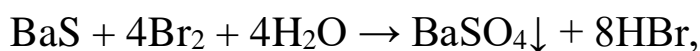


– отримання HBr і HI гідролізом фосфор(III) броміду або йодиду

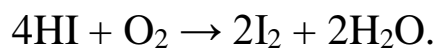


Щоб спеціально не синтезувати фосфор(III) галогенід, можна поступово додавати бром до залитого водою червоного фосфору або приливати суспензію останнього до змоченого водою йоду.

– Отримання HBr і HI за допомогою реакцій



Відновні властивості сполук Hal⁻. Усі HHal – відновники. HI є сильним відновником, властивості якого виявляються і в тому, що його розчин поступово окислюється киснем повітря і буріє від йоду, що виділився



Аналогічний, але повільніший процес протікає у водному розчині HBr.

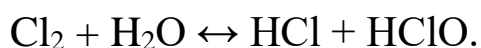
Оксигенові сполуки галогенів найчисленніші і важливі у практичному відношенні. Найбільш стійкі солі оксигенових

кислот, найменш – оксиди та кислоти. Оксигенові сполуки Хлору можуть бути отримані тільки непрямим шляхом.

Сполуки зі ступенем окиснення Hal⁺. Відомі кислоти HNaO і оксиди Cl₂O і Br₂O.

Одержання:

– *отримання розчину хлорнуватистої кислоти при пропущенні хлору через воду*



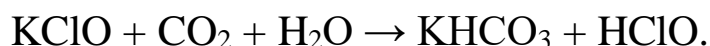
Хлорнуватиста кислота HClO, що утворюється, слабка і відома тільки в розчинах.

– *одержання гіпохлоритів. Рівновагу вищенаведеної реакції можна змістити вправо, додавши луг, в даному випадку утворюються солі HClO – гіпохлорити*

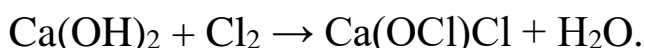


жавельова вода

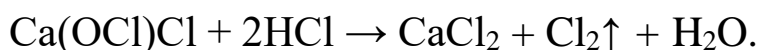
Отриманий розчин використовується для відбілювання. Його властивості, що білять, засновані на тому, що під дією CO₂ повітря витісняється HClO, яка і знебарвлює барвники. Тобто HClO слабкіша кислота, ніж H₂CO₃



– *одержання хлорного (білильного) вапна при дії хлору на гашене вапно*

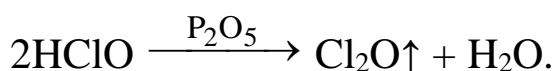


При дії HCl на білильне вапно виділяється хлор



Так встановлюється кількість Cl⁺ у вапні.

– *отримання оксидів Cl(I), Br(I) водовіднімними засобами*

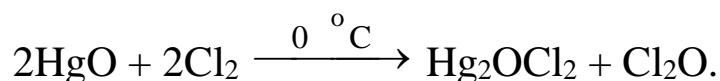


Cl₂O – нестійкий жовто-бурий газ з різким запахом, отруйний, може вибухнути. За кімнатної температури розпадається на ClO₂ і Cl₂. При розчиненні у питній воді утворює HClO;

Br₂O – червоно-коричнева рідина;

I₂O – не існує

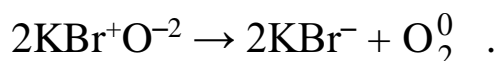
Cl₂O також отримують за реакцією



Кислоти HHalO у вільному вигляді нестійкі, швидко розкладаються, стабільні лише у розведених водних розчинах. Найбільш стабільна HClO. Усі кислоти HHalO слабкі, їх сила зменшується у ряді HClO – HBrO – HIO. Кислота HIO виявляє амфотерність із переважанням основних властивостей.

Хімічні властивості сполук Hal⁺ представлені реакціями наступних видів.

Розкладання перебігає під дією світла або у присутності каталізатору

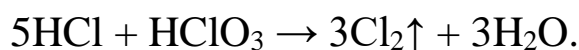


Диспропорціювання



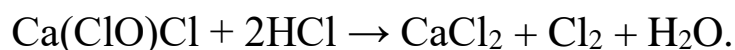
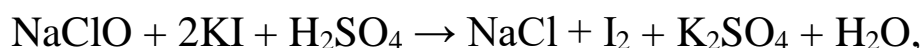
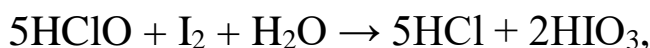
Ця реакція йде швидко для Cl⁺ та повільно для Br⁺ та I⁺.

Після утворення продуктів диспропорціювання йде вторинний процес



Солі гіпохлорити більш стійкі, ніж відповідні кислоти, проте також диспропорціюють.

Окисні властивості. HHalO і MeHalO – сильні окисники

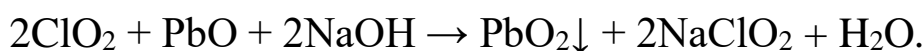


Окисна активність у ряді HClO – HBrO – HIO знижується. Окисна активність гіпохлоритів у нейтральних розчинах обумовлена їх гідролізом, у результаті якого виділяються кислоти HHalO, активніші, ніж HalO⁻.

Сполуки зі ступенем окиснення Hal^{+3} . Цей ступінь окиснення найбільш характерний для Хлору. Відомі сполуки хлориста кислота $HClO_2$ і її солі хлорити. Ангідрид $HClO_2$ невідомий. З солей найбільше застосування має натрій хлорит $NaClO_2$.

Одержання хлористої кислоти $HClO_2$ за обмінними реакціями із хлоритів.

Одержання хлоритів за реакціями



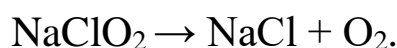
У водному розчині $HClO_2$ – кислота середньої сили ($K = 1,1 \cdot 10^{-2}$).

Хімічні властивості сполук Hal^{+3} .

Диспропорціювання. Аніони $HalO_2^-$ легко диспропорціюють, особливо BrO_2^- і IO_2^-



Навіть у розведеному водному розчині $HClO_2$ швидко розкладається



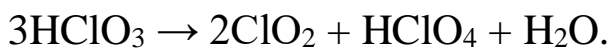
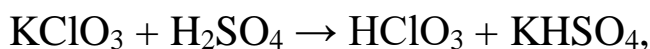
Сполуки зі ступенем окиснення Hal^{+4} . Відомий хлор(IV) оксид ClO_2 .

Одержання ClO_2 :

– промисловий спосіб

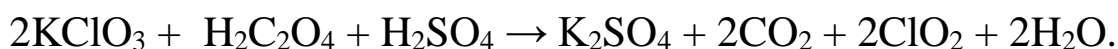


– лабораторні способи



Спосіб заснований на нестійкості HClO_3 , що утворюється, з її подальшим диспропорціюванням.

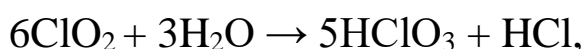
Також ClO_2 можна одержати за реакцією



ClO_2 – бурий газ з різким запахом, отруйний і може вибухнути.

Хімічні властивості сполук Hal^{+4} . ClO_2 є енергійним окисником.

Диспропорціювання виявляється при взаємодії з водою (на світлі повільно) і з розчином лугу (швидко)

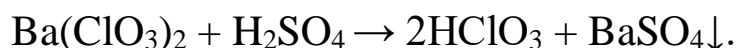


Дані реакції показують, що ClO_2 є ангідридом двох кислот.

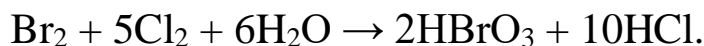
Сполуки зі ступенем окиснення Hal^{+5} . Відомий оксид I_2O_5 , для Cl(V) і Br(V) відомі різні оксогалогеніди, наприклад, ClOF_3 , кислоти HHalO_3 та їх солі.

Одержання:

– *одержання HHalO_3* за загальною реакцією для усіх кислот при дії на їх солі розведеної сульфатної кислоти на прикладі хлорнуватої кислоти



Одержання бромнуватої кислоти HBrO_3 при окисненні бромної води хлором



Йоднувату кислоту HIO_3 отримують окисненням йоду концентрованою нітратною кислотою



або гідратацією I_2O_5



– одержання солей $H\text{HalO}_3$ (хлоратів, броматів, йодатів) при обробці галогеном розчинів лугів за нагрівання. У цьому випадку утворюються не гіпохлорити, а хлорати

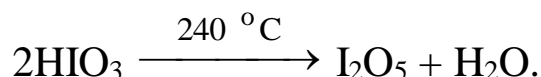


наприклад,



– одержання йод(V) оксиду

I_2O_5 – йодноватий ангідрид отримують обережним нагріванням йодноватої кислоти



Кислоти $H\text{HalO}_3$ сильні одноосновні. HClO_3 дисоціює практично повністю, для HIO_3 $K = 0,2$. У ряді $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ сила кислот знижується.

Хімічні властивості сполук Hal^{+5} .

Розкладання кислот $H\text{HalO}_3$. У вільному вигляді хлорнувата і бромнувата кислоти HClO_3 і HBrO_3 нестабільні. HClO_3 диспропорціює



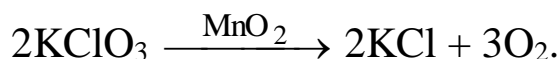
HBrO_3 розкладається за внутрішньомолекулярною окисно-відновною реакцією



У перебігу подібних реакцій полягає відмінність процесів розкладання самих кислот $H\text{HalO}_3$ та їх солей.

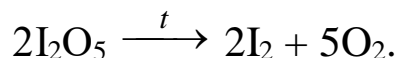
Тільки йоднувата кислота HIO_3 – стійка кристалічна сполука, що розкладається за нагрівання з утворенням йоднуватого ангідриду I_2O_5 і H_2O . Для HClO_3 і HBrO_3 ангідриди не відомі. Таким чином, у ряді $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ посилюється стійкість кислот.

Розкладання солей MeHalO_3 . Солі кислот $H\text{HalO}_3$ за нагрівання розкладаються, наприклад

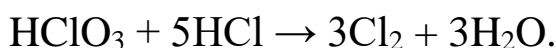


Аніони BrO_3^- та IO_3^- стійкі і саме вони утворюються при дії на сполуки Броду та Йоду сильних окисників.

Розкладання йод(V) оксиду

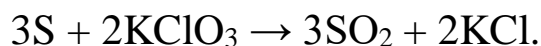
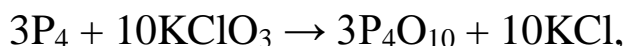


Окисні властивості. HHalO_3 – сильні окисники



Окисна активність у ряді $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ зменшується.

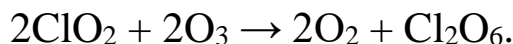
Солі MeHalO_3 за нагрівання реагують як сильні окисники



У розчині MeHalO_3 не є окисниками.

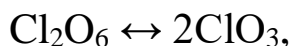
Сполука зі ступенями окиснення Hal^{+5} і Hal^{+7} . Відомий оксид Cl_2O_6 ($\text{O}_2\text{Cl}^{+5} - \text{O} - \text{Cl}^{+7}\text{O}_3$).

Одержання Cl_2O_6 :

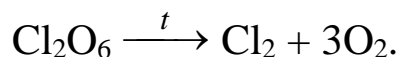


Cl_2O_6 – в'язка рідина темно-червоного кольору. Cl_2O_6 плавиться за $3,5^\circ\text{C}$.

Хімічні властивості Cl_2O_6 . Вже за температури плавлення Cl_2O_6 поступово розкладається на ClO_2 і O_2 . У газовій фазі відбувається розкладання



за повільного нагрівання



Cl_2O_6 взаємодіє з водою та лугами

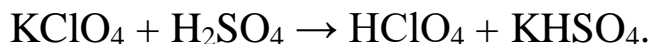


Сполуки зі ступенем окиснення Hal^{+7} . Ступінь окиснення +7 найменш характерний для Броду. Відомі сполуки Хлор(VII)

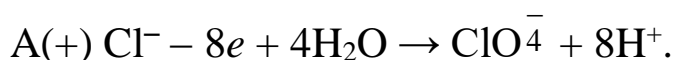
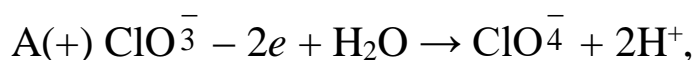
оксид Cl_2O_7 , Хлор оксогалогеніди, хлорна кислота HClO_4 та її солі перхлорати, йодна кислота H_5IO_6 та її солі періодати.

Одержання кислот HNaIO_4 та їх солей:

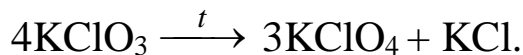
HClO_4 отримують відгонкою за зниженого тиску із суміші перхлорату з сульфатною кислотою



Також HClO_4 та її солі можна отримати електрохімічним окисненням хлоратів або хлоридів з використанням платинового аноду

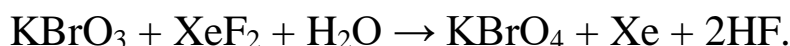


Калій перхлорат KClO_4 отримують нагріванням KClO_3 без каталізатора. Поряд із розкладанням KClO_3 з виділенням кисню перебігає реакція

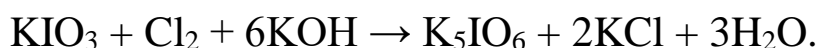
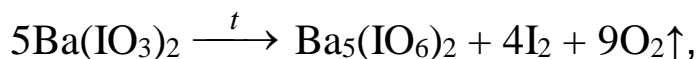
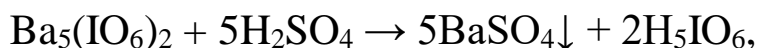


Інші перхлорати звичайно одержують дією HClO_4 на основи або карбонати.

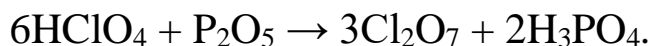
Бромну кислоту (в розчинах) та її солі можна отримати за дієюна сполуки Br(V) окисників



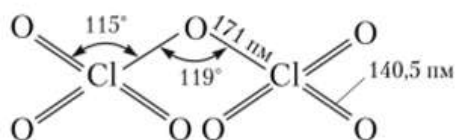
Для одержання йодної кислоти та її солей використовують наступні реакції



Одержання Cl_2O_7 зневодненням хлорної кислоти



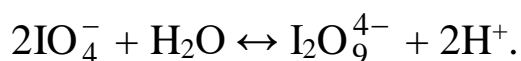
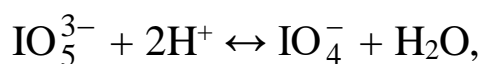
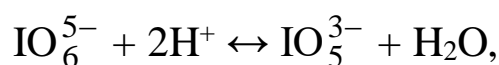
Хлорний ангідрид Cl_2O_7 – масляниста рідина ($t_{\text{пл}} = -90$ °С; $t_{\text{кип}} = 83$ °С). Будова молекули наступна



При розчиненні Cl_2O_7 у питній воді утворюється HClO_4 .

Хлорна кислота HClO_4 відома у вільному вигляді. Це рухлива рідина, що димить на повітрі, $t_{\text{пл}} = -101$ °С. HClO_4 одна з найсильніших кислот. Більшість її солей (перхлоратів) добре розчиняється у воді. Мало розчинні KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 . Безводний $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ жадібно поглинає воду, утворюючи кристалогідрати. Це один із найбільш сильних осушувачів (технічна назва ангідрон). Він зручний тим, що після поглинання води може знову зневоднюватись нагріванням.

H_5IO_6 – гігроскопічна кристалічна речовина, добре розчинна у воді, $t_{\text{пл}} = -130$ °С. Йодна кислота виділяється із розчинів у вигляді кристалогідрату $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або H_5IO_6 . Іон IO_6^{5-} октаедричний. У водному розчині H_5IO_6 – п'ятиосновна слабка кислота. У розчинах періодатів мають місце рівноваги

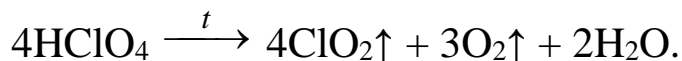


Перші дві реакції переважають у кислому середовищі, третя – у лужному. Солі, що містять іони IO_6^{5-} , IO_5^{3-} , IO_4^- і $\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$ – відповідно називаються орто-, мезо-, мета- і диперіодати.

Хімічні властивості сполук Hal^{+7} .

Розкладання. Хлорний ангідрид Cl_2O_7 вибухає при нагріванні до 120 °С, але стабільніший, ніж інші оксиди Хлору.

Хлорна кислота HClO_4 за нагрівання розкладається за внутрішньомолекулярною окисно-відновною реакцією

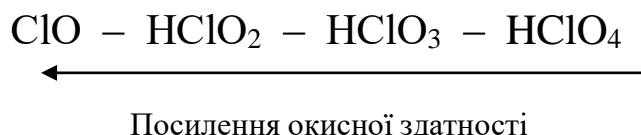


Окисні властивості виявляють усі сполуки Hal^{+7} . Із кислот найбільші окисні властивості у бромної кислоти HBrO_4 .

Порівняння властивостей оксигенових сполук галогенів. Підсумовуючи, слід зазначити, що відомі наступні оксигенові сполуки галогенів (таблиця 9.2).

Порівняємо зміну властивостей у ряді оксигенових кислот на прикладі Хлору з різними ступенями окиснення

Посилення кислотних властивостей, збільшення стійкості аніону



Посилення кислотних властивостей оксигенових кислот Хлору пов'язане з тим, що в міру збільшення ступеня окиснення Хлору до $+7$ збільшується відштовхування між Cl^{+7} та H^+ при одночасному збільшенні тяжіння між Cl^{+7} та O^{-2} .

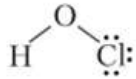
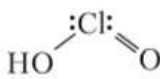
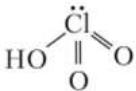
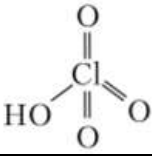
Стійкість оксигенових аніонів підвищується із збільшенням числа атомів Оксигену у зв'язку із збільшенням числа електронів, що беруть участь в утворенні зв'язку.

Внаслідок збільшення стійкості аніонів падає їхня окисна активність: ClO^- окислює в будь-якому середовищі, ClO_3^- тільки в сильноокислому, а ClO_4^- практично не окислює в розчинах.

9.3.3. Використання хлору, броду, йоду та сполук елементів VIIA групи

Хлор у великих кількостях використовується для виробництва хлорорганічних продуктів: розчинників, мономерів та полімерів, отрутохімікатів. Електролітичне одержання хлору є одним з найважливіших хімічних виробництв. З полімерів, що містять Хлор, у великих кількостях отримують полівінілхлорид $\cdots\text{—CH}_2\text{—CHCl—CH}_2\text{—CHCl—}\cdots$, що використовується для виготовлення ізоляції дротів, захисних покриттів, хімічної апаратури, побутових виробів і т.д.

Оксигенові сполуки галогенів

Ступінь окиснення елементу	Сполуки	Елемент		
		Хлор	Бром	Йод
+1	оксид	Cl_2O	Br_2O	—
	кислота	HClO хлорнуватиста 	HBrO бромнуватиста	HIO йоднуватиста
	сіть	гіпохлорит	гіпобромит	гіпойодит
+3	оксид	—	—	—
	кислота	HClO_2 хлориста 	—	—
	сіть	хлорит	—	—
+5	оксид	—	—	I_2O_5
	кислота	HClO_3 хлорнувата 	HBrO_3 бромнувата	HIO_3 йоднувата
	сіть	хлорат	бромат	йодат
+7	оксид	Cl_2O_7	—	—
	кислота	HClO_4 хлорна 	HBrO_4 бромна	H_5IO_6 ортойодна
	сіть	перхлорат	пербромат	перйодат

Гіпохлорити (а також ClO_2) застосовують для відбілювання тканин та паперової маси, і навіть для дезінфекції, наприклад, для зрошення ран.

У значних кількостях одержують *хлоридну кислоту*, застосування якої дуже різноманітне. Фармакологічними препаратами є розбавлена хлоридна кислота (8,2–8,4 %). Натрій хлорид використовують для виготовлення фізіологічного розчину.

Перхлорати застосовують як окисники у вибухових сумішах і ракетному паливі.

Галогеніди алюмінію $AlCl_3$, $AlBr_3$ та інші галогеніди є каталізаторами в органічному синтезі.

Бром та Йод. У багатьох органічних синтезах використовують бром, йод, фосфор бромід та йодид, гідроген йодид. Розпорошення у хмарах AgI і PbI_2 часто застосовують для штучного викликання дощу та боротьби з градом.

Препарати Брому та Йоду використовують у медицині. Багато сполук Брому показані при розладах нервової системи епілепсії та гіпертонії. Йод використовується при ендемічному зобі, ревматизмі, атеросклерозі, при отруєннях ртуттю, свинцем, а також як антисептичний та кровоспинний засіб,

Завдання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте зміну неметалічних та металічних властивостей галогенів.

2. Вкажіть особливості хімічної поведінки фтору та поясніть як вони пов'язані з електронною будовою атому Флуору.

3. Напишіть реакції взаємодії фтору з воднем, сіркою, фосфором і кремнієм. Визначить масу сірки, що взаємодіє з 56 л фтору (н. у.) та об'єм газоподібного сульфур(VI) фториду, що утворюється.

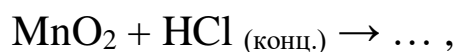
4. У чому причина немонотонної зміни температур плавлення та кипіння у ряді $HF - HCl - HBr - HI$? Чим зумовлені аномально високі температури плавлення та кипіння HF ?

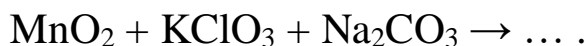
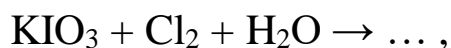
5. Наведіть приклади хлорвмісних сполук (оксидів, кислот і солей), в яких Хлор має позитивні ступені окиснення.

6. Вкажіть причину збільшення сили кислот у ряді $HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$. Чому окисна здатність кислот зменшується у цьому ряді?

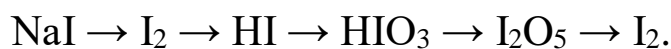
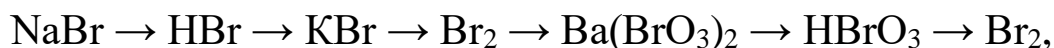
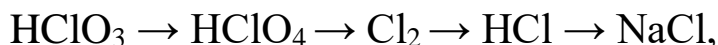
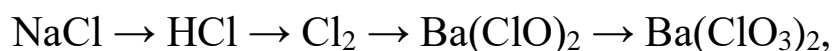
7. Як змінюються сила і окисні властивості кислот у ряді $HClO - HBrO - HIO$? Поясніть цю зміну.

8. Закінчити рівняння реакцій методом електронного балансу, вкажіть окисник та відновник





9. Напишіть рівняння реакцій, що відповідають перетворенням



10. Обчисліть масу фосфор(III) броміду, необхідну для отримання 50 кг 40 %-ої HBr ($\rho = 1,377$ г/мл) в реакції гідролізу PBr_3 .

11. Розрахувати масу силіцій(IV) оксиду необхідну для реакції з 0,1 М розчином фторидної кислоти об'ємом 125 мл.

12. Визначити нормальну концентрацію KIO_3 , якщо при взаємодії 100 мл його розчину з надлишком KI у присутності H_2SO_4 утворився I_2 масою 0,635 г.

13. Який об'єм 0,25 М розчину HIO_3 необхідний для окиснення 20 мл 8 %-го розчину HI ($\rho = 1,06$ г/мл)? Скільки грамів йоду при цьому утвориться?

14. При взаємодії 21 г бертолетової солі з надлишком концентрованої хлоридної кислоти виділився газ жовто-зеленого кольору. Який це газ і чому дорівнює його об'єм (н. у.)?

Розділ 10

ЕЛЕМЕНТИ VІВ ГРУПИ

10.1 Загальна характеристика елементів VІВ групи

VІВ групу періодичної системи утворюють Хром Cr, Молибден Мо і Вольфрам W. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів наступна: Cr, Мо $(n-1)d^5ns^1$, W $(n-1)d^4ns^2$. Атоми елементів мають неповні *d*-оболонки. Атоми Cr і Мо характеризуються наявністю неспарених *s*-електронів, а атом W містить пару ($6s^2$) електронів. Перехід атома W від стану d^4s^2 до збудженого d^5s^1 вимагає лише 33 кДж/моль. Вищий ступінь окиснення цих елементів дорівнює +6, характерні також +2 і +3.

При переході від Cr до W у групі спостерігається тенденція до прояву вищого ступеня окиснення, тобто знижується окисна активність сполук E^{+6} . Так, якщо CrO₃ дуже сильний окисник, а МоО₃ – слабкий окисник і досить стійка речовина, то WО₃ ще більш стійкий.

Ослаблення кислотних властивостей у ряді Cr⁺⁶ – Мо⁺⁶ – W⁺⁶ виявляється в тому, що CrO₃ дуже добре розчинний у воді (62 %), МоО₃ мало розчинний (0,4 г/л,) а WО₃ ще менше (0,02 г/л).

Зростання ступеня окиснення супроводжується посиленням кислотних властивостей: Cr(OH)₂ – слабка основа, що розчиняється в кислотах, Cr(OH)₃ амфотерний, а Н₂CrO₄ і Н₂Cr₂O₇ – сильні кислоти, яким відповідає ангідрид CrO₃.

Для Cr, Мо і W при низьких ступенях окиснення характерні катіонні комплекси $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$, а за високих – аніонні CrO₄²⁻ (тетраоксохромат(VI)), Cr₂O₇²⁻ (гептаоксодихромат(VI)).

Основні характеристики елементів VІВ групи наведено у таблиці 10.1. Атомні та іонні радіуси Мо і W близькі один до одного, що пов'язане з лантаноїдним стисненням. Мо і W більш схожі за властивостями ніж Cr.

Таблиця 10.1

Основні характеристики елементів VIB групи

Характеристика	Елемент		
	Cr	Mo	W
Радіус атома, нм	0,130	0,139	0,141
Перший потенціал іонізації, eВ	13,61	10,36	9,75
Щільність, г/см ³	7,2	10,22	19,32
Температура плавлення, °С	1855	2610	3380
Твердість за Брінеллем	90	120	70
Розповсюдження в земній корі, %	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
Природні сполуки	Хромистий залізняк (хроміт) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, крокоїт PbCrO_4	Молібденіт MoS_2 , повеліт CaMoO_4 , молібдит $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, вульфеніт PbMoO_4	Шеєліт CaWO_4 , вольфраміт $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$

10.2 Хром, Молібден, Вольфрам

Хром був відкритий М. Вокленом в 1797 р. і трохи пізніше М. Клапротом при дослідженні мінералу крокоїту. Назва «хром» вироблена від грецького «хрома» – забарвлення, колір і пов'язана з різноманітним та яскравим забарвленням сполук цього металу.

Молібден вперше отримано у 1770 р. К. Шеєле. Назва «молібден» походить від грецької назви «молібдос» – свинцевий блиск.

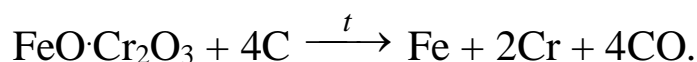
Вольфрам отриманий братами Ельгуйяр в 1783 р. Назва «вольфрам» означає «вовча піна», оскільки саме вольфрам містився в піноподібному шлаку, що зменшував виплавку олова.

Для Хрому відомі наступні сполуки: +3 – Cr_2O_3 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; +6 – CrO_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; для Молібдену і Вольфраму: +6 – EO_3 , Na_2EO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{EO}_4$. Координаційні числа 4, 6.

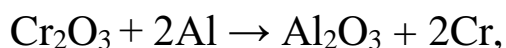
Розчинні сполуки Хрому отруйні, особливо сполуки Cr^{+6} .

10.2.1. Одержання, фізичні та хімічні властивості хрому, молібдену і вольфраму

Одержання. Оскільки хром використовують для легування сталей, зазвичай виплавляють ферохром, який одержують відновленням хромистого залізняку



Чистий хром одержують відновленням Cr_2O_3 алюмінієм або кремнієм



Додавання CaO запобігає утворенню хром силікатів. Використовувати вуглець для відновлення сполук Хрому не можна, оскільки утворюються хром карбіди.

Металевий молібден отримують відновленням MoO_3 за нагрівання з різними відновниками (Ca , Al , Mg , Zn та ін). У

промисловості MoO_3 відновлюють воднем. При цьому Mo виділяється у вигляді порошку. У значних кількостях виробляють феромолібден, що утворюється при відновленні MoO_3 феросиліцієм.

Компактний вольфрам отримують відновленням WO_3 воднем за 850–1200 °С і подальшим спіканням порошку, що утворився.

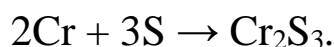
Фізичні властивості простих речовин. Хром – тугоплавкий метал, сіро-сталевого кольору, ковкий, тягучий, має парамагнітні властивості, утворює велику кількість сплавів з різними металами. На повітрі Cr пасивний в результаті утворення захисного оксидного шару Cr_2O_3 .

Молібден – метал світло-сірого кольору, парамагнітний, кристалізується в об'ємноцентрованій кубічній решітці, механічні властивості його залежать від попередньої обробки.

Вольфрам – метал світло-сірого кольору, що відрізняється винятковою тугоплавкістю, кристалізується в кубічній об'ємноцентрованій решітці. За високих температур металевий вольфрам випускає електрони. Це – термоелектронна емісія – у вольфраму особливо сильна. Як і у молібдену, твердість вольфраму залежить від характеру обробки.

Хімічні властивості простих речовин.

Взаємодія з простими речовинами. За високих температур Cr , Mo і W реагують з киснем (з утворенням Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3), з фтором (CrF_4 , MoF_6 , WF_6), хлором (CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_6) та іншими простими речовинами, наприклад, з сіркою

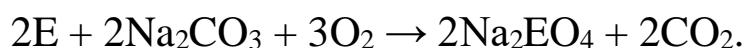


Взаємодія із кислотами. Хоча Cr , Mo і W стоять у ряді напруг металів перед воднем, вони мало схильні до корозії завдяки утворенню на поверхні тонкої пасивної оксидної плівки. Пасивований хром в електрохімічному відношенні веде себе як благородний метал: його електрохімічний потенціал (Cr/Cr^{2+}) дорівнює +1,19 В, у той час як металевий хром показує потенціал +0,86 В. За кімнатної температури ці метали мало реакційноздатні. Хром витісняє водень з розбавлених HCl з утворенням CrCl_2 і H_2SO_4 (CrSO_4). Так як на поверхні хрому є пасивна оксидна плівка, то реакція йде за нагрівання. У

концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 хром пасивується з утворенням оксидної плівки. Молібден повільно реагує з HNO_3 і швидше з царською горілкою та сумішшю HNO_3 з HF або H_2SO_4 , в результаті утворюється $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вольфрам взаємодіє з сумішшю HNO_3 і HF

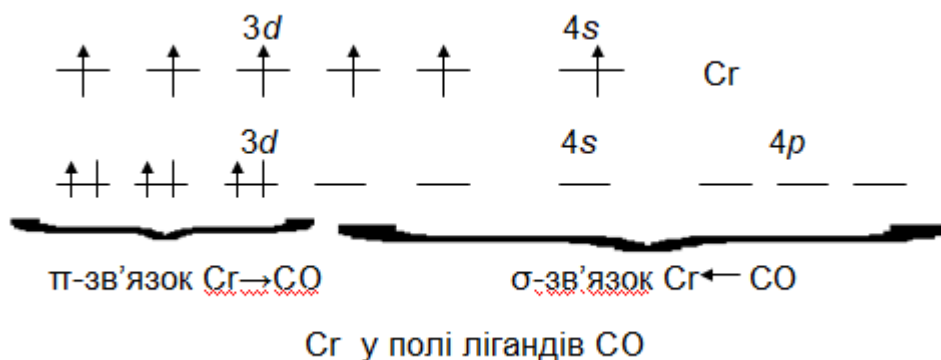


Взаємодія елементів з окисниками у лужних розплавах протікає з утворенням хроматів, молібдатів і вольфраматів



10.2.2. Хімічні властивості сполук Хрому, Молібдену і Вольфраму

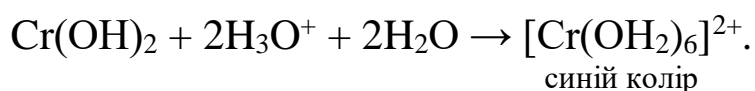
Сполуки Хрому зі ступенем окиснення 0. Гексакарбонілхром $\text{Cr}(\text{CO})_6$. З позицій методу валентних зв'язків CO – сильний ліганд, що спарює електрони центрального атома Хрому, тому здійснюється d^2sp^3 -гібридизація атомних орбіталей Хрому.



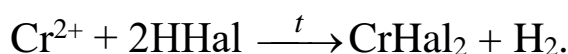
Утворюється октаедричний діамагнітний внутрішньоорбітальний (за рахунок участі d -орбіталей) комплекс. Стабілізація молекули $\text{Cr}(\text{CO})_6$ відбувається за рахунок π -дативної взаємодії $\text{Cr} \rightarrow \text{CO}$, в якій беруть участь три електронні пари Хрому та вільні орбіталі CO .

Сполуки елементів зі ступенем окиснення +2. Сполуки $\text{Cr}(\text{II})$ схожі на $\text{Fe}(\text{II})$. Хром(II) оксид є пірофором. Розчиняючись у кислотах дає солі $\text{Cr}(\text{II})$. Для Молібдену відомий оксид $\text{MoO}_{0,93-0,97}$.

Сполуки $\text{Cr}(\text{II})$ мають основний характер



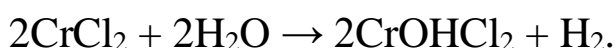
Одержання. Усі CrHal_2 можна отримати за реакцією



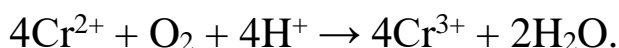
Також можливе відновлення CrHal_3 воднем за нагрівання.

Малорозчинний хром(II) гідроксид виходить при обробці розчинів солей $\text{Cr}(\text{II})$ лугами.

Відновні властивості сполук E(II). Сполуки Cr^{2+} , Mo^{2+} і W^{2+} у присутності H_2O нестійкі, вони відновлюють Гідроген води з виділенням H_2 . Для сполук Cr^{2+} цей процес відбувається повільно, для Mo^{2+} та W^{2+} – швидко

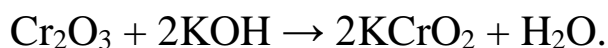


Як приклад також можна привести реакцію окиснення Cr^{2+} киснем



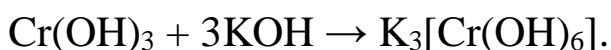
Дуже велика відновна активність Cr^{2+} може бути використана для поглинання кисню. Для цього застосовують розчин CrSO_4 у сульфатній кислоті.

Сполуки елементів зі ступенем окиснення +3. Сполуки $\text{Cr}(\text{III})$ схожі на $\text{Al}(\text{III})$, що обумовлено близькістю радіусів їх іонів. Сполуки $\text{Cr}(\text{III})$ теж мають амфотерний характер, наприклад, взаємодіють з лугами при сплавленні з одержанням хромітів (KCrO_2) або оксохроматів(III) (K_3CrO_3)

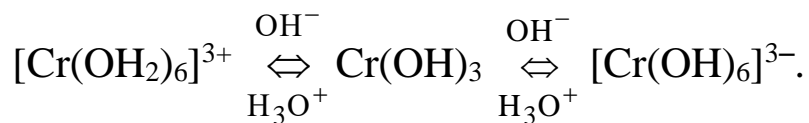


При сплавленні Cr_2O_3 з оксидами металів MeO ПА групи утворюються сполуки $\text{MeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, що відносяться до класу шпинелів.

Свіжоприготовлений $\text{Cr}(\text{OH})_3$ може реагувати з кислотами з утворенням відповідних солей Cr^{3+} і з лугами з утворенням гідроксохромітів $\text{Me}_n^+ [\text{Cr}(\text{OH})_{n+3}]$, де $n = 1, 2, 3$ зростає зі збільшенням концентрації лугу, наприклад

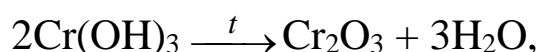


У загальному вигляді рівноважні переходи можна виразити схемою

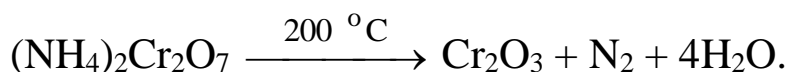


З часом реакційна активність $\text{Cr}(\text{OH})_3$ знижується за рахунок поступової заміни зв'язків $\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}$ на зв'язки $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$. За нагрівання $\text{Cr}(\text{OH})_3$ переходить спочатку в $\text{CrO}(\text{OH})$, а потім в Cr_2O_3 .

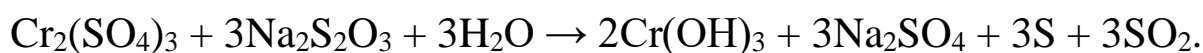
Одержання. Cr_2O_3 отримують або за нагрівання $\text{Cr}(\text{OH})_3$



або за термічного розкладання амоній дихромату

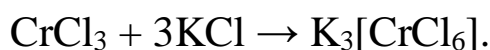


$\text{Cr}(\text{OH})_3$ одержують при взаємодії солей Cr^{3+} з лугами у розчинах і при гідролітичному розкладанні цих солей за допомогою Me_2^+CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, наприклад

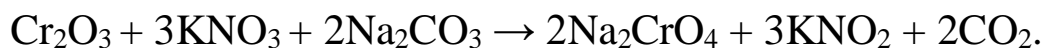


Хімічні властивості сполук E(III).

Комплексоутворення, наприклад за участю солей $\text{Cr}(\text{III})$



Відновні властивості. У лужному середовищі Cr^{+3} окислюється до Cr^{+6} , наприклад, при сплавленні Cr_2O_3 із сумішшю KNO_3 і Na_2CO_3



Гідроксид $\text{Mo}(\text{OH})_3$ – сильний відновник, який розкладає воду з виділенням водню.

Якісна реакція на Cr(III) одночасно є і якісною реакцією на гідроген пероксид



Відновні властивості Cr(III) виражені в лужному середовищі, а окисні властивості Cr(VI) – у кислому середовищі.

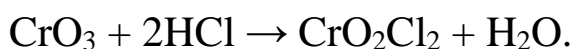
Сполуки елементів зі ступенем окиснення +6. Відомо багато сполук Cr⁺⁶, Mo⁺⁶, W⁺⁶.

Зі сполук Cr⁺⁶ слід відзначити хром(VI) оксид, пероксид CrO₅, хромати та поліхромати Me₂⁺(Cr_nO_{3n+1})²⁻ (n = 1–4), галогенхромати MeCrO₃Hal, галогенхроміли CrO₂Hal₂, галогеніди CrF₆. Найбільш стійкі хромати та дихромати, найменш стійкі хроміл галогеніди і пероксосполуки. Сполуки Cr(VI) схожі на S(VI).

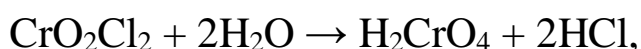
Mo⁺⁶ входить в MoO₃, MoHal₆, MoS₃, MoSe₃, MoOF₄, MoOCl₄, в молібденові кислоти H₂(Mo_nO_{3n+1}) і молібдати.

W⁺⁶ міститься у WO₃, WF₆, WCl₆, WBr₆, аніонах вольфраматів WO₄²⁻, WS₃, WSe₃. Велика кількість сполук Mo⁺⁶ і W⁺⁶, зокрема, оксосполук, пояснюється набагато більшою їх стійкістю в порівнянні з сполуками Cr⁺⁶.

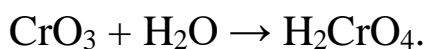
Одержання. Оксогалогеніди утворюються при взаємодії хром(VI) оксиду з хлоридною кислотою



Хромову кислоту можна отримати при гідролізі оксогалогенідів

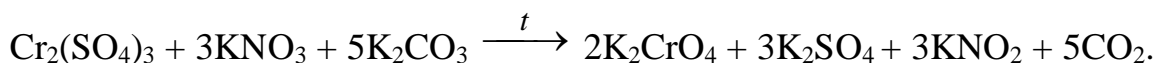
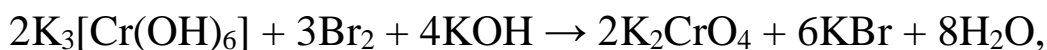


а також при взаємодії хромового ангідриду з водою



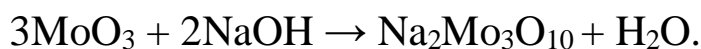
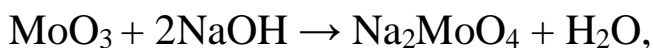
Хромова кислота H₂CrO₄ – електроліт середньої сили, у вільному стані не виділена.

Хромати Me₂⁺CrO₄ отримують окисненням сполук Cr⁺³ у лужних розчинах хлором, бромом, гіпохлоритами, гіпобромитами, H₂O₂ та іншими окисниками, сплавленням сполук Cr⁺³ з окисно-лужними сумішами, наприклад, KNO₃ + K₂CO₃, KClO₃ + KOH. Прикладами можуть бути реакції



Молибденова і вольфрамова кислоти H_2MoO_4 і H_2WO_4 утворюються при підкисленні розчинів молибдатів і вольфраматів. За кімнатної температури виділяються осадки $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

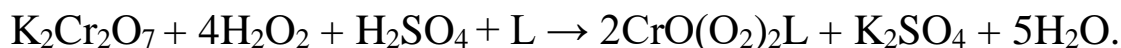
Молибдати (вольфрамати) та ізополімолибдати (ізополівольфрамати) одержують при дії лугів на H_2MoO_4 (H_2WO_4) або при сплавленні MoO_3 (WO_3) з лугами. В залежності від співвідношення кількостей реагентів утворюються різні продукти



Тенденція полімеризації від Хрому до Вольфраму зростає.

В результаті часткового відновлення вольфраматів лужних металів, наприклад, воднем за нагрівання, утворюються вольфрамові бронзи Na_xWO_3 ($0,3 < x < 0,9$). Це нестехіометричні сполуки, які мають металевий блиск, високу тепло- і електропровідність, тобто властивості типові для металів.

Хром(VI) пероксид (дипероксооксохром) виходить при обробці розчинів хроматів або дихроматів діетиловим ефіром (L) та сумішшю H_2O_2 і H_2SO_4



Ефіром екстрагують добре розчинний у ньому CrO_5 яскраво-синього кольору.

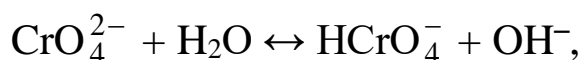
Хімічні властивості сполук E(VI).

Полімеризація хромат-іонів. При підкисленні водних розчинів хроматів утворюються дихромати, у концентрованих розчинах – поліхромати. Між хромат- і дихромат-іонами є рівновага, яка може бути зміщена при введенні в розчин деяких солей, що утворюють малорозчинні у воді хромати (Ba, Pb) або дихромати (Ag), а також дією кислот і основ

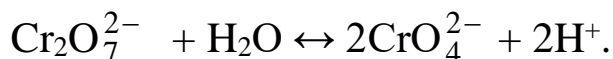


Ця рівновага із зменшенням рН зміщується праворуч (у присутності HCl утворюються іони CrO_3Cl^-). Таким чином, хромати стійкі в нейтральному та лужному середовищі, а

дихромати – у кислому середовищі. У розчині хромати мають лужну реакцію



а дихромати – кислу



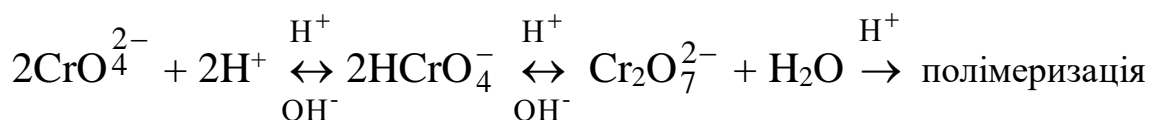
Як правило дихромати розчиняються у воді краще за хромати.

При підкисленні концентрованих розчинів дихроматів іони $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ переходять у $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ та $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. що супроводжується появою червоного забарвлення

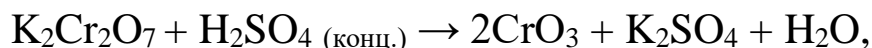


З розчинів можуть бути виділені трихромати $\text{Me}_2^+ \text{Cr}_3\text{O}_{10}$ та тетрахромати $\text{Me}_2^+ \text{Cr}_4\text{O}_{13}$. При дії води три- та тетрахромати розкладаються на $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та відповідний дихромат.

Таким чином, уся сукупність взаємних переходів при зміні середовища може бути описана схемою



Якщо на суміш K_2CrO_4 і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ подіяти концентрованою сульфатної кислотою, то утворюється CrO_3

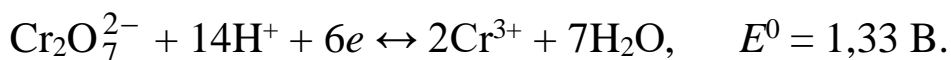


тобто полімеризація припиняється. На цьому засновано одержання хромової суміші, дуже сильного окисника, який використовується в лабораторній практиці для миття хімічного посуду.

Розкладання. Хромати і дихромати розкладаються за сильного нагрівання з утворенням Cr_2O_3 або хромітів



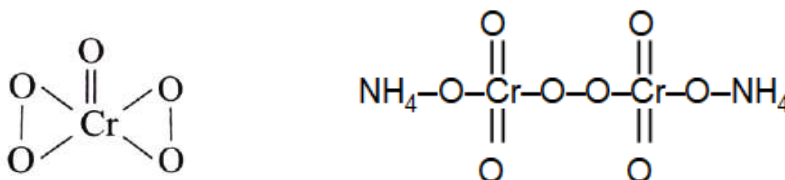
Окисні властивості. Хромати і дихромати володіють окисною активністю. Вони окислюють I^- , H_2S , SO_2 , Fe^{2+} та інші відновники. Сильним окисником є калій дихромат у кислому середовищі. В реакціях за участі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ змінюється забарвлення розчину з оранжевого до зеленого



Хромати у лужному середовищі є менш енергійними окисниками, ніж дихромати в кислому середовищі

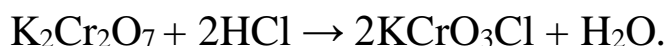


Також окисною активністю володіють пероксидні сполуки Хрому(VI) CrO_5 і $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ за рахунок групи O_2^{2-}



Наприклад, через певний інтервал часу яскраво-синє забарвлення CrO_5 зникає внаслідок відновлення Cr(VI) до Cr(III) .

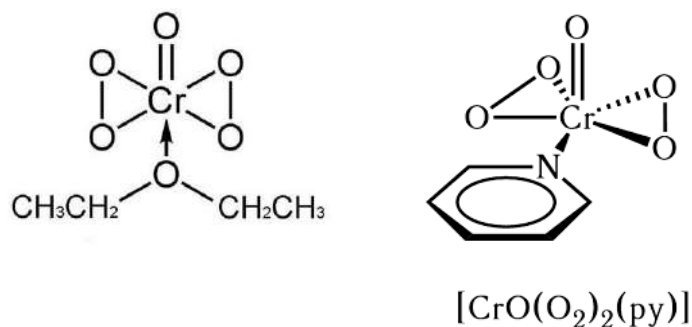
Продукти взаємодії хлорид- і дихромат-іонів. При змішуванні на холоді концентрованих розчинів $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і HCl виділяються великі голчасті кристали калій хлорхромату, процес не є окисно-відновним



За нагрівання суміші $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і HCl виділяється хроміл хлорид



Якісна реакція на Cr(VI). Реакцією отримання CrO_5 користуються для виявлення малих кількостей Хрому. Якщо Хром знаходиться у вигляді Cr^{3+} , його треба попередньо окислити в лужному середовищі H_2O_2 до Cr^{6+} . З розчинів CrO_5 в ефірі, піридині та інших розчинниках можна виділити аддукти (продукти прямого приєднання молекул) CrO_5L , де L – органічна молекула – донор електронної пари



Аддукти мають характерне яскраво-синє забарвлення.

10.2.3. Використання хрому, молібдену, вольфраму та сполук елементів VIB групи

Хром вводять як легуючу добавку в різні сорти сталі (інструментальні, жаростійкі та ін.). Зі сталей, що містять Cr, виготовляють лопатки газових турбін і деталі реактивних двигунів. Введення в сталь 13 % Cr робить її нержавіючою. При меншому вмісті хрому сталь набуває високої твердості та міцності. Хром входить до складу багатьох жаростійких сплавів, у тому числі ніхрому (80 % Ni, 20 % Cr), який зазвичай застосовується в електронагрівальних приладах. Він витримує тривале нагрівання до 1100 °С. Широко використовують хромування різних виробів.

Молібден і вольфрам також застосовують як легуючі добавки до сталей. Сталі, що містять Mo і W, зберігають міцність за високої температури.

Молібден – незамінний матеріал електровакуумної техніки, так як він має високу міцність, дуже тугоплавкий і впаюється в скло («молібденове» скло). У електровакуумних приладах використовують також вольфрам. Значна частина вольфраму, що видобувається, йде на виготовлення ниток в лампах розжарювання.

Mo і W використовують у лабораторних приладах для створення високих температур. Трубчасті печі з молібденовою обмоткою можуть підтримувати температуру 1400 °С, піч з вольфрамовим нагрівачем дає ~2500 °С.

Карбіди MoC та WC дуже тверді, їх частинки містяться в інструментальних сталях. З цих сталей виготовляють різці, свердла та ін.

Велике практичне значення мають композиційні матеріали, що містять Cr, Mo, W, у тому числі кермети (кераміка + метал), наприклад, матеріал, що містить 72 % Cr та 28 % Al_2O_3 .

Інші сполуки елементів. Калій дихромат часто застосовують у якості окисника в органічних синтезах. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ використовують як протраву під час фарбування. Хромові галуни $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – як дубитель шкіри, солі Cr^{+2} – відновники в кубовому фарбуванні.

Сполуки Cr_2O_3 , $PbCrO_4$, $ZnCrO_4$ і вольфрамові бронзи служать пігментами лаків та фарб. Cr_2O_3 застосовують як абразив. Для миття посуду в лабораторії використовують хромову суміш, що складається з $K_2Cr_2O_7$ та H_2SO_4 .

Багато сполук Cr, Mo, W застосовують як каталізатори. MoS_2 – важливий напівпровідниковий матеріал, тверде мастило рухомих електричних контактів, а також деталей, що працюють за підвищених температур.

Завдання для самоконтролю

1. Обґрунтувати розміщення елементів Хрому, Молібдену та Вольфраму у VІВ групі періодичної системи. У чому проявляється схожість цих елементів з елементами головної підгрупи?

2. Які ступені окиснення характерні для Хрому? Наведіть приклади сполук з різними ступенями окиснення.

3. Як змінюються кислотно-основні та окисно-відновні властивості у ряді гідроксидів Хрому зі збільшенням ступеня окиснення? Наведіть рівняння реакцій.

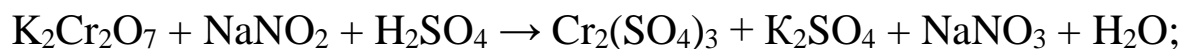
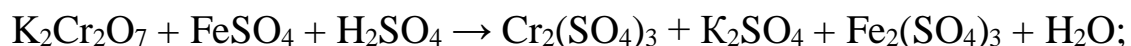
4. Як з калій дихромату одержати хром пероксид? Який ступінь окиснення Хрому в хром пероксиді?

5. Скласти рівняння реакцій взаємодії в лужному середовищі хром(ІІІ) хлориду: а) з бромом; б) із гідроген пероксидом.

6. Напишіть у молекулярному та іонному вигляді рівняння реакцій переходу хром(ІІІ) сульфату у калій хроміт; калій дихромату у калій хромат.

7. Яка реакція водних розчинів калій хромату та калій дихромату?

8. Скласти рівняння електронного балансу і розставити коефіцієнти



9. Для яких сполук елементів VIB групи характерні окисні властивості? Навести приклади.

10. У кислому чи лужному середовищі виявляються відновні властивості сполук Cr(III)?

11. Хром(VI) оксид масою 6 г розчинили у воді об'ємом 400 мл. Визначте процентну концентрацію хромової кислоти у розчині.

12. Чому дорівнює маса хрому при відновленні Cr_2O_3 масою 106 г, якщо частка домішок в оксиді складає 4,8 %?

Розділ 11

ЕЛЕМЕНТИ VIII ГРУПИ

11.1 Загальна характеристика елементів VIII групи

VIII групу періодичної системи утворюють Манган Mn, Технецій Tc і Реній Re. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів $(n-1)d^5ns^2$, тобто елементи є повними електронними аналогами. Атоми елементів мають неповні d -оболонки. Вищий ступінь окиснення цих елементів дорівнює +7 і обумовлений утворенням зв'язків за допомогою всіх s - і d -електронів.

Манган виявляє кілька ступенів окиснення від 0 до +7. На прикладі Мангану добре видна залежність кислотно-основних властивостей сполук від ступеня окиснення елементу, що їх утворює: $Mn(OH)_2$ – основа середньої сили, $Mn(OH)_4$ (або $MnO_2 \cdot xH_2O$) – дуже слабка основа, $HMnO_4$ – сильна кислота.

При переході від Mn до Re спостерігається тенденція до прояву вищого ступеня окиснення, утворення елементами кислотних оксидів, кислот і аніонних комплексів. Так, якщо Mn_2O_7 вибухає від найменшого дотику, а Re_2O_7 утворюється при нагріванні ренію на повітрі; $HMnO_4$ є сильним окисником, а $HReO_4$ – слабкий окисник.

Основні характеристики елементів VIII групи наведено у таблиці 11.1. Атомні та іонні радіуси Tc і Re близькі один до одного, що пов'язане з лантаноїдним стисненням. Tc і Re більш схожі за властивостями ніж Mn.

У ряді Mn – Re збільшуються теплоти атомізації, $t_{кип}$ і $t_{пл}$ через посилення частки ковалентного зв'язку, утвореного за рахунок $(n-1)d$ - орбіталей.

Основні характеристики елементів VIIВ групи

Характеристика	Елемент		
	Mn	Tc	Re
Радіус атома, нм	0,130	0,136	0,137
Перший потенціал іонізації, еВ	7,43	7,45	7,87
Щільність, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Температура кипіння, °С	2120	4600	5640
Температура плавлення, °С	1244	2140	3180
Розповсюдження в земній корі, %	$9,0 \cdot 10^{-2}$	мізерно малі кількості	$1 \cdot 10^{-7}$
Природні сполуки	Піролюзит $MnO_2 \cdot xH_2O$, манганіт $MnO(OH)$, брауніт $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$	Супроводжує уранові руди, не має стабільних ізотопів	Рідкісний розсіяний елемент, міститься у вигляді домішок у рудах різних металів (у молібденіті MoS_2)

11.2 Манган, Технецій, Реній

Марганець був одержаний у чистому вигляді у 1808 р. О. Джоном. Назва походить від грецького «манганомі» – «проясняю» і пов'язане зі словом «манганес» – стара назва мінералу піролюзиту.

Д. І. Менделєєв у 1871 р. передбачив існування Технецію, як аналога Мангана, названого ним екамарганцем. У 1936 р. цей елемент отримано штучно при тривалому впливі потоку дейтронів на ізотоп Мо-92. Названий Технецієм, що походить від грецького «технетос» – штучний.

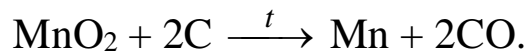
Реній був відкритий у 1925 р. подружжям В. та І. Ноддак та О. Бергом у мінералі колумбіті. Названий на честь рейнської провінції – батьківщини І. Ноддак.

Для Марганцю відомі наступні сполуки: +2 – солі Mn^{2+} ; +4 – MnO_2 ; +6 – солі марганцевої(VI) кислоти – манганати Na_2MnO_4 , K_2MnO_4 ; +7 – солі марганцевої(VII) кислоти – перманганати $KMnO_4$; для Технецію і Ренію характерний ступінь окиснення +7 – технцієва кислота $HTcO_4$ та її солі пертехнати, ренієва кислота $HReO_4$ та її солі перренати.

11.2.1. Одержання, фізичні та хімічні властивості марганцю, технецію і ренію

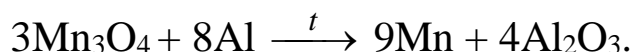
Одержання. Марганець отримують:

– відновленням його оксиду вуглецем або кремнієм (у вигляді силікомарганцю), рідше алюмінієм

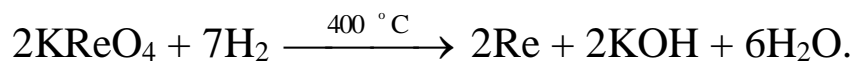


Якщо як вихідну сировину застосовують суміш піролюзиту з оксидами Феруму, то утворюється сплав марганцю з залізом – феромарганець, який використовують як добавку в різних сортах сталі;

- електролізом водного розчину манган(II) сульфату;
- лабораторним методом є алюмотермічне відновлення



Реній виділяють із відходів переробки молібденових руд із попереднім концентруванням. Метал отримують відновленням калій перренату воднем



Ізотоп ^{99}Tc може бути виділений із відпрацьованого ядерного палива.

Фізичні властивості простих речовин. Марганець, технецій та реній – сріблясто-білі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали.

Марганець існує у чотирьох кристалічних формах, з яких за звичайної температури стійка модифікація з об'ємноцентрованою кубічною решіткою. Модифікації відрізняються одна від одної областю стійкості, щільністю та типом решітки. На повітрі марганець покривається оксидною плівкою.

Реній за тугоплавкістю поступається лише вольфраму.

Технецій радіоактивний.

Хімічні властивості простих речовин.

Взаємодія з простими речовинами. Марганець, технецій та реній з воднем не взаємодіють.

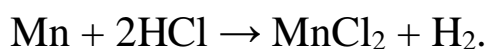
Марганець взаємодіє з киснем повітря з утворенням захисної плівки Mn_2O_3 . За нагрівання технеція та ренію в присутності кисню утворюються леткі Tc_2O_7 та Re_2O_7 , які не захищають метал від подальшого окиснення.

За нагрівання Mn, Tc і Re енергійно взаємодіють з галогенами, причому з фтором і хлором утворюються MnF_3 , MnF_4 , MnCl_2 , ReF_6 , ReCl_5 . Ці галогеніди так само, як і оксигенові сполуки, характеризують стабілізацію високих ступенів окиснення при переході від Mn до Re.

Mn, Tc і Re окислюються сіркою.

З водою в інтервалі 0–100 °C ці метали практично не реагують.

Взаємодія із кислотами. Марганець стоїть у ряді напруг металів перед воднем ($E^0 = -1,18\text{ В}$), він реагує з розведеними HCl і H_2SO_4 з виділенням водню



Концентрована сульфатна кислота вже на холоді відновлюється марганцем до сульфур(IV) оксиду

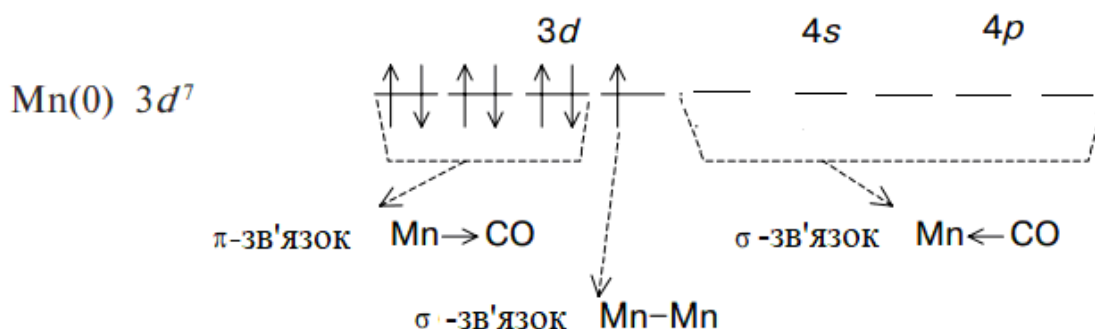


а нітратна кислота відновлюється до оксидів NO і NO₂.

Технецій и реній стоять у ряді напруг металів після водню, вони реагують з HNO₃ з утворенням HTcO₄ і HReO₄.

11.2.2. Хімічні властивості сполук Мангану, Технецію і Ренію

Сполуки Мангану зі ступенем окиснення 0. Декакарбонілдиманган Mn₂(CO)₁₀. Конфігурація валентних електронів Мангану 3d⁵4s². Під дією CO – лігандів сильного поля 3d-електрони комплексоутворювача спарюються, а його 4s-електрони переходять на 3d-орбіталь з утворенням електронної конфігурації 3d⁷.



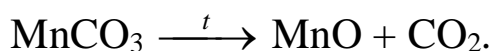
Хімічний зв'язок у карбонілах металів включає σ- і π-зв'язки. Атом Mn(0) за рахунок п'яти вільних dsp³-гібризованих орбіталей приєднує 5 молекул CO з утворенням радикала •Mn(CO)₅. Молекула CO, завдяки неподіленій електронній парі атома С, виявляє σ-донорні властивості (Mn ← CO).

π-зв'язок утворюється за дативним механізмом за рахунок вільних π^{розп}-орбіталей CO та d-електронних пар Mn, що збільшує стійкість зв'язку Mn-CO.

Неспарені електрони атома Мангану утворюють зв'язок Mn-Mn, тобто два радикали •Mn(CO)₅ об'єднуються у молекулу [Mn₂(CO)₁₀].

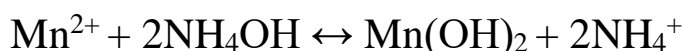
Сполуки Мангану(II). Одержання.

Оксид MnO одержують за наступною реакцією



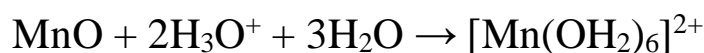
Прожарювання MnCO_3 слід проводити в інертній атмосфері, щоб уникнути окиснення MnO , що утворюється.

Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ у вигляді осаду білого кольору утворюється при дії лугів на розчини солей Mn^{2+} . Це основа середньої сили, трохи розчинна у воді ($\text{ДР} \approx 10^{-13}$). Тому реакція

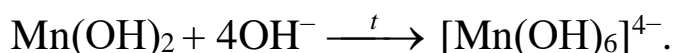


оборотна і розчин NH_3 , що містить сіль амонію, не осаджує $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

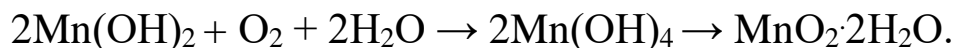
Кислотно-основні властивості. Оксид і гідроксид $\text{Mn}(\text{II})$ виявляють основні властивості



з часткою амфотерності



Відновні властивості сполук $\text{Mn}(\text{II})$. На відміну від гідратованого іону Mn^{2+} , в гідроксиді Mn^{2+} легко окислюється киснем повітря з утворенням бурого осаду



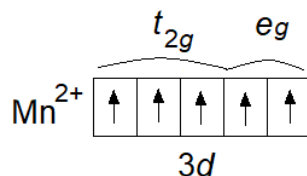
Формула манган(IV) гідроксиду є умовною. Речовина бурого кольору має змінний склад $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Процес окиснення $\text{Mn}(\text{OH})_2$ перебігає практично повністю та є основою для аналітичного кількісного визначення розчиненого у воді кисню.

Підтвердженням наявності відновних властивостей у сполук $\text{Mn}(\text{II})$ є також взаємодії



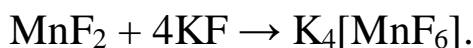
Комплексоутворення Mn^{2+} . Для Mn^{2+} мало характерно комплексоутворення, ніж для інших іонів d -елементів. Це пов'язано з електронною конфігурацією d^5 іона Mn^{2+} . У

високоспиновому комплексі електрони заповнюють по одному всі орбіталі.



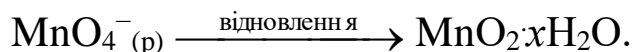
В результаті d -електрони будуть на орбіталях як з високою енергією, так і низькою. Сумарний виграш енергії буде дорівнювати нулю.

Солі Mn(II) з однотипними похідними лужних металів утворюють стійкий у воді комплекс $\text{K}_4[\text{Mn(CN)}_6]$ і нестійкий у воді $\text{K}_4[\text{MnF}_6]$

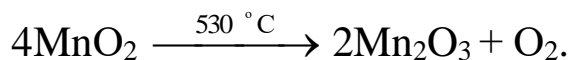


Сполуки Мангану(IV). Стійкі сполуки MnO_2 , MnF_4 , MnF_6^{2-} , MnCl_6^{2-} . Солі Mn(IV) нестійкі і виявляють властивості окисників.

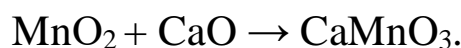
Одержання. Оксид MnO_2 одержують в реакціях відновлення перманганатів



Існує також змішаний оксид Mn_2O_3 ($\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$), який одержують за реакцією



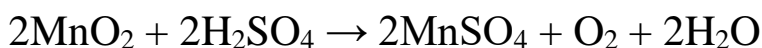
Кисотно-основні властивості. MnO_2 виявляє амфотерні властивості. Прикладом прояву основних властивостей є утворення кальцій триоксоманганату(IV) або кальцій манганіту при сплавленні



Окисно-відновні властивості. Сполуки Мангану(IV) виявляють окисно-відновну двоїстість з більшим проявом окисної активності ($E_{\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,84 \text{ В}$), наприклад, реакція



використовується для одержання хлору. А реакція



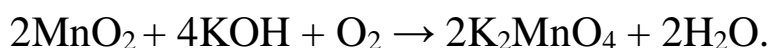
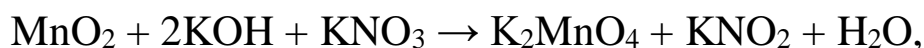
для одержання кисню у лабораторних умовах.

Відновні властивості виявляються при реагуванні з сильнішими окисниками



Сполуки Мангану(VI). Ступінь окиснення +6 добре стабілізується у манганат-іоні MnO_4^{2-} .

Одержання. Солі марганцевої(VI) кислоти – *манганати* одержують сплавленням MnO_2 з лугами у присутності кисню або інших окисників

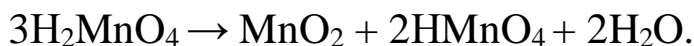


Манганати – сполуки яскраво-зеленого кольору.

Манганатна) кислота H_2MnO_4 при її отриманні дією концентрованої сульфатної кислоти на манганати миттєво розкладається



у розчині одразу диспропорціює



Похідні MnO_4^{2-} існують у розчині лише за великим надлишком лугу. У нейтральному або кислому розчині диспропорціують



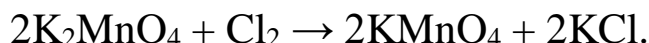
Це оборотна реакція. Додавання кислоти викликає рожеве забарвлення, а лугу – зелене. Так як підкислення середовища зсуває рівновагу праворуч, то H_2MnO_4 не утворюється у вільному вигляді.

Окисно-відновні властивості. Сполуки Мангану(VI) виявляють окисно-відновну двоїстість. Окисні властивості

MnO_4^{2-} -іону з відновленням до MnO_2 виявляються у кислому середовищі

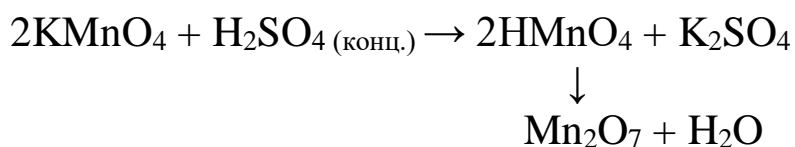


Відновні властивості виявляються при реагуванні з сильнішими окисниками



Сполуки Мангану(VII). Стійкі сполуки Mn_2O_7 , MnO_3F , солі перманганати KMnO_4 .

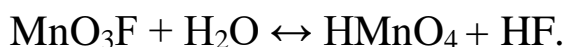
Одержання. Манган(VII) оксид Mn_2O_7 отримують при розкладанні марганцевої(VII) кислоти



З усіх манган оксидів – твердих речовин тільки Mn_2O_7 – зеленувато-бура масляниста рідина. Цей оксид вибухає навіть за слабкого удара та нагрівання, розкладаючись на Mn_2O_3 та O_2 . При повільному розкладанні утворюється MnO_2 . Тому Mn_2O_7 треба спеціально стабілізувати.

На відміну від Mn_2O_7 , оксиди Tc_2O_7 та Re_2O_7 одержують нагріванням порошкоподібних металів в атмосфері кисню. Це стійкі сполуки.

Перманганатна кислота HMnO_4 може бути одержана при гідролізі MnO_3F

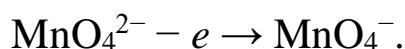


При отриманні HMnO_4 дією концентрованої сульфатної кислоти на перманганати кислота миттєво розкладається



У вільному стані HMnO_4 не отримана, може існувати у підкисленому розчині до максимальної концентрації 20 %.

Солі HMnO_4 – *перманганати* у промисловості одержують електрохімічним окисленням манганатів



Використовують також електрохімічне окиснення феромарганцю у лужному середовищі. Із феромарганцю виготовляють аноди. При окисненні на аноді утворюється KMnO_4 і нерозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який відокремлюють.

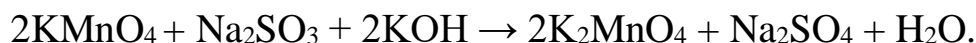
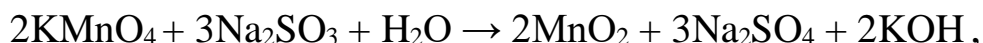
У лабораторних умовах перманганати отримують дією сильних окисників на манганати.

Перманганати у кристалічному стані чорні речовини, їх розчини мають червоно-фіолетове забарвлення.

Окисні властивості сполук Mn(VII). Mn_2O_7 і KMnO_4 є сильними окисниками. Вата, змочена метиловим або етиловим спиртом, спалахує при зіткненні з сумішшю KMnO_4 + H_2SO_4 (конц.), в якій утворюється Mn_2O_7



В залежності від рН середовища утворюються різні продукти відновлення KMnO_4



Порівняльна здатність сполук Mn діяти як окисники ілюструється значеннями окисно-відновних потенціалів відповідних реакцій (таблиця 11.2).

Таблиця 11.2

Значення нормальних окисно-відновних потенціалів для деяких реакцій

№	Рівняння реакції	E^0 , В
1	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,52
2	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,69
3	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,57
4	$\text{MnO}_4^- + e \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (у лужному середовищі)	+0,56
5	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,71
6	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23

З таблиці 11.2 видно, що Mn(VII) у кислому та слабокислому середовищі є дуже сильним окисником (рівняння 1, 2). Набагато слабша його окисна дія в нейтральному та лужному середовищі (рівняння 3, 4). Манган(IV) оксид у кислому середовищі є досить сильним окисником (рівняння 6).

У кислому середовищі H^+ має високу поляризуючу активність, деформує зв'язок Mn–O і відновник легко руйнує молекулу окисника. Оксиген переходить у розчин у вигляді H_2O . У нейтральному середовищі H_2O є слабшим поляризатором, тому окисні властивості $KMnO_4$ слабші. У лужному середовищі OH^- , навпаки, зміцнює зв'язок Mn–O.

Вже мізерні концентрації іонів MnO_4^- дають помітне червоне-фіолетове забарвлення, що використовується в кількісному аналізі для визначення відновників титруванням (метод перманганатометрії). Різні сполуки окислюються іоном MnO_4^- у кислому середовищі.

$KMnO_4$ використовується у лабораторній практиці:

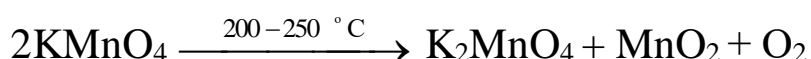
– для отримання хлору (кисле середовище)



– для отримання азоту (лужне середовище)



– за нагрівання $KMnO_4$ розкладається



на цьому засноване лабораторне одержання кисню.

11.2.3. Використання марганцю, технецію, ренію та сполук елементів VIIB групи

Марганець застосовують як добавку до сталі, що покращує її властивості. Оскільки марганець має більшу спорідненість до сірки, ніж залізо, при додаванні феромарганцю до розплавленої сталі розчинена в ній сірка зв'язується в сульфід MnS , який не розчиняється в металі і йде в шлак. Тим самим запобігає утворенню прошарків FeS при твердінні сталі, які значно знижують міцність сталі, роблячи її ламкою, особливо за

підвищених температур. Марганець, який не прореагував, залишається в сталі, що ще більше покращує її властивості. Крім сірки, марганець також зв'язує розчинений у сталі кисень.

У великих кількостях використовують марганцеву сталь (вміст марганцю 0,3–14 %). Її застосовують там, де потрібна підвищена стійкість до ударів та стирання, наприклад, для виготовлення рейкових хрестовин. У техніці використовують багато інших сплавів марганцю. Зі сплавів Гейслера (Al–Mn) виготовляють дуже сильні постійні магніти. Манганін (12 % Mn, 3 % Ni, 85 % Cu) має мізерно малий температурний коефіцієнт електроопору та інші властивості, цінні для електровимірювальної апаратури. Сплави марганцю з міддю і оловом є феромагнетиками.

Манган(IV) оксид використовують у хімічних джерелах струму. Калій перманганат застосовують як окисник у багатьох органічних синтезах, в аналітичній хімії, медицині.

Сполуки Мангану входять до складу багатьох каталізаторів, у тому числі до складу прискорювачів «висихання» масляної фарби. Насправді олія, що входить до складу фарби, не висихає, а окислюється киснем повітря, утворюючи полімер.

Технецій використовують у наукових дослідженнях. Пертехнати є ефективними інгібіторами корозії металів.

Реній широко використовують у радіоелектроніці і застосовують як каталізатор, у тому числі і у вигляді сполук Re.

Завдання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте фізичні та хімічні властивості простих речовин елементів VІІВ групи.

2. Як змінюються у ряді оксидів Мангану(ІІ, ІІІ, ІV, VІІ) стійкість, кислотно-основні і окисно-відновні властивості? Наведіть приклади реакцій.

3. Які зміни кислотно-основних властивостей характерні для ряду гідроксидів Мангану зі зростанням ступеня окиснення?

4. Для яких сполук Мангану характерна окисно-відновна двоїстість? Надайте приклади реакцій.

5. Чи є аквакомплекс Mn(ІІ) внутрішньо- або зовнішньоорбітальним?

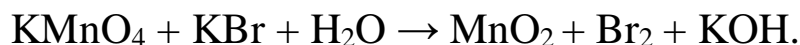
6. Напишіть рівняння реакцій, у яких сполуки Мангану виявляють властивості: а) окисника; б) відновника; в) окисника і відновника одночасно.

7. Як одержати зі сполук Mn(VI) інші сполуки з більш високим і нижчим ступеням окиснення Мангану?

8. Напишіть рівняння реакцій термічного розкладання калій перманганату. До якого типу окисно-відновних реакцій відноситься ця реакція?

9. Яка маса калій перманганату потрібна для окиснення 15,2 г ферум(II) сульфату у нейтральному та кислому розчинах?

10. Закінчіть рівняння реакцій іонно-електронним методом



Чому дорівнює молярна маса еквіваленту KMnO_4 у кожній реакції?

11. За рахунок якої реакції відбувається розкладання K_2MnO_4 у водному розчині? Як зміщується рівновага при додаванні: а) кислоти; б) лугу; в) пропусканні через розчин CO_2 ?

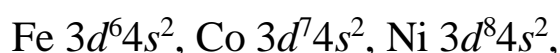
12. Як можна з KMnO_4 отримати Mn_2O_7 ? Покажіть властивості цього оксиду за допомогою відповідних рівнянь реакцій.

Розділ 12

ЕЛЕМЕНТИ VIIIВ ГРУПИ

12.1 Загальна характеристика елементів VIIIВ групи

VIIIВ групу періодичної системи утворюють Ферум Fe, Кобальт Co, Нікол Ni, Рутеній Ru, Родій Rh, Паладій Pd, Осмій Os, Іридій Ir, Платина Pt. Валентні електронні конфігурації елементів першого ряду елементів VIIIВ групи:



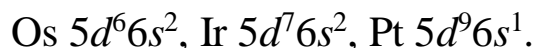
тобто поступово заповнюються $3d$ -орбітали.

У другому ряді відбувається заповнення $4d$ -орбіталей



В атомі Паладію міститься максимально можливе число $4d$ -електронів ($10d$ -електронів).

У третьому ряді заповнюються $5d$ -орбітали



З аналогії в хімічних властивостях елементи VIIIВ групи ділять на метали сімейства заліза (Fe, Co, Ni) і платинові метали (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

Внаслідок лантаноїдного стиску у платинових металів спостерігається особлива близькість властивостей. Також виявляється схожість по вертикалі: так, Рутеній схожий на Осмій, Родій на Іридій, Паладій на Платину. Тому платинові метали ділять на діоди: Ru – Os, Rh – Ir, Pd – Pt. Максимальне значення ступеня окиснення у всіх трьох рядах зменшується зліва направо. Збільшення заряду ядра приводить до того, що для Fe характерні ступені окиснення +2, +3, +6, для Co +2 і +3, для Ni в основному +2. По вертикалі вищі валентності відповідають великим порядковим номерам.

У Рутенія та Осмія ступені окиснення досягають шести і навіть восьми. Переважні ступені окиснення Родію +3, Іридію +4, Паладію +2, +4, Платини +4.

Найважливіші властивості елементів VIII групи наведені у таблицях 12.1 і 12.2.

Маса атома Кобальту більша, ніж Ніколу, проте Д. І. Менделєєв, ґрунтуючись на схожості елементів VIII групи за вертикалями, помістив Нікол після Кобальту.

Усі метали VIII групи мають невеликий атомний об'єм, високу температуру плавлення та велику щільність. Ці властивості вказують на міцні зв'язки між атомами в кристалічних решітках.

Змінні ступені окиснення елементів групи зумовлюють їх каталітичні функції, особливо у процесах гідрування та дегідрування. Тенденція до з'єднання з Оксигеном у кожному ряду групи зменшується зі зростанням порядкового номера, наприклад, залізо окислюється набагато легше, ніж нікель.

Гідроксиди металів VIII групи є слабкими основами і поводяться як амфотерні речовини. Метали групи утворюють міцні сульфідні та полісульфідні, причому у всіх рядах спорідненість до Сульфуру збільшується зліва направо. У Pt та Pd особливо виражена здатність поглинати значні кількості водню.

Сполуки, що містять Fe, Co і Ni в однакових ступенях окиснення, дуже схожі за структурою та термодинамічними властивостями. Особливо велика схожість Co і Ni.

Елементи VIII групи утворюють комплексні сполуки з амінами, органічними кислотами та іншими сполуками. Найважливіші функції у біологічних системах, властиві Феруму та Кобальту, ці елементи виконують саме у вигляді комплексних іонів.

Сполуки Кобальту та Ніколу отруйні.

Таблиця 12.1

Основні характеристики елементів VIII групи. Сімейство заліза

Характеристика	Елемент		
	Fe	Co	Ni
Радіус атома, нм	0,126	0,1257	0,1245
Радіус іона Me^{2+} , нм	0,083	0,078	0,078
Радіус іона Me^{3+} , нм	0,067	0,064	–
Перший потенціал іонізації, еВ	7,81	7,86	7,63
Щільність, г/см ³	7,876	8,83	8,90
Температура плавлення, °С	1535	1493	1452
Твердість за Брінеллем, кг/мм ²	35–45	до 300	85
Точка Кюрі, °С	769	1120	358
Розповсюдження в земній корі, %	4,65	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Природні сполуки	Метеоритне та самородне залізо. Руди: магнітний залізняк Fe_3O_4 (мінерал магнетит). червоний залізняк Fe_2O_3 (гематит), бурий залізняк $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (лімоніт)	Залізні метеорити. Кобальтин (кобальтовий блиск) $CoAsS$	Залізні метеорити. Нікелін $NiAs$, залізонікелевий колчедан $(Fe, Ni)_9S_8$

Таблиця 12.2

Основні характеристики елементів VIII групи. Платинові метали

Характеристика	Елементи					
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Радіус атома, нм	0,1339	0,1345	0,1375	0,1352	0,1357	0,1383
Радіус іона, нм	0,071 Ru ⁺	0,078 Rh ³⁺	0,088 Pd ²⁺	0,067 Os ⁴⁺	0,075 Ir ⁴⁺	0,076 Pt ⁴⁺
Перший потенціал іонізації, еВ	7,364	7,46	8,33	8,7	9,2	9,0
Щільність, г/см ³	12,30	12,44	12,03	22,70	22,65	21,45
Температура плавлення, °С	2400	1966	1557	2700	2454	1774
Твердість за Брінеллем, кг/мм ²	220	139	49	400	164	47
Електродний потенціал E^0 , В	+0,45 Ru ²⁺ /Ru	+0,6 Rh ²⁺ /Rh	+0,987 Pd ²⁺ /Pd	–	+1,0 Ir ³⁺ /Ir	+1,188 Pt ²⁺ /Pt
Розповсюдження в земній корі, %	1·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷	1·10 ⁻⁷	5·10 ⁻⁷
Природні сполуки	Рідкісні метали. Самородна платина, яка містить ~80 % Pt, ~10 % інших платинових металів, ~10 % Fe, Au, Cu					

12.2 Одержання, фізичні та хімічні властивості заліза, кобальту і нікелю

Залізо – четвертий за поширеністю елемент у земній корі після O, Si і Al. Він становить 4,65 % земної кори. Залізо було відоме людству з давніх часів. Припускають, що метеоритне залізо, яке трапляється на поверхні Землі, і було тією формою цього металу, властивості якого дали можливість людині ознайомитися із залізом та оцінити важливість його практичних застосувань. Іноді зустрічається самородне залізо земного походження, винесене з надр Землі розплавленою магмою. Це дає підстави припускати, що центральна частина земної кулі складається із заліза.

Грецька назва заліза «сидерос» означає «зоряний», назва «залізо» походить від слов'янського «лезо».

Для Феруму відомі наступні сполуки: +2 – залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, пірит FeS_2 , калій гексаціаноферат(II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; +3 – FeCl_3 , залізоамонійні галуни $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, калій гексаціаноферат(III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; оксиди Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

Кобальт і Нікол – малопоширені елементи, в металевому стані вони зустрічаються в сплаві із залізом у метеоритах. Вказані в таблиці 12.1 їх мінерали зазвичай зустрічаються разом із сполуками Феруму, Купруму та інших *d*-елементів (поліметалічні руди).

Сполуки Кобальту застосовувалися для забарвлення скла і кераміки з глибокої давнини. Металевий кобальт вперше був отриманий Ю. Брандтом у 1735 р. Назва «кобальт» – «гірський дух» пов'язана з тим, що домішки сульфїду та арсенїду кобальту заважали виплавці інших металів, що, на думку гірників, означало знуцання гірського духу, що перетворював руду в марні леткі сполуки.

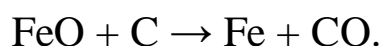
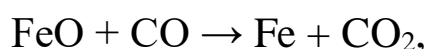
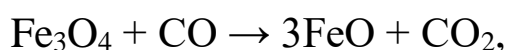
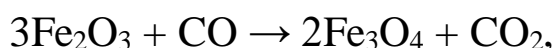
Для Кобальту відомі наступні сполуки: +2 – $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$; +3 – $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_3$.

Нікол був відкритий у 1751 р. А. Кроншtedтом. Назва «нікель» означає «диявольський», так як схожий на мідну руду, червоний нікелевий колчедан (нікель арсенїд) вводив в оману гірників, які намагалися отримати з нього мідь.

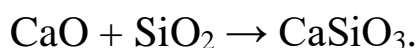
Нікол виявляє в основному ступінь окиснення +2:
 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2]$

Одержання. Для одержання заліза використовують руди, наведені у таблиці 21.1. Техніці в основному необхідно залізо, що містить близько 1 % вуглецю (сталь). Сталь виплавляють у два етапи. Спочатку відновлюють залізну руду, використовуючи надлишок вуглецю, та одержують сплав, що містить 3–4 % С (чавун). Потім виплавляють сталь, видаляючи з чавуну надлишок вуглецю. У руди, що містять багато силіцій(IV) оксиду, додають вапняк, щоб надалі міг утворитися легкоплавкий шлак (кальцій силікат). Якщо в руді міститься багато карбонатів (Са і Mg), то додають пісок з тією ж метою. Ці добавки називають флюсами (плавнями): кислий флюс – кремнезем SiO_2 ; основний флюс – вапняк.

Чавун виплавляють у доменних печах. У піч завантажують руду, вуглець та флюс. Вуглець беруть у вигляді коксу, одержуваного термолізом кам'яного вугілля певних марок. Суміш поступово переміщується зверху донизу доменної печі; назустріч їй йде потік гарячого повітря чи кисню, вдуваного через спеціальні отвори (фурми) у нижню частину печі. За високої температури в доменній печі вугілля згоряє, утворюючи СО. Реакції відновлення ферум оксидів схематично можна представити рівняннями



Шар рідкого шлаку (кальцій силікат), що утворюється над розплавленим металом, захищає метал від окиснення



Дефіцитність і дорожнеча коксівного вугілля змушує шукати інші способи отримання заліза. Використовують методи прямого відновлення залізняку сумішшю СО і H_2 . Руда, в даній

технології використовується у вигляді котунів або брикетів. При відновленні (температура не вище 1100 °С) утворюється губчасте залізо, переплавленням якого, минаючи стадію виробництва чавуну, отримують сталь.

«Переділ» чавуну в сталь здійснюється двома способами – конверторним та мартенівським. У конверторному способі розплавлений чавун наливають у грушоподібну посудину – конвертор і продувають повітря через метал. При цьому частина вуглецю окислюється, утворюючи CO_2 ; окислюються також деякі домішки (P, S, Si) та частково залізо.

У мартенівському процесі чавун плавлять у широкій печі, в якій високу температуру створює факел палаючого газу. Окиснення домішок відбувається частково киснем повітря, що продувається в піч при спалюванні газу, частково – оксидами заліза, що додаються в чавун.

Конверторний спосіб значно дешевше та продуктивніше, він ширше використовується. Однак за мартенівським способом можна отримувати сталь вищої якості.

Чисте залізо одержують у вигляді порошку відновленням його оксидів воднем або термічним розкладанням карбонілу $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Виробництво кобальту і нікелю, що містяться в рудах сумісно, – складний технологічний процес. Труднощі обумовлені невеликим вмістом Co і Ni у руді, необхідністю їх відокремлення від Fe і Cu, що завжди містяться в поліметалевих рудах, близькістю властивостей Co і Ni, що ускладнюють їх розділення. Для отримання Co і Ni використовують піро- і гідрометалургійні процеси.

На кінцевому етапі отримання кобальту та нікелю їх суміш (CoO і Co_2O_3 , для Ніколу – NiO) відновлюють вуглецем в електропечах. Очищають метали електролізом або розкладанням їх карбонілів $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ і $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при 200 °С.

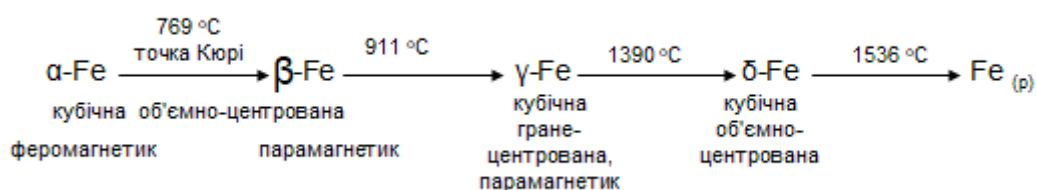
Фізичні властивості елементів. Залізо, кобальт та нікель – сріблясто-білі метали. Залізо і нікель дуже пластичні, кобальт твердіший і крихкий. Fe, Co і Ni стійкі на повітрі до 400–700 °С, завдяки утворенню оксидної захисної плівки. Найбільш стійкий до дії окисних реагентів нікель, найменше – залізо. У

високодисперсному стані ці метали пірофорні – самозаймаються на повітрі. Деякі властивості цих металів вказані в таблиці 20.1.

Додавання до Fe, Co і Ni інших елементів призводить до значної зміни механічних та фізико-хімічних властивостей цих металів. Причому на властивості сплавів впливає термічна і механічна обробка. В залежності від вмісту вуглецю у залізі розрізняють м'яке залізо (0,2 % C), сталь (0,2–1,7 % C) і чавун (1,7–5 % C). У «сірому» чавуні вуглець знаходиться частково у вигляді графіту, у «білому» чавуні – лише у вигляді цементиту (ферум карбід Fe₃C).

Важливою особливістю заліза, кобальту та нікелю є *феромагнетизм*. Власні магнітні моменти атомів у невеликих областях, що містять близько 10⁵ частинок (домени), спрямовані в один бік і зумовлюють сильний магнетизм домену, що залежить від температури. У зовнішньому магнітному полі моменти всіх доменів орієнтуються по полю, обумовлюючи феромагнетизм. При підвищенні температури до точки Кюрі відбувається перехід від феромагнетизму до парамагнетизму. Точки Кюрі вказані у таблиці 12.1. Для сполук Ніколу NiO, NiS, Ni₃N також характерний феромагнетизм.

Алотропні модифікації. Залізо існує у вигляді чотирьох алотропних форм: α, β, γ, δ, кожна з яких має свій інтервал термодинамічної стійкості, тип кристалічної решітки і магнітні властивості



Збільшення параметрів кубічних об'ємно-центрованих решіток відбувається внаслідок теплового розширення.

По дві алотропні модифікації мають Кобальт і Нікол.

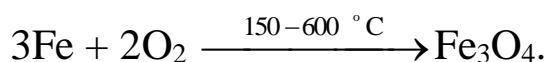
Хімічні властивості елементів. У ряді Fe – Ni – Co хімічна активність металів зменшується. Залізо – метал середньої хімічної активності. Без вологи пасивується, у вологому повітрі покривається іржею.

Взаємодія з простими речовинами.

З воднем Fe, Co і Ni не утворюють стехіометричних сполук, але вони поглинають водень у значних кількостях. Найбільш активно поглинає водень нікель, особливо у високодисперсному стані. В даному випадку виходить продукт, близький за складом до NiH₂, що обумовлює високу каталітичну активність нікелю в реакціях гідрування.

За нагрівання Fe, Co і Ni реагують з киснем, галогенами, азотом, сіркою та іншими неметалами.

Залізо горить у *кисні* за нагрівання (або без, у разі пірофорності), утворюючи оксид заліза(II, III)



При пропусканні кисню через розплав заліза утворюється ферум(II) оксид. Кобальт реагує з киснем за 300 °C (Co₃O₄), нікель за 500 °C (суміш NiO і Ni₂O₃).

Реакції із галогенами. Особливо легко відбувається взаємодія заліза з хлором, оскільки FeCl₃, що утворюється при слабкому нагріванні леткий і не створює на поверхні металу захисної плівки. Навпаки, фториди даних металів нелеткі, тому Fe, Co і особливо Ni стійкі до дії фтору. Нікель не руйнується фтором навіть за дуже високих температур, тому з нього виготовляють апаратуру, працюючу в атмосфері F₂.

Взаємодія з азотом Fe, Co і Ni за невисокої температури в реакції з азотом призводить до утворення нітридів Fe₂N, CoN, Ni₃N₂ та ін. За сильного нагрівання ці сполуки розкладаються, проте велика кількість азоту залишається в металі у вигляді твердого розчину. Наявність азоту погіршує властивості сталі. Але введення азоту в поверхневий шар сталевих виробів (азотування) зміцнює їх поверхню, робить її стійкою до стирання та ударів. З аналогічною метою поверхню сталі насичують вуглецем (цементування).

Реакції із сіркою Fe, Co і Ni починаються за слабкого нагрівання. Утворюються нестехіометричні сполуки, склад яких близький до ES. Присутність Сульфуру погіршує властивості сталі, тому при вишлавці його видаляють.

Для Fe, Co і особливо Ni характерне *утворення карбонілів*.

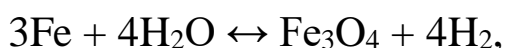
Реакції з водою. У водному середовищі Fe, Co і Ni мало схильні до корозії, найбільш стійкий Ni. Стійкість заліза до

корозії залежить від його чистоти. Утворення іржи схематично можна представити реакцією

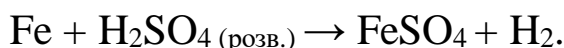


Високочисте залізо не іржавіє.

За сильного нагрівання залізо реагує з водяною парою, витісняючи з води водень, причому залежно від температури виходить або Fe_3O_4 (нижче 750°C) або FeO (за вищої температури)



Взаємодія з кислотами. Fe, Co і Ni у ряді напруг металів розташовані до водню, тому вони реагують з розведеними кислотами з утворенням солей E^{2+} і виділенням водню



Солі E^{3+} не утворюються, тому що водень у момент виділення відновив би їх до E^{2+} .

У концентрованій сульфатній кислоті залізо окислюється до Fe(III)



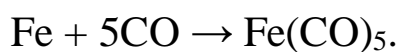
У 100 % сульфатній кислоті залізо пасивується, тому її перевозять у залізній тарі.

З лугами Fe, Co і Ni не реагують, що пов'язано з практичною відсутністю амфотерних властивостей їх оксидів.

12.3 Хімічні властивості сполук Феруму, Кобальту, Ніколу

Сполуки елементів зі ступенем окиснення 0. Fe, Co і Ni здатні утворювати сполуки за рахунок донорно-акцепторного зв'язку подібно до елементів VI і VII груп. Формально нульовий ступінь окислення Fe, Co і Ni виявляють у карбонілах та їх похідних.

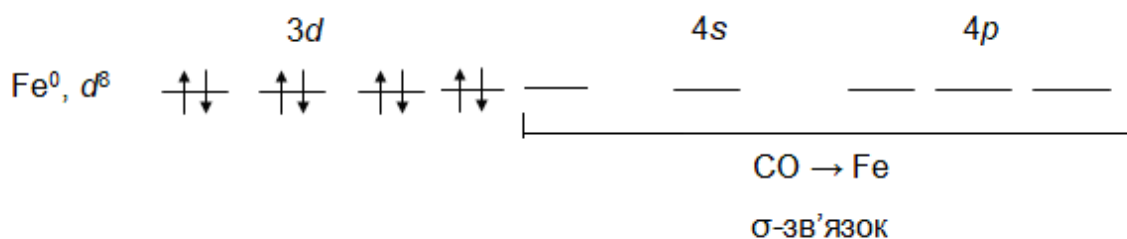
Пентакарбонілферум $\text{Fe}(\text{CO})_5$ і октакарбонілдікобальт $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ отримують дією CO на порошкоподібні метали за гопідвищеному тиска і нагрівання до $180\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$



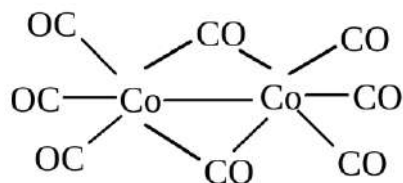
Нікол утворює тетракарбонілнікол $\text{Ni}(\text{CO})_4$ при атмосферному тиску (при $50\text{ }^\circ\text{C}$), але за підвищеного тиску реакція йде швидше. Легкість утворення $\text{Ni}(\text{CO})_4$ використовується для розділення Co і Ni , так як для отримання карбонілу $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ потрібні більш висока температура та тиск.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ – рідина жовтого кольору, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – кристалічна речовина оранжевого кольору, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – безбарвна рідина. Як і інші речовини з молекулярними кристалічними решітками, карбоніли практично нерозчинні у воді і добре розчиняються в органічних розчинниках. Всі вони дуже отруйні.

Для карбонілів виконується правило, згідно з яким вони мають такий склад, при якому неподілені електронні пари молекул CO доповнюють конфігурацію атома металу до будови атома найближчого інертного газу.



Октакарбонілдікобальт $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ є двоядерною сполукою



Карбоніли діамагнітні.

Карбоніли легко розкладаються на метал та CO (тетракарбонілнікол – з вибухом). Зв'язок метал – CO при цьому розривається, але утворюється дуже міцна кристалічна решітка металу. Розкладання карбонілів використовується для отримання чистих металів.

Зі сполук Fe, Co і Ni з нульовим ступенем окиснення також відомі тетраїтритрозилферум $\text{Fe}(\text{NO})_4$ і тетракіс(трифторфосфін)нікол $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$. $\text{Fe}(\text{NO})_4$ утворюється при дії NO на залізо за підвищеного тиску, дуже реакційна речовина з чорними і голчастими кристалами.

Сполуки елементів зі ступенем окиснення +2.

Ступінь окиснення +2 для Fe, Co і Ni представлений великим числом сполук, що стійкі у водних розчинах. Солі Fe^{2+} багато в чому схожі на солі Mg^{2+} , що обумовлено близькістю радіусів іонів. Більша частина сполук Fe(II) і Co(II) парамагнітні.

Одержання. Солі E(II) утворюються:

- при взаємодії металів з розведеними кислотами;
- при взаємодії EO, ES, ECO_3 , $\text{E}(\text{OH})_2$ з розведеними кислотами



При дії H_2S та розчинних сульфідів на розчини солей E(II) випадають чорні осади сульфідів FeS, CoS та NiS. Ці сульфіди розчиняються в розведених кислотах. У природі часто зустрічається ферум дисульфід FeS_2 – пірит. У вузлах його кристалічних решіток знаходяться іони Fe^{2+} і $(\text{S}_2)^{2-}$.

При дії Na_2CO_3 на розчини сполук Fe(II) випадає осад ферум(II) карбонату FeCO_3 . У природі це поширений мінерал сидерит. При дії надлишку CO_2 переходить у розчин у вигляді $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.

Гідроксиди E(II) одержують дією лугів на розчини солей E(II). При цьому випадають осади: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ безбарвний, $\text{Co}(\text{OH})_2$ рожевий і $\text{Ni}(\text{OH})_2$ зелений.

Чистий ферум(II) гідроксид можна отримати тільки за повної відсутності кисню в розчині, інакше відбувається окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ більш стабільний, ніж $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Co}(\text{OH})_2$, він не окислюється киснем повітря, а лише сильними окисниками, наприклад, бромною водою.

Оксиди E(II) одержують за нагрівання $\text{E}(\text{OH})_2$ без доступу кисню: FeO чорного кольору, CoO і NiO – темно-зелені.

Кисотно-основні властивості оксидів і гідроксидів E(II). Зменшення радіусів E^{2+} -іонів (таблиця 21.1) при переході від Fe^{2+} до Ni^{2+} обумовлює послаблення основних властивостей оксидів EO і гідроксидів $E(OH)_2$. Амфотерність виражена дуже слабо. Дією сильно концентрованих розчинів лугів на $E(OH)_2$ можуть бути отримані $Na_2[Fe(OH)_4] \cdot 2H_2O$ і $Na_2[Co(OH)_4]$. Сплавленням NiO з Na_2O одержують Na_2NiO_2 .

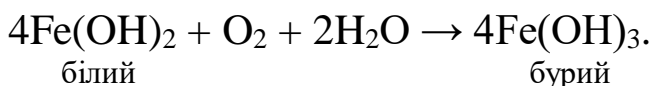
Відновні властивості сполук E(II). Іон Fe^{2+} має відновні властивості ($E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77$ В). У багатьох аналізах застосовують реакцію



$Fe(II)$ окислюється киснем як у кислому середовищі



так і особливо легко у лужному середовищі



У ряді $Fe(OH)_2 - Co(OH)_2 - Ni(OH)_2$ добре простежується зміна відновних властивостей. Осаджений з розчину $Fe(OH)_2$ миттєво окислюється киснем повітря за наведеною вище реакцією. Аналогічна реакція з $Co(OH)_2$ іде дуже повільно. $Ni(OH)_2$ не окислюється киснем. Отримати $Co(OH)_3$ і $Ni(OH)_3$ можна дією сильних окисників.

Комплексоутворення E^{2+} . У комплексних сполуках E^{2+} мають координаційні числа 6 і 4 в залежності від виду комплексу.

Катіонні комплекси.

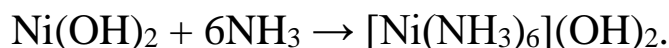
Гідратні (аква-) комплекси є октаедричними (КЧ = 6) $[E(OH_2)_6]^{2+}$. Ця група часто зберігається у кристалогідратах, які мають забарвлення: для Fe^{2+} світло-зелене (майже безбарвні розчини), Co^{2+} – від червоно-фіолетового до рожевого, Ni^{2+} – яскраво-зелене. Солі $Co(II)$ у кристалічному стані синього кольору, а їх водні розчини та кристалогідрати – рожевого. Фільтрувальний папір, просочений розчином солі $Co(II)$ може служити гігроскопом, так як в залежності від вологості буде змінювати колір від синього до рожевого.

Амінокомплекси E(II). На відміну від більшості гідроксидів *d*-елементів $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не реагує з розчином аміаку. Амінокомплекси $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ отримують дією NH_3 на безводні солі, наприклад, FeCl_2 дає $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Гідроксиди $\text{Co}(\text{OH})_2$ і $\text{Ni}(\text{OH})_2$ розчиняються у розчинах NH_3 з утворенням $[\text{E}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

Амінокомплекси E(II), крім твердого стану, також стійкі в концентрованих розчинах NH_3 . У розведених розчинах амінокомплекси Fe(II) і Co(II) руйнуються водою, причому амінокомплекси Co(II) стабільніше за комплекси Fe(II)



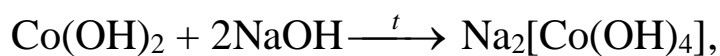
Реакцією між твердою сіллю NiCl_2 і газоподібним аміаком можна отримати $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. За рахунок утворення амінокомплексів легко розчиняється $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в розчинах аміаку і солей амонію



Амінокомплекси Ni(II) найбільш стійкі на чому і засновані гідрометалургійні методи вилучення Ni з руд.

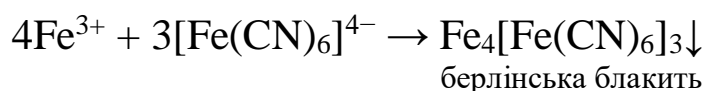
Аніонні комплекси. КЧ центрального E(II) може дорівнювати 4 і 6. Наприклад, для Fe^{2+} відомі комплексні аніони $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$. Найбільш стійкий аніон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_{\text{нест.}} = 4 \cdot 10^{-36}$), має діамагнітні властивості.

Для Co^{2+} відомі аніонні гідроксо- і тіоціанато-комплекси, які утворюються за наступними реакціями



Для комплексів Ni(II) будова може бути тетраедричною (ліганди слабого поля) і квадратною (ліганди сильного поля).

Сполуки E(II) в аналітичній практиці. Так як у всіх солях Fe(II) через окиснення киснем повітря присутня частка Fe(III), то у хіміко-аналітичній практиці найчастіше використовуються стійкі сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та жовта кров'яна сіль (калій гексаціаноферат(II)) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – аналітичний реагент на іони Fe^{3+}

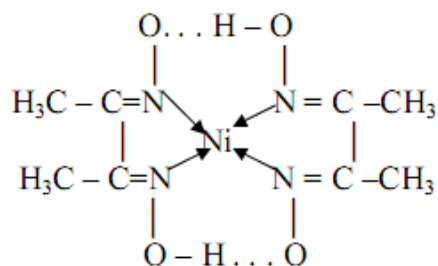


Аналітичною реакцією на іони Fe^{2+} є утворення осаду турнбулевої сині $\text{Fe}_3^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]_2$.

Аналітичною реакцією на іони Co^{2+} є утворення комплексної сполуки амоній тетратіоціанатокобальтата(II) темно-синього кольору



Для аналітичного визначення іонів Ni^{2+} використовують реакцію утворення хелатного комплексу при дії диметилгліоксиму $\text{HO}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ на солі Ni^{2+} у присутності NH_4OH (реакція Чугаєва). Комплекс має будову



Нікол диметилгліоксимат утворюється у вигляді яскраво-рожевого осаду.

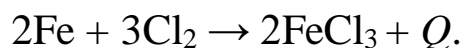
Порівняння сполук E(II):

- у ряді $\text{Fe}(\text{II}) - \text{Co}(\text{II}) - \text{Ni}(\text{II})$ зменшуються іонні радіуси внаслідок d -стиснення;
- послаблюються основні властивості;
- збільшується стійкість комплексів, що пов'язано з заповненням електронами d -орбіталей з низькою енергією (для октаедричної конфігурації комплексу);
- зменшується відновна активність сполук E(II).

Сполуки елементів зі ступенем окиснення +3. За кислотно-основними властивостями, складом і будовою кристалогідратів, розчинністю та іншими характеристиками багато сполук Fe^{3+} схожі на сполуки Al^{3+} , що обумовлено близькістю іонних радіусів.

Одержання. Сполуки Fe^{3+} одержують дією окисників на металеве залізо або окисненням сполук Fe^{2+} .

Соли E(III). Сіль FeCl_3 синтезують із заліза і хлору за слабкого нагрівання. Реакція є сильно екзотермічною, тому залізний дріт розжарюється до червоного і залишається в такому стані, поки весь не прореагує



Соли Fe^{3+} гідролізуються сильніше, ніж солі Fe^{2+} , тому що $\text{Fe}(\text{OH})_3$ слабша основа, ніж $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Гідратований іон Fe^{3+} майже безбарвний, але розчини солей $\text{Fe}(\text{III})$ мають буре забарвлення через наявність гідроксосполук, що утворюються при гідролізі. Початкові стадії гідролізу



Надалі йде полімеризація з утворенням багатоядерних комплексів, похідні яких виділяються із розчинів у колоїдному стані. У результаті випадає осад $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ у вигляді червоно-коричневої драглистої маси. Процес випадання осаду можна прискорити кип'ятінням розчинів солей.

Для $\text{Co}(\text{III})$ бінарні сполуки і солі нехарактерні.

Гідроксиди E(III). Формули $\text{E}(\text{OH})_3$ умовні, точніше писати $\text{E}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ випадає у осад при дії лугів і NH_4OH на розчини солей Fe^{3+} . Це дуже слабкий електроліт.

Бурий $\text{Co}(\text{OH})_3$ одержують окисненням $\text{Co}(\text{OH})_2$



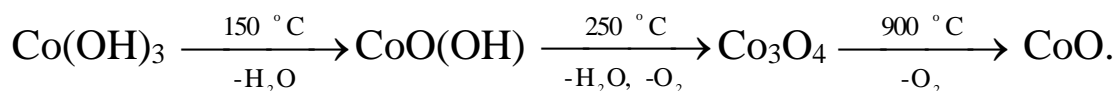
При окисненні $\text{Ni}(\text{OH})_2$ утворюється чорний $\text{Ni}(\text{OH})_3$



За слабкого нагрівання гідроксидів утворюються продукти близькі за складом до $\text{EO}(\text{OH})$.

Оксиди E(III). При нагріванні $\text{Fe}(\text{OH})_3$ виділяється червоно-коричневий ферум(III) оксид Fe_2O_3 , який дуже стійкий і розкладається лише за $t > 1400$ °C (плавиться з розкладанням за 1562 °C), утворюючи Fe_3O_4 .

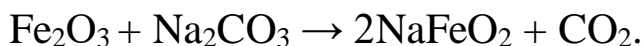
При зневодненні $\text{Co}(\text{OH})_3$ нагріванням не виходить Co_2O_3 , а утворюється Co_3O_4 , відносно стійка сполука



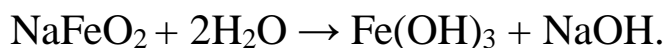
$\text{NiO}(\text{OH})$ розкладається за $\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$, даючи NiO .

За нагрівання на повітрі залізних і сталєних виробів утворюється оксид Fe_3O_4 – «залізна окалина». Чорні Fe_3O_4 і Co_3O_4 – напівпровідники. Оксиди Fe_3O_4 і Co_3O_4 можна вважати солями $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}(\text{Fe}^{+3}\text{O}_4)$ і $\text{Co}^{+2}(\text{Co}^{+3}\text{O}_4)$.

Кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів E(III). Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ виявляють амфотерні властивості за певних умов. Наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ реагує при сплавленні з лугами і основними оксидами, при цьому утворюються ферити Me^+FeO_2 і $\text{Me}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$. Сполуки, які містять Me^{2+} , є напівпровідниками. Ферити лужних металів можна також одержати сплавленням Fe_2O_3 з карбонатами



При дії води MeFeO_2 повністю гідролізуються



Наведені реакції лежать в основі промислового феритного способу отримання лугу NaOH .

Амфотерні властивості $\text{Co}(\text{OH})_3$ та $\text{Ni}(\text{OH})_3$ виражені ще слабше, ніж у $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Відомі солі $\text{Me}^+\text{Co}^{+3}\text{O}_2$ та $\text{Me}^+\text{Ni}^{+3}\text{O}_2$. Їх отримують сплавленням CoO та NiO з лугами у присутності сильних окисників.

Окисні властивості сполук E(III). Іони Fe^{3+} , Co^{3+} і Ni^{3+} та відповідні сполуки E(III) є окисниками:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{ В};$$

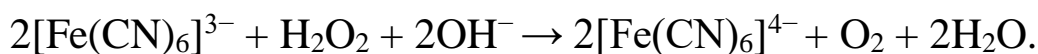
$$E_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}^0 = 0,36\text{ В};$$

$$E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,84\text{ В};$$

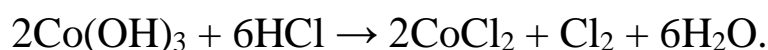
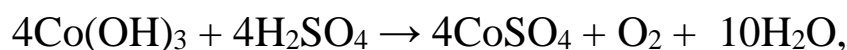
$$E_{\text{Ni}(\text{OH})_3/\text{Ni}(\text{OH})_2}^0 = 1,02\text{ В}.$$

У ряді Fe – Co – Ni зростають окисні властивості сполук E(III).

Ціанідний комплекс Fe(III) окислює H₂O₂



Також виявляються окисні властивості Co³⁺ у наступних реакціях



Саме через прояви окисних властивостей E(III) не існують сульфідні E₂S₃, при їх осадженні з водного розчину виходить суміш сульфідів ES та сірки. Нестійкі також FeI₃ та Fe(CN)₃. При їх отриманні відбувається розкладання



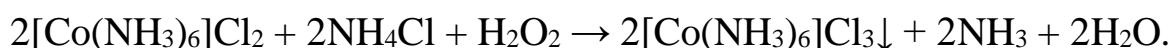
Солі Co³⁺ не можуть існувати у воді, тому що окислюють її.

Комплексоутворення E³⁺. У комплексних сполуках E³⁺ мають координаційні числа 6 (частіше) і 4 в залежності від виду комплексу. Найбільш численні комплекси та їх ізомери для Co(III), для Fe(III) – менше, для Ni(III) – зовсім мало. Co(III) виявляє координаційне число 6, йому відповідає октаедричне розташування лігандів. Як ліганди в комплексах Co³⁺ можуть бути NH₃, H₂O, NO, OH⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ та ін. Лігандами можуть бути також майже всі сполуки, що містять атом Нітрогену з неподіленою електронною парою. Існує багато комплексів Co³⁺, що містять кілька різних лігандів. Отримано низку поліядерних комплексів.

Катіонні комплекси.

Амінокомплекси E(III). При дії аміаку на розчини солей Fe³⁺ випадає осад Fe(OH)₃, і амінокомплекси не утворюються. Їх можна одержати дією NH₃ на безводні солі, наприклад FeCl₃ дає FeCl₃·6NH₃. Амінокомплекси Fe³⁺ менш стійкі, ніж Fe²⁺. Водною вони повністю розкладаються.

Комплекси Co(III) одержують окисненням сполук Co(II), наприклад



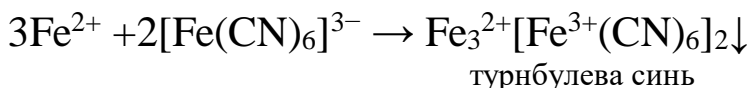
В результаті реакції випадає жовтий осад $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, дану сполуку називають лутеосіллю («luteus» латиною «жовтий»). При окисненні у водному розчині утворюється рожевий $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ (розеосіль) та темно-червоний $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (пурпуреосіль). Для розділення цих речовин можна використовувати їхню різну розчинність у воді; найменш розчинна пурпуреосіль.

Аніонні комплекси. Для Fe(III) існують гідроксокомплекси



ціанокомплекси, наприклад, червона кров'яна сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (калій гексаціаноферат(III)). Стійкі сильні кислоти $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, які можуть бути виділені з розчинів, вони являють собою безбарвні кристалічні речовини.

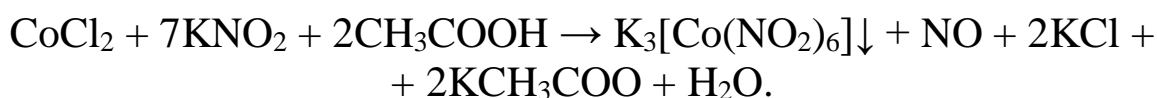
Сполуки E(III) в аналітичній практиці. Червона кров'яна сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ є аналітичним реагентом на іони Fe^{2+}



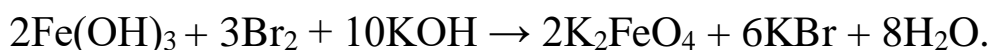
Аналітичною реакцією на іони Fe^{3+} є утворення берлинської блакиті $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3$. Дослідження показали, що берлинська блакить і турнбулева синь мають однакову будову, так як при осадженні відбувається обмін Fe^{3+} і Fe^{2+} між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексу.

Також іони Fe^{3+} відкривають при утворенні криваво-червоного $\text{Fe}(\text{NCS})_3$. Забарвлення з'являється при дуже малій концентрації іонів Fe^{3+} .

Аналітичною реакцією на іони Co^{3+} є утворення комплексної сполуки калій гексанітрокобальтата(III) жовтого кольору



Сполуки елементів зі ступенем окиснення +6. Вищий ступінь окиснення +6 характерний лише для Феруму. Цей ступінь окиснення Ферум виявляє у фератах $\text{Me}_2^+\text{FeO}_4$, які утворюються при окисненні $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сильними окисниками у лужному середовищі



Ця реакція протікає при дуже високій концентрації лугу.

Тетраоксоферати за структурою і властивостям нагадують CrO_4^{2-} і SO_4^{2-} .

Ферати – червоно-фіолетові кристалічні речовини. За нагрівання вони розкладаються з виділенням O_2 . Кислота H_2FeO_4 не може бути виділена у вільному стані, вона миттєво розкладається



Ферати є сильними окисниками ($E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 = 2,2 \text{ В}$), сильнішими, ніж KMnO_4 .

Використання заліза, кобальту, нікелю та сполук елементів сімейства заліза. Залізо та його сплави становлять основу сучасної техніки.

Нікель є однією з важливих добавок до сталей. Широко застосовуються жаростійкі сплави на основі нікелю (ніхром, що містить Ni , Cr та інші елементи). З мідно-нікелевих сплавів (мельхіор та ін.) виготовляють монети, прикраси, предмети домашнього вжитку. Гальванічні покриття металів нікелем оберігають від корозії і надають красивий зовнішній вигляд. У великих кількостях нікель використовують для виготовлення лужних акумуляторів.

Кобальт використовується як в'язка складова частина металорізального інструменту, в яку вкраплені тверді карбіди MoC і WC . Кобальтова сталь застосовується для виготовлення постійних магнітів. Сплави кобальту з хромом мають високі опори і служать для виробництва нагрівачів електричних печей. На основі кобальту отримані кислототривкі та жаростійкі сплави.

Fe , Co , Ni та їх сполуки широко використовують як каталізатори. Губчасте залізо з добавками – каталізатор синтезу аміаку. Високодисперсний нікель – дуже активний каталізатор гідрування органічних сполук, зокрема жирів. Кобальт і марганець входять до складу каталізатора, що додається до масляних фарб для прискорення їх «висихання».

Ферум(III) оксид Fe_2O_3 та його похідні (*ферити*) широко використовують у радіоелектроніці як магнітні матеріали. Завдяки високій хімічній стійкості та електропровідності Fe_3O_4 служить матеріалом для виготовлення анодів у ряді електрохімічних виробництв.

Оксид кобальту CoO легко сплавляється з іншими оксидами та використовується для отримання синьої фарби, зокрема фарб для порцеляни та кераміки.

12.4 Одержання, фізичні та хімічні властивості платинових металів

Рутеній виявив К. Клаус в 1844 р. в залишках від переробки платинових руд і названий на честь Росії (латиною Ruthenia – Росія). Паладій і Родій виділені У. Волластоном відповідно в 1803 р. і 1804 р. з сирової платини. Назва «Родій» походить від грецького «родон» – троянда; солі родію пофарбовані в рожевий колір. Паладій названо на честь астероїда Палади, відкритої за два роки до цього. Осмій виявлено в 1804 р. О. Теннантом у тій частині сирової платини, яка не розчиняється в царській горілці (це сплав осмію з іридієм). Назва вироблена від грецького «осме» (запах) і пояснюється появою різкого запаху при розчиненні сплаву осмію з іридієм у кислоті. Іридій відкрито того ж року О. Теннантом у тому ж матеріалі. Названий «Іридієм» від грецького «ірис» – веселка) внаслідок яскравого та різноманітного забарвлення його солей. Платина відома з давніх часів, її властивості описані у 1557 р. лікарем О. Скалінгером. Назва, мабуть, пов'язана з труднощами обробки і виражає зневажливе ставлення до металу, загалом схоже на срібло: іспанською «плата» – срібло, а «платина» – зменшувальне від срібла.

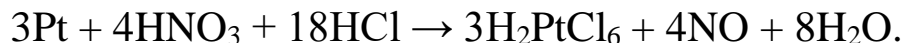
Характерними ступенями окиснення для Паладію є +2 (PdCl_2 , комплекси Pd^{+2}), для Осмія +8 (OsO_4), для Платини +2 (комплекси Pt^{+2}) та +4 (PtCl_4 , H_2PtCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ та інші комплекси Pt^{+4}).

Одержання платинових металів. Платинові метали завжди зустрічаються разом. Це дуже рідкісні елементи. Їх загальний вміст у земній корі становить близько 10^{-6} %. Платинові метали зустрічаються у вільному стані. Це, наприклад, самородна

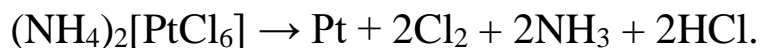
платина, де міститься ~80 % Pt, ~10 % інших платинових металів, ~10 % Fe, Cu, Au та інших домішок. Платина та її аналоги завжди у невеликих кількостях супроводжують мідь і нікель. При очищенні цих металів електролізом утворюється шлам, що містить платинові метали (і золото). Поряд із самородною платиною, це важливе джерело їхнього промислового отримання.

Переробка самородної платини і шламів, що містять платинові метали, складається з багатьох технологічних операцій, що обумовлено близькістю властивостей платинових металів і труднощами їх розділення. Оскільки кожен із платинових металів має свої сфери застосування, то необхідне їх розділення. Недоцільне використання сплавів платинових металів.

Відомі різноманітні методи переробки самородної платини. Всі вони починаються з обробки її царською горілкою, при цьому платинові метали переходять в розчин, окислюючись до $\text{H}_2[\text{ECl}_6]$. Осмії та Іридій частково залишаються у вигляді осаду «осміридія». Для платини реакція окиснення наступна



Потім дією слабких відновників елементи, крім Платини, переводять у більш низькі ступені окиснення, після чого Платину осаджують у вигляді малорозчинного комплексу $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Інші елементи залишаються у розчині. При нагріванні амоній гексахлороплатинату(IV) утворюється порошкоподібний метал



Сплавленням або спіканням порошку одержують компактну платину. Зазвичай вона містить 99,7–99,8 % Pt. Для одержання металу високого ступеня чистоти отриману платину знову розчиняють у царській горілці та повторно переосаджують $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Так одержують метал, що містить 99,94 % Pt. Особливо чисту платину готують методом зонної плавки переосадженого металу.

З «осміридію» та розчину, що залишився після виділення $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, отримують інші платинові метали.

Фізичні властивості платинових металів. Платинові метали білі та блискучі. Їх відносять до благородних металів. За кімнатної температури вони не піддаються корозії, в компактному стані не реагують з більшістю кислот (або реагують дуже повільно) і легко розчиняються тільки в царській горілці, за винятком Ir, що обумовлено утворенням міцних комплексів $H_2[ECl_6]$. Найбільшу хімічну стійкість має платина. Як у компактному стані, так і у вигляді порошку, вона не реагує з киснем навіть за сильного нагрівання.

За механічними властивостями платинові метали помітно відрізняються. Платина дуже м'яка, легко витягується в найтонший дріт і прокочується у фольгу. Також м'який Pd. Іридій твердий та міцний. Os і Ru – крихкі. Осмій можна подрібнити у ступці в порошок.

Платинові метали мають високу каталітичну активність. Зазвичай їх використовують у високодисперсному стані. Платину використовують у вигляді платинової черні. Як каталізатори найчастіше застосовують Pt і Pd.

Усі платинові метали поглинають у великих кількостях водень, який утворює із ними металеві тверді розчини. Винятковий у цьому плані Pd. За слабкого нагрівання він жадібно поглинає водень, утворюючи металеву фазу, склад якої при високому тиску і надлишку водню наближається до PdH.

Деякі властивості платинових металів вказані у таблиці 12.2.

Хімічні властивості платинових металів.

Взаємодія із простими речовинами. За нагрівання Ru і Os у порошкоподібному стані взаємодіють з киснем, утворюючи RuO_2 і OsO_4 , з компактними металами реакція йде повільно. Своєрідно взаємодіють з киснем Rh, Ir і Pd: за температури червоного гартування вони окислюються до оксидів Rh_2O_3 , IrO_2 і PdO , проте за вищих температур ці оксиди стають термодинамічно нестійкими і метали перестають реагувати з киснем.

Усі платинові метали за нагрівання реагують із хлором. Рідкий бром повільно взаємодіє з платиною вже за кімнатної температури. При нагріванні платинові метали реагують із сіркою, фосфором, кремнієм та іншими простими речовинами.

Платинові вироби не можна нагрівати у внутрішньому конусі полум'я газового пальника і в полум'ї, що копить, так як з вуглецем платина легко утворює карбід і руйнується.

Взаємодія з кислотами. По відношенню до дії нітратної та концентрованої сульфатної кислоти цілком стійкі лише платина та іридій, інші платинові метали повільно з ними реагують.

Взаємодія з лугами. Платинові метали руйнуються за нагрівання з лугами у присутності кисню, оскільки їх оксиди амфотерні. Тому в платиновому посуді не можна плавити луги, для цього використовують залізний, нікелевий або срібний посуд.

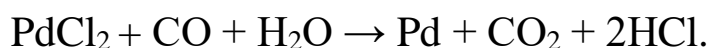
Для платинових металів характерні різні ступені окиснення. Особливо багато їх відоме для Ru. Він виявляє всі ступені окиснення від 0 до 8, причому окисно-відновні реакції за участю Ru відбуваються порівняно легко. Тому некомплексні сполуки Ru важко одержати у чистому вигляді.

Відомо багато комплексів платинових металів. Зв'язок метал-ліганд у них міцніший, ніж у комплексних сполуках Fe, Co і Ni. Це пов'язано з великим зарядом ядер атомів металів і зменшенням радіусів іонів у результаті *d*- і *f*-стиснення. У розчинах існують лише комплексні іони платинових металів.

12.5 Хімічні властивості сполук платинових металів

Сполуки Паладію найчастіше отримують із солі PdCl₂. Саму сіль одержують дією хлору на паладієву чернь за температури червоного гартування або розчиненням паладій(II) гідроксиду в хлоридній кислоті.

Сіль PdCl₂ здатна реагувати з CO у водному розчині



Тільки Pd²⁺ відновлюється до металу за кімнатної температури. Дану реакцію використовують для виявлення CO.

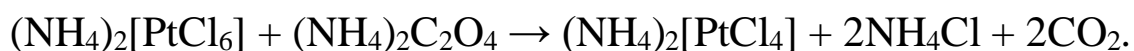
Іон Pd²⁺ має електронну конфігурацію *d*⁸, що зумовлює плоску квадратну будову комплексів та прояв *цис-транс*-ізомерії. Наприклад, відомі жовто-коричневий *цис*-[Pd(NH₃)₂Cl₂] і оранжевий *транс*-[Pd(NH₃)₂Cl₂].

Сполуки Платини. Для Pt найбільш стійкий ступінь окиснення +4. У хімічній практиці часто використовують гексахлороплатинову(IV) кислоту $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, яку одержують розчиненням платини в царській горілці з наступним упарюванням розчину. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – сильна кислота. Це жовта гігроскопічна речовина, яка за 360 °С втрачає воду і HCl і перетворюється на PtCl_4 . При дії лугу на розчин PtCl_4 відбувається послідовне заміщення іонів Cl^- в комплексі $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на іони OH^- . Якщо луг взято в надлишку, то утворюються світло-жовті солі $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

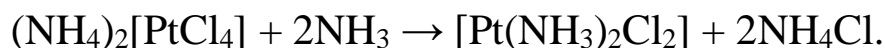
При кип'ятінні розчину, що містить $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ та Na_2CO_3 випадає осад амфотерного гідратованого оксиду $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Відомо багато комплексів Pt^{+4} з координаційним числом центрального атому 6 (октаедрична будова комплексів).

У вигляді комплексної сполуки Pt^{+4} легко відновлюється до Pt^{+2} , наприклад



При дії на отриманий комплекс аміаку відбувається реакція



Комплексний неелектроліт $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ існує у вигляді двох ізомерів. Розчинність одного з них (соль Пейроне) зменшується зі зростанням температури, а іншого – зростає. Сіль Пейроне є *цис*-ізомером з дипольним моментом, відмінним від нуля.

Виділена у чистому вигляді тетраціаноплатинова(II) кислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ – речовина червоного кольору. Це стійка сильна кислота, одержані її солі. Всі комплекси Pt^{+2} мають плоску квадратну структуру, що пов'язано з електронною конфігурацією d^8 .

Сполуки Осмію. Вищий оксид Осмію OsO_4 отримують нагріванням порошкоподібного осмію в присутності кисню. Це стійка сполука, утворює світло-жовті кристали, добре розчиняється у воді та органічних розчинниках. При розчиненні OsO_4 у воді утворюється $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Реакція розчину цієї сполуки нейтральна. При дії концентрованих розчинів лугів на

$\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ можуть бути отримані червоні перосмати $\text{Me}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$.

Використання платинових металів та їх сполук. Платинові метали мають широке застосування. У будь-якій хімічній лабораторії є платинові тиглі, чашки, дріт, фольга і т.д. Багато аналітичних операцій проводять з використанням платинового посуду. Хімічний аналіз силкатів починається з розчинення їх у фторидній кислоті, що здійснюється у платинових тиглях та чашках. Платина є єдиним матеріалом, що зовсім не взаємодіє з розплавленим склом.

Платина-платинородієва термопара Pt – (Pt + 10 % Rh) застосовується для вимірювання температур до ~ 1400 °C. Широко використовуються також платинові термометри опору.

Платинородієвий сплав застосовують як каталізатор окиснення аміаку у виробництві нітратної кислоти.

Платина легко впаюється в скло, що зручно при розробці електровакуумних приладів та матеріалів. Платинові електроди широко застосовують у електрохімічних виробництвах та науковій роботі.

Платину та її сплави використовують у ряді хірургічних інструментів.

З платини можна витягувати найтонший дріт (товщиною близько 1 мкм і тонше), необхідний для різних фізико-хімічних вимірювань. З 1 г платини можна отримати 500 км такого дроту.

Платиноїрідієвий сплав (90 % Pt) виключно хімічно стійкий і дуже твердий. З нього виготовляють тиглі для вирощування монокристалів лазерних матеріалів. Для підвищення твердості платинових сплавів додають до них осмій.

Зі сплавів Ir – W виготовляють термопари, призначені для вимірювання температур до 2000–2300 °C.

Всі платинові метали, їх сплави і сполуки використовують як каталізатори у багатьох органічних синтезах. Паладієва мембрана, що пропускає тільки водень – незамінне пристосування у ряді фізико-хімічних вимірів.

Завдання для самоконтролю

1. З чим пов'язана стабілізація нижчого ступеня окиснення у ряді елементів Fe – Co – Ni?

2. Як змінюються стійкість, кислотно-основні і окисно-відновні властивості оксидів елементів Fe, Co, Ni у ступенях окиснення +2 і +3? Наведіть приклади реакцій.

3. Для елементів Fe, Co, Ni охарактеризуйте кислотно-основні та окисно-відновні властивості гідроксидів E(OH)₂ і E(OH)₃.

4. Методом валентних зв'язків визначте тип гібридизації орбіталей комплексоутворювача, просторову структуру та магнітні властивості комплексної сполуки тетракарбонілнікол [Ni(CO)₄].

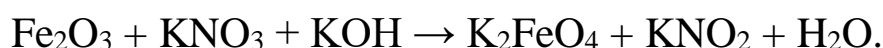
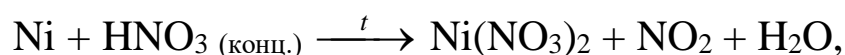
5. Яка маса FeSO₄·7H₂O потрібна для отримання 11,24 г ферум(III) гідроксиду?

6. Скільки хлору у л (н. у.) потрібно для окиснення у розчині 0,1 моль ферум(II) хлориду до ферум(III) хлориду?

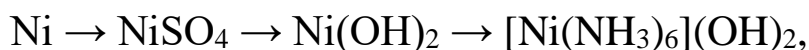
7. Чому при приготуванні водних розчинів солей ферум(III) рекомендується підкисляти ці розчини?

8. Напишіть рівняння реакцій, у результаті яких можна, виходячи із заліза, отримати: а) ферум(III) хлорид; б) ферум(II) хлорид.

9. Закінчіть рівняння реакцій іонно-електронним методом



10. Напишіть рівняння реакцій, що відповідають перетворенням



Розділ 13

ЕЛЕМЕНТИ ІВ ГРУПИ

13.1 Загальна характеристика елементів ІВ групи

ІВ групу періодичної системи утворюють Купрум Cu, Аргентум Ag і Аурум Au. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів ns^1 . В атомах елементів Cu, Ag і Au відбувається «провал» s -електронів, що призводить до повного заповнення електронами $(n-1)d$ -орбіталей. Ступені окиснення цих металів змінюються від +1 до +3. В утворенні хімічних зв'язків приймають участь як s -, так і d -електрони. При цьому Купрум звичайно виявляє ступені окиснення +1 і +2 (рідко +3), Аргентум – +1 (рідко +2), Аурум – +1 і +3 (рідко +2). Помітне зниження вищого іонізаційного потенціалу у Au порівняно з Cu полегшує для атомів цього металу утворення триковалентних зв'язків, що й спостерігається.

Хімічно метали ІВ групи малоактивні, активність зменшується від міді до золота. У іонів металів помітна тенденція до порівняно легкого відновлення до металічного стану. Для цих елементів характерно утворення комплексних сполук з аніонами кислот, аміаком, амінами і т.д. Більшість сполук елементів ІВ групи мають забарвлення.

Оксиди Cu, Ag і Au у воді практично нерозчинні та мають слабоосновний характер.

Аргентум багато в чому схожий на Паладій, тобто на свого «сусіда» за періодом.

Основні характеристики елементів VІВ групи наведено у таблиці 13.1. Атомні радіуси Ag і Au збігаються внаслідок лантаноїдного стиснення.

Всі метали, що розглядаються, зустрічаються у вільному стані. Проте Купрум входить, переважно, до складу сульфідних руд. Самородне срібло трапляється рідко. Аргентум поширений

Основні характеристики елементів ІВ групи

Характеристика	Елемент		
	Cu	Ag	Au
Радіус атома, нм	0,128	0,144	0,144
Перший потенціал іонізації, еВ	7,72	7,57	9,22
Щільність, г/см ³	8,96	10,50	19,30
Температура плавлення, °С	1083	960,5	1063,4
Твердість за Брінеллем, кг/мм ²	42	25	18,5
Електрична провідність (Hg = 1)	55,6	63,9	38,5
Розповсюдження в земній корі, %	1·10 ⁻²	1·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁷
Природні сполуки	Халькопірит CuFeS ₂ , борніт CuFeS ₄ , ковелін CuS, халькозин Cu ₂ S, куприт Cu ₂ O, малахіт CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ , азурит 2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	Самородне срібло, кюстеліт (самородне срібло, що вміщає до 10 % золота), акантит і аргентит Ag ₂ S, андорит PbAgSb ₃ S ₆ , кераргірит AgCl, ютенбогардтіт Ag ₃ AuS ₂ ,	Самородне золото, кюстеліт (самородне срібло, що вміщає до 10 % золота),

у вигляді сульфідних мінералів, які зазвичай містяться як домішка в поліметалевих рудах. Аурум, навпаки, зустрічається переважно у стані самородного золота у вигляді вкраплень у кварці. Продуктом руйнування таких порід є золотоносний пісок.

13.2 Купрум, Аргентум, Аурум

Мідь відома людині вже понад шість тисяч років. Латинська назва цього елемента пов'язана з островом Кіпр (звідси – «Купрум»), де вже в III ст. до н.е. розроблялися родовища мідних руд та виплавлялася мідь. Слово «мідь» походить від грецького «металон» або «рудник».

Срібло та золото також були відомі давно. Назва «срібло» походить від ассирійського «сарпу» («білий метал»). Назва «аргентум», ймовірно, пов'язана з грецьким «аргос» – білий, блискучий. Назва «золото» походить від стародавнього індоєвропейського «сіль» – сонце. Латинська назва «аурум» означає «жовтий».

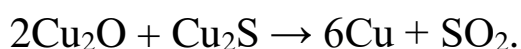
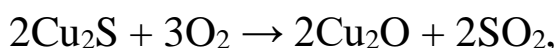
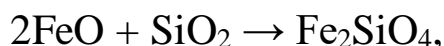
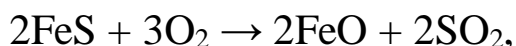
Для Купруму відомі наступні сполуки: +2 – CuO , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuS , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; для Аргентуму: +1 – Ag_2O , AgNO_3 , AgCl , AgBr , AgI ; для Ауруму: +3 – AuCl_3 , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$.

13.2.1. Одержання, фізичні та хімічні властивості міді, срібла і золота

Одержання міді. Оскільки мідь використовується з найдавніших часів, багаті родовища її вироблені, і часто доводиться вилучати Cu з дуже бідних руд. Рентабельною є переробка руди, що містить лише 0,2 % Купруму.

Методи пірометалургічного отримання міді засновані на тому, що FeS_2 та FeS окислюються киснем легше, ніж купрум сульфід Cu_2S та CuS . Концентрат з добавкою флюсу SiO_2 піддають окисній плавці у відбивній печі. При цьому відбувається окиснення Сульфура до SO_2 , який направляють на одержання H_2SO_4 , перехід $\text{Fe}(\text{II})$ у шлак Fe_2SiO_4 . Неокисленими залишаються Cu_2S і кілька FeS .

У результаті в печі утворюються два рідких шари – зверху легший шлак, а внизу – розплав, що складається з FeS і Cu₂S (штейн). Шлак зливають, а рідкий штейн переливають у конвертор, до якого додають флюс і збоку вдувають повітря. У конверторі утворюється розплавлена мідь, ферум(II) сульфід перетворюється на ферум(II) оксид, який переходить у шлак



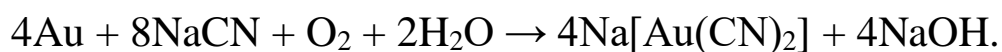
Відокремлюють шлак, а мідь піддають вогневому рафінуванню – окисній плавці в присутності флюсів. В результаті одержують мідь, що містить 99,3–99,6 % Cu. Її очищають електролізом. На катоді виділяється чиста мідь (99,95–99,99 % Cu). Домішки, що містяться в чорновій міді, частково переходять у розчин (метали, що стоять у ряді напруг до Cu), частково випадають у вигляді шламу на дно ванни. Шлам містить Ag, Au, платинові метали, Se, Te, As.

Одержання срібла. Срібло виділяють із неочищених металів: міді, свинцю та інших, у рудах яких завжди міститься домішка Ag. З міді срібло одержують під час електролітичного рафінування у вигляді анодного шламу.

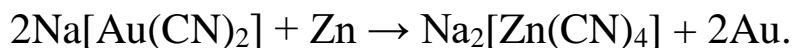
Для виділення срібла, а також золота зі свинцю до нього додають цинк, який утворює з Ag і Au ряд міцних інтерметалідів: Ag₂Zn₃, Ag₂Zn₅, AuZn, Au₃Zn, AuZn₃. Зазначені інтерметаліди нерозчинні в рідкому свинці, вони виринають на поверхню розплавленого свинцю, утворюючи «сріблясту плівку». Її знімають із шару рідкого свинцю і потім відганяють із неї цинк.

Одержання золота. Золото отримують із подрібнених золотоносних порід промиванням. Цей метод відділення ґрунтується на великій різниці щільностей Au та SiO₂. Часто промивання поєднують з амальгамацією. З отриманої амальгами (розчин Au в Hg) ртуть видаляють відгонкою.

Широко застосовується хімічний спосіб вилучення Au із золотоносних порід обробкою їх розчином натрій ціаніду, заснований на реакції



З одержаного розчину Au виділяють дією Zn



Для отримання золота з розчинів також використовують іонообмінні смоли.

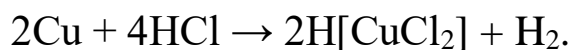
Фізичні властивості. Мідь – блискучий метал рожево-червоного кольору, дуже пластичний, що добре піддається ковці. Сплави міді із цинком називаються латунями. Червоні латуні містять менше 20 % цинку, жовті – 20–50 %, сплави з оловом або олов'янисті бронзи містять 90 % міді та 10 % олова. Сплав з нікелем (константан) містить 40 % нікелю.

Срібло білого, а золото – жовтого кольору. Для обох металів характерна м'якість та значна тягучість. Всі метали ІВ групи можуть бути отримані у вигляді тонкого дроту або фольги. Вони мають високу електро- і теплопровідність. Срібло найбільш теплопровідне з металів.

Хімічні властивості металів.

Взаємодія з простими речовинами. Хімічна активність металів Cu, Ag, Au порівняно невелика. З киснем реагує лише мідь, благородні метали Ag і Au не окислюються киснем навіть за нагрівання. При нагріванні Cu та Ag реагують із сіркою, утворюючи Cu_2S та Ag_2S . За кімнатної температури Cu практично не взаємодіє з фтором внаслідок утворення міцної захисної плівки фториду. Хлориди CuCl_2 , AgCl , AuCl_3 утворюються при взаємодії простих речовин за нагрівання.

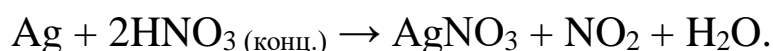
Взаємодія із кислотами. Cu, Ag, Au не витісняють водень із розчинів кислот. Винятком є взаємодія міді з дуже концентрованою хлоридною кислотою, тому що в результаті комплексоутворення потенціал мідного електрода зсувається у бік негативних значень



Аналогічний окисно-відновний процес, зумовлений комплексоутворенням, протікає у розчинах ціанідів



Мідь та срібло легко розчиняються в нітратній кислоті



Золото у HNO_3 не розчиняється, але швидко взаємодіє з царською горілкою.

Для елементів ІВ групи, як і інших побічних підгруп, спостерігається стабілізація вищих ступенів окиснення зі збільшенням їхнього порядкового номера. Іони Au^+ у водних розчинах диспропорціують на Au та Au^{+3} ; у водному середовищі Au^+ існує лише у вигляді міцних комплексів, наприклад, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Для Cu , Ag , Au дуже характерно комплексоутворення, причому зв'язки метал-ліганд у комплексних сполуках цих металів значною мірою ковалентні. Частка ковалентного зв'язку велика також у галогенідів Cu , Ag , Au , тому вони більш легкоплавкі і леткі, ніж галогеніди елементів ІА групи.

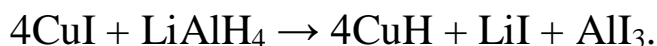
Мідь і срібло мають високу каталітичну активність, зокрема, високодисперсне срібло – ефективний каталізатор окиснення багатьох органічних речовин.

13.2.2. Хімічні властивості сполук Купруму, Аргентуму та Ауруму

Сполуки Cu , Ag , Au значно різняться, і ці відмінності більші, ніж у попередніх побічних підгрупах, тому розглянемо їх окремо для кожного з елементів.

Сполуки Купруму.

Купрум(I) гідрид. З воднем мідь безпосередньо не взаємодіє. Купрум(I) гідрид, що легко розкладається, отримують, діючи літій алюмогідридом на CuI в ефірному розчині



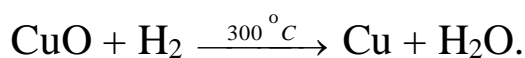
Менш чистий (що містить воду) купрум(I) гідрид отримують при відновленні купрум(II) сульфату фосфорнуватою кислотою H_3PO_2 у водному розчині. Купрум(I) гідрид – червоно-бурий порошок, що дуже легко окислюється на повітрі.

Купрум оксиди. З киснем мідь утворює два оксиди – чорний CuO та червоний Cu_2O . Оксид CuO виходить за нагрівання міді до $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ у присутності кисню. Оксид CuO зручно отримувати термічним розкладанням купрум(II) дигідроксокарбонату



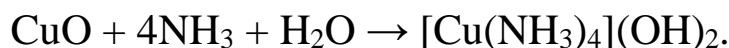
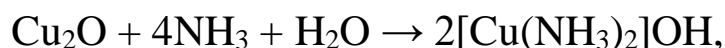
Купрум(I) оксид готують, додаючи до розчину CuSO_4 луг та відновник – глюкозу, гідразин або гідроксиламін (за нагрівання). Спочатку випадає жовтий осад високодисперсного Cu_2O , який досить швидко перетворюється на червоний Cu_2O , що складається з більших частинок.

Властивості оксидів. Купрум(II) оксид легко відновлюється воднем



Вище $1100\text{ }^\circ\text{C}$ CuO розкладається на Cu_2O і O_2 тому при високотемпературному окисненні міді утворюється Cu_2O .

Cu_2O і CuO не взаємодіють з водою. З кислотами реагують з утворенням солей Cu^+ і Cu^{+2} . Легко розчиняються у водному розчині NH_3

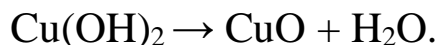


Друга реакція використовується в одному з методів очищення газів від домішки кисню. Газ пропускають через посудину з мідними стружками, залитими розчином NH_3 . Кисень окислює мідь, CuO , що утворився, відразу розчиняється і поверхня міді залишається чистою, здатною далі реагувати з O_2 .

При сплавленні CuO із лугами утворюються темно-сині купрати M_2^+CuO_2 .

Купрум(II) гідроксид. При дії лугів на розчини солей Cu^{+2} осаджується синій гідроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Це слабка основа, що має

в невеликій мірі амфотерні властивості: вона розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням яскраво-синіх розчинів гідроксокупратів $M_2^+Cu(OH)_4$. Купрум(II) гідроксид легко розкладається за нагрівання



Цей процес відбувається і при кип'ятінні розчину з осадом $Cu(OH)_2$.

Солі Купруму(I). Для отримання білого малорозчинного у воді купрум(I) хлориду $CuCl$ нагрівають суміш $CuCl_2$, концентрованої HCl та порошкоподібної міді



Малостійкий комплекс $H[CuCl_2]$ при сильному розведенні водою його розчину дисоціює на HCl та $CuCl$, що випадає в осад. З хлоридами лужних металів $CuCl$ утворює хлорокупрати(I), наприклад, $K[CuCl_2]$, з аміаком – безбарвні аміакати, зокрема $[Cu(NH_3)_3]Cl$.

При додаванні до розчину $CuSO_4$ калій йодиду виділяються йод та білий осад купрум(I) йодиду



Така реакція обумовлена нестійкістю CuI_2 , який відразу розкладається на CuI та I_2 . Аналогічно нестійкий $Cu(CN)_2$ при дії ціанідів на розчини солей Cu^{+2} утворює $CuCN$ (осад) та діціан C_2N_2 . Осад CuI розчиняється за дією $Na_2S_2O_3$



Не всі солі Cu^+ є стійкими у водному розчині. Наприклад, безбарвний Cu_2SO_4 при внесенні у воду відразу диспропорціонує на Cu і $CuSO_4$. Однак цього не відбувається з $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$ – комплексоутворення зазвичай стабілізує нестійкий ступінь окиснення.

Солі Купруму(II). Добре розчинний у воді купрум(II) хлорид $CuCl_2$ одержують дією HCl на CuO , $Cu(OH)_2$ або $Cu_2(OH)_2CO_3$. При упарюванні розчину виділяють синьо-зелені кристали $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Безводну темно-коричневу сіль отримують

нагріванням кристалогідрату у струмі HCl. З хлоридами лужних металів CuCl₂ утворює хлорокупрати(II), наприклад, K₂[CuCl₄].

На практиці часто застосовують синій CuSO₄·5H₂O – мідний купорос. За нагрівання він зневоднюється і стає безбарвним.

Купрум(II) нітрат утворює кристалогідрат Cu(NO₃)₂·6H₂O синього кольору. Нагріванням цієї сполуки не можна отримати безводний купрум(II) нітрат, оскільки відбувається розкладання



Безводний купрум(II) нітрат синьо-зеленого кольору одержують взаємодією міді з рідким N₂O₄.

За дією на розчини, що містять Cu²⁺, карбонатів лужних металів утворюється купрум(II) дигідроксокарбонат (зелено-блакитний осад)



Іони S²⁻ дають з Cu²⁺ чорний осад купрум(II) сульфід CuS. Чорний купрум(I) сульфід Cu₂S отримують взаємодією міді із сіркою за нагрівання. Це нестехіометрична сполука, наведена формула приблизно відображає її склад.

Відомо багато комплексів, що містять Cu²⁺. Так, при дії надлишку NH₃ на розчини Cu(II) утворюються іони [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺. Темно-сині кристали [Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O виділяються при додаванні до розчину етилового спирту, в якому цей комплекс малорозчинний.

Сполуки Аргентуму.

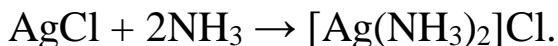
Аргентум(I) оксид. При дії лугів на розчини, що містять Ag⁺, випадає бурий осад оксиду Ag₂O



Утворення оксиду обумовлено тим, що аргентум гідроксид AgOH існує тільки у дуже розбавленому розчині, при виділенні він розкладається на Ag₂O та H₂O. Оксид Ag₂O трохи розчинний у воді (0,01 г/л при 20 °C), розчин має лужну реакцію, оскільки AgOH – сильна основа. Тому солі Ag⁺ не піддаються гідролізу. Аргентум оксид розкладається за 300 °C на Ag та O₂.

Солі Аргентуму(I). Аргентум(I) нітрат є найбільш застосовною сполукою Аргентуму. Його одержують при розчиненні металевого срібла у HNO_3 .

Розчинність AgHal зменшується під час переходу від AgF до AgI . Аргентум(I) фторид добре розчинний у воді, а AgCl (білий), AgBr (жовтуватий), AgI (жовтий) випадають в осад при взаємодії Ag^+ з Hal^- . AgCl розчиняється у розчині NH_3 з утворенням аміакату



Аналогічна реакція йде з AgBr , але не йде з AgI , оскільки величина ДР цієї солі дуже мала ($8,5 \cdot 10^{-17}$).

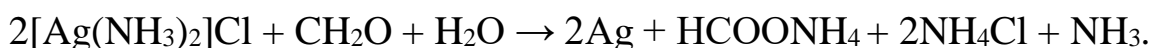
Усі аргентум галогеніди розчиняються при дії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Однією з найбільш міцних сполук Аргентуму є аргентум(I) сульфід Ag_2S (чорний). Він утворюється при взаємодії у розчині Ag^+ та S^{2-} та при дії на срібло H_2S та інших сірчистих сполук (у присутності кисню). Цим обумовлено поступове почорніння виробів із срібла.

Своєрідні властивості має аргентум(I) перхлорат AgClO_4 . Ця сіль добре розчинна у воді та в органічних рідинах, причому розчиняється і в неполярних розчинниках, зокрема у бензолі.

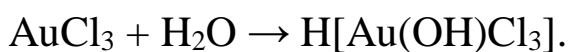
Сполуки Аргентуму легко відновлюються до Ag . У певних умовах срібло виділяється у вигляді блискучого осаду, що міцно закріплюється на поверхні реакційної судини. На цьому ґрунтується сріблення скла. Як відновники беруть різні органічні сполуки, зокрема формальдегід



При внесенні гранул цинку в залитий водою осад AgCl відбувається витіснення срібла з дуже розведеного розчину (внаслідок малої розчинності AgCl). За цих умов утворюється високодисперсний осад Ag , званий «молекулярним» сріблом.

Сполуки Ауруму(III). Найбільш використовуваними сполуками Ауруму є тетрахлорозолота(III) кислота $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (жовті голчасті кристали), одержувана розчиненням Au в царській горілці, і аурум(III) хлорид AuCl_3 (червоні голчасті

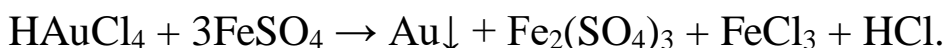
кристали), що утворюється при дії хлору на золото. При розчиненні AuCl_3 у воді утворюється гідроксотрихлорзолота(III) кислота



При дії лугів на розчини AuCl_3 або HAuCl_4 осаджується бурий аурум(III) гідроксид. При його висушуванні утворюється $\text{AuO}(\text{OH})$, а при обережному нагріванні до 140–150 °С виходить оксид Au_2O_3 , який за нагрівання вище 160 °С розкладається на Au і O_2 . Аурум(III) гідроксид – амфотерна сполука, при його взаємодії з лугами утворюються гідроксоаурати, наприклад, жовтий $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; зелений $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ малорозчинний у воді. Відомо багато комплексів $\text{Au}(\text{III})$.

Сполуки Ауруму(I). Аурум(I) хлорид AuCl утворюється при нагріванні AuCl_3 до 185 °С. Аурум(I) йодид AuI виходить аналогічно CuI при розкладанні аурум(III) йодиду, що утворюється при взаємодії Au^{3+} та I^- у водному розчині. Іони Au^+ у водному розчині диспропорціонують на Au і Au^{+3} , але Au^+ стійкий в ряді комплексів, наприклад $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

Окисно-відновні властивості сполук Ауруму. Сполуки Au є окисниками та відновниками легше, ніж сполуки Ag . Наприклад, у водному розчині швидко перебігає реакція з ферум(II) сульфатом



Цю реакцію використовують у хімічному аналізі відділення Au від інших елементів.

Сполуки Cu , Ag , Au отруйні. Особливо токсичні сполуки Cu .

13.2.3. Використання міді, срібла, золота та сполук елементів ІВ групи

Мідь. Близько 50 % міді, що видобувається, йде на виготовлення дротів. Іншим матеріалом для виготовлення дротів є алюміній, проте електропровідність міді вища, ніж у алюмінію, вона міцніша і легше паяється. Широко використовують різноманітні сплави міді. Найбільш застосовані латуні (сплави,

що містять крім міді 20–50 % Zn, а також інші метали), бронзи (сплави міді з 10–20 % олова, берилієм, алюмінієм та іншими металами) та міднонікелеві сплави.

Мідний купорос застосовують як протраву при побілці. Ряд сполук Купруму використовують для боротьби з сільськогосподарськими шкідниками.

Срібло. Головними споживачами срібла є електротехніка та радіоелектроніка (срібні контакти, посріблення різних деталей, припої). Значні кількості срібла йдуть на виготовлення фотопаперу і фотоплівки, емульсійний шар яких зазвичай містить аргентум бромід.

У реактивній авіації та космічній техніці застосовують срібно-цинкові акумулятори. Вони значно перевершують свинцеві та залізо-нікелеві акумулятори з енергоємності та потужності, що розвивається, в розрахунку на одиницю маси. Однак вони допускають менше циклів заряд-розряд.

Срібло використовується для виготовлення дзеркал оптичних приладів. Нині срібні покриття намагаються замінювати алюмінієвими (вакуумне розпилення Al) чи нікелевими (хімічне нікелювання).

Значна кількість срібла йде на виготовлення предметів домашнього вжитку та прикрас.

Мідь і срібло часто використовують як каталізатори у різних органічних синтезах.

Золото є еквівалентом грошей і більша його частина зосереджена у сховищах банків. Це обмежує його використання. Головним технічним споживачем золота є радіоелектроніка. Значна кількість йде на виготовлення прикрас та золочення.

Завдання для самоконтролю

1. Назвіть найважливіші сплави міді, вказавши їх зразковий склад.
2. Як взаємодіють солі міді з розчинами лугів та аммоній гідроксиду?
3. Які процеси відбуваються при електролізі купрум(II) сульфату з: а) інертними; б) мідними електродами?

4. У чому полягає процес рафінування міді? Що відбувається при цьому з домішками більш активних і менш активних металів, що містяться в чорновій міді?

5. Поясніть, чому AgCl , AgBr і AgI добре розчиняються в розчині KCN , а в розчині аміаку розчиняються тільки AgCl і AgBr .

6. У якої із сполук – KCl чи AgCl – хімічний зв'язок має більш ковалентний характер? Чим це можна пояснити?

7. Шматок срібла масою 0,3 г розчинили в нітратній кислоті і осадили з отриманого розчину срібло у вигляді аргентум хлориду масою 0,199 г. Скільки відсотків срібла містилося у первісному зразку?

8. Які з перерахованих сполук взаємодіють із розчином аміаку: AgCl , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, AgI ? Напишіть рівняння реакцій.

9. Напишіть рівняння реакцій взаємодії нітратної кислоти з CuO та Ag . Які властивості – кислотні чи окисні – виявляє при цьому нітратна кислота?

10. Закінчіть рівняння реакцій іонно-електронним методом



Розділ 14

ЕЛЕМЕНТИ ІІВ ГРУПИ

14.1 Загальна характеристика елементів ІІВ групи

ІІВ групу періодичної системи утворюють Цинк Zn, Кадмій Cd і Меркурій Hg. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів $(n-1)d^{10}ns^2$. Завдяки вищому заряду ядра атомів елементів ІІВ групи порівняно з попередніми в періодах атомами Cu, Ag, Au зв'язок *d*-електронів Zn, Cd, Hg з ядром міцніше, і ці елементи не виявляють ступені окиснення вище +2, що відповідає участі в утворенні зв'язків двох зовнішніх електронів.

Основні характеристики елементів ІІВ групи наведено у таблиці 14.1. Всі метали цієї групи діамагнітні, мають досить високі значення щільності та невисокі температури плавлення. Металеві властивості у елементів виражені слабо. Ряд сполук цих елементів забарвлений.

Zn і Cd виявляють один ступінь окиснення +2. Ці елементи та їх сполуки подібні. Цинк та Кадмій виявляють амфотерність. Відповідно до зростання радіуса іона Cd(OH)₂ сильніша основа, ніж Zn(OH)₂.

Меркурій відрізняється від Цинку та Кадмію зниженою хімічною активністю і за деякими властивостями він унікальний. Тільки для Меркурія відомі амідні сполуки, що містять зв'язок Hg–N, вони стійкі у водному середовищі (інші елементи утворюють подібні сполуки лише в неводних розчинах). Меркурій утворює два ряди сполук: сполуки Hg(II), що містять Hg⁺², та сполуки Hg(I), що мають катіон Hg₂⁺². Останні утворюються при дії металеві ртуті на сполуки Hg⁺². Меркурій – єдиний елемент, що утворює кластерний катіон (Hg–Hg)²⁺, стійкий у водному розчині.

Солі Цинка, Кадмія сильно гідролізовані у розчинах. В сполуках Меркурія велика частка ковалентного зв'язку. Так, галогеніди HgCl₂, Hg₂Cl₂ та інші легко сублімуються. HgCl₂, на відміну більшості інших солей металів, є слабким електролітом,

Таблиця 14.1

Основні характеристики елементів ІІВ групи

Характеристика	Елемент		
	Zn	Cd	Hg
Радіус атома, нм	0,127	0,154	0,157
Перший потенціал іонізації, еВ	9,39	8,99	10,33
Щільність, г/см ³	7,13	8,64	13,595
Температура плавлення, °С	419,44	320,9	-38,87
Твердість за Брінеллем, кг/мм ²	32,7	22	—
Розповсюдження в земній корі, %	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Природні сполуки	Сфалерит ZnS, смітсоніт ZnCO ₃ , каламін Zn ₄ [(OH) ₂ Si ₂ O ₇]·H ₂ O	Гринокіт CdS, отавіт CdCO ₃ , монтепоніт CdO	Рідкісний елемент: самородна ртуть, кіновар HgS, лівінгстоніт HgSb ₄ S ₈ , кордероїт Hg ₃ S ₂ Cl ₂

водні розчини цієї сполуки погано проводять струм, його гідроліз незначний. Слабкими електролітами є багато інших солей Hg^{2+} , а $\text{Hg}(\text{CN})_2$ – неелектроліт.

Для комплексів Zn, Cd, Hg найбільш характерне координаційне число 4 та тетраедричне розташування лігандів. Утворення комплексів для Zn, Cd, Hg менш характерно, ніж для Cu, Ag, Au.

Металева ртуть, а також сполуки Hg дуже отруйні, причому при дії малих концентрацій ртуть накопичується в організмі, і тяжкі наслідки можуть виявитися не відразу. Можливе отруєння парами ртуті. Сполуки Кадмію отруйні майже так само, як і сполуки Hg. Менш отруйні сполуки Zn.

У природі елементи цієї групи зустрічаються у формі сульфідів, оксидів, карбонатів (Zn, Cd), селенідів та телуридів (Hg). Меркурій є рідкісним елементом, проте його сполуки сконцентровані в деяких родовищах порівняно великих кількостях. Ртуть іноді трапляється у самородному стані.

14.2 Цинк, Кадмій, Меркурій

Цинк у вигляді сплаву з міддю був відомий раніше, ніж цинк у чистому вигляді. Походження назви «цинк» неясно – можливий зв'язок з німецьким словом «цинні» – «олово».

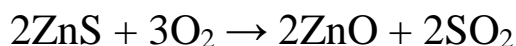
Метал кадмій був відкритий Штомейєром в 1817 р. Грецьке слово «кадмія» означало взагалі «руди», що надають міді, що виплавляється з них, золотисто-жовтий колір.

Ртуть відома людині вже принаймні 3500 років. Стародавні вчені надавали ртуті великого значення, вважаючи, що вона є основою металів і тому називали Меркурієм, на ім'я найближчої до сонця (золота) планети Меркурій. Латинська назва ртуті «гідраргірум» походить від грецького словосполучення «рідке срібло». Походження слова «ртуть» неясно.

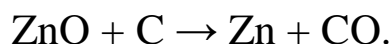
Для Цинку та Кадмію характерний ступінь окиснення +2 – ZnCl_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnS ; $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, CdS ; Меркурій у багатьох сполуках виявляє ступінь окиснення +1 – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hg_2Cl_2 і +2 – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , HgO , HgS .

14.2.1. Одержання, фізичні та хімічні властивості цинку, кадмію та ртуті

Одержання цинку. Для виділення цинку отриманий після збагачення концентрат ZnS випалюють

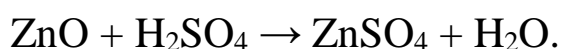


і ZnO, що утворився, відновлюють вугіллям



Цинк виділяється у вигляді пари, більша частина якої конденсується в каналі, що примикає до камери відновлення. Невелика частина пари проходить далі в розширену частину каналу, де при охолодженні пара перетворюється у дрібний порошок цинку – цинковий пил.

Бідні руди переробляють гідрометалургійним методом. Руду, що містить ZnS, обпалюють і потім обробляють розведеною сульфатною кислотою

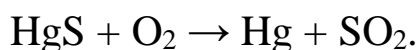


Отриманий розчин ZnSO₄ піддають електролізу. На катоді виділяється металевий цинк. Аноди виготовляють із свинцю, а катода – з алюмінію.

Одержання кадмію. Кадмій, супутній цинку, зазвичай вилучають з розчинів ZnSO₄, що утворюються при гідрометалургійному отриманні цинку. До розчину додають цинковий пил, цинк витісняє Cd і домішки Cu. Утворюється мідно-кадмієвий пек. Обробляючи його H₂SO₄, отримують розчин CdSO₄, з якого виділяють Cd електролізом (аналогічно отриманню Zn) або дією Zn.

Металевий кадмій очищають від домішки цинку переплавною під шаром розплавленого лугу, який утворює з цинком цинкат. Кадмій високої чистоти одержують вакуумною дистиляцією.

Одержання ртуті. Ртуть одержують випалом кіноварі до температури 700 °С



В даному випадку утворюється металева ртуть, а не HgO , так як ця сполука за нагрівання розкладається. Пари ртуті конденсуються в холодильнику, що є трубками з нержавіючої сталі. Отримана в такий спосіб ртуть містить безліч домішок: цинк, кадмій, залізо, алюміній, молібден, хром, срібло, золото тощо. Від більшості домішок ртуть очищають промиванням 20 % розчином HNO_3 . При цьому домішки металів (крім Ag і Au) переходять у розчин. Ртуть високої чистоти одержують вакуумною дистиляцією або електролізом.

Фізичні властивості. Цинк, кадмій і ртуть – сріблясто-білі з ледь помітним блакитним відтінком м'які метали.

Цинк пластичний і тягучий за $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, вище температури $200\text{ }^\circ\text{C}$ робиться крихким. У розплавленому стані не змішується з кадмієм, залізом, свинцем та іншими металами.

Кадмій – менш твердий метал, тягучий, добре піддається ковці.

Ртуть – найбільш легкоплавкий та летючий метал. Ртуть твердне за $-38,87\text{ }^\circ\text{C}$ у відносно м'яку масу (твердість 1,5 по Моосу). Вона має невелику електропровідність та відрізняється високою щільністю (табл. 14.1). Ртуть розчиняє багато металів, розчини, що утворюються, називають амальгамами. Часто при взаємодії металів з Hg виходять інтерметаліди, наприклад, Hg_3Au_2 , HgAu_3 . Натрій утворює з ртуттю сім сполук, калій – п'ять, у тому числі найбільш стійка KHg_2 .

Хімічні властивості металів.

Взаємодія з киснем. Цинк і кадмій стійкі на повітрі завдяки оксидній плівці, що їх покриває (плівка на поверхні Zn містить також основний карбонат). Ртуть за кімнатної температури не взаємодіє з киснем, при нагріванні до $300\text{ }^\circ\text{C}$ вона утворює оксид HgO , який за більш сильного нагрівання розкладається на Hg і O_2 .

Взаємодія із кислотами. Zn і Cd витісняють водень із хлоридної і розведеної сульфатної кислоти. Природа продуктів реакції при взаємодії цинку і кадмію з концентрованими H_2SO_4 і HNO_3 залежить від співвідношення реагентів, часу реакції, температури системи та інших факторів. Наприклад, цинк відновлює Сульфур(VI) концентрованої сульфатної кислоти до S

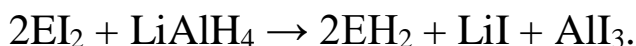
або H_2S . Можливо відновлення Нітрогену(V) нітратної кислоти до NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_4^+ .

Hg розчиняється тільки в кислотах-окисниках, причому якщо кислота береться в надлишку, утворюються солі Hg^{+2} , при нестачі – солі Hg_2^{+2}



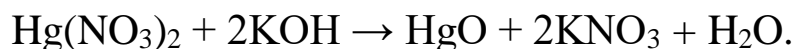
14.2.2. Хімічні властивості сполук Цинку, Кадмію і Меркурію

Гідриди елементів. З воднем Zn , Cd , Hg хімічно не взаємодіють. Гідриди EH_2 отримують за реакцією йодидів цих елементів з літій алюмогідридом у середовищі діетилового ефіру



ZnH_2 , CdH_2 , HgH_2 – тверді малостійкі речовини, температури їхнього розкладання рівні відповідно 90, –20, –125 °С.

Оксиди елементів ZnO (білий), CdO (чорний), HgO (червоний) утворюються при взаємодії металів з киснем за нагрівання (цинковий пил горить яскравим зеленувато-блакитним полум'ям), а також за прожарювання гідроксидів $\text{E}(\text{OH})_2$, карбонатів, нітратів та ряду інших солей оксигенвмісних кислот. При дії лугів на розчини солей Hg^{+2} виділяється високодисперсний жовтий осад HgO

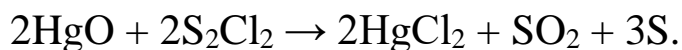


В аналогічних реакціях із солями Zn і Cd виходять білі $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Оксид HgO трохи розчинний у воді (0,05 % за 20 °С).

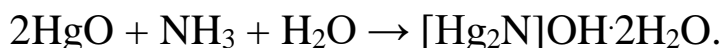
HgO – неамфотерний основний оксид, проте його основні властивості виражені слабо, тому багато солей Меркурію піддаються гідролізу, в результаті якого утворюються оксосолі



HgO – досить активна речовина. З водним розчином хлору він утворює оксохлорид Cl–Hg–O–Hg–Cl, з хлористою сіркою S₂Cl₂ дає сульфур(IV) оксид, сірку та меркурій(II) хлорид HgCl₂ (сулему)

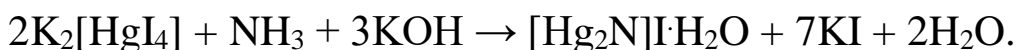


HgO реагує з амоніаком з утворенням жовтої малорозчинної сполуки, званої основою Міллона

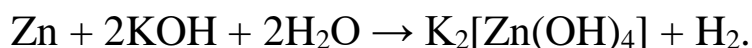


Ця сполука містить іон [Hg₂N]⁺, який можна розглядати як іон NH₄⁺, в якому чотири атоми Н замінені двома атомами Hg. Солі основи Міллона виходять також при дії NH₃ на розчини Hg(NO₃)₂, Hg(ClO₄)₂ та інших солей Hg⁺², що добре дисоціюють.

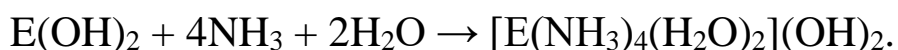
Утворення бурого осаду йодиду основи Міллона є дуже чутливою реакцією виявлення NH₃, для цього зазвичай використовують реактив Несслера – лужний розчин K₂[HgI₄]



Гідроксиди елементів. Zn(OH)₂ – типова амфотерна сполука; при взаємодії з лугами у розчинах утворює гідроксоцінкати, наприклад Na₂[Zn(OH)₄], Ba₂[Zn(OH)₆], при сплавленні з лугами – цинкати Me₂ZnO₂. Внаслідок того, що цинк стоїть у ряді напруг металів до водню та його гідроксид амфотерний, він витісняє водень з розчинів лугів



Амфотерні властивості кадмій гідроксиду Cd(OH)₂ виражені дуже слабо, він лише трохи розчиняється у сильно концентрованих розчинах лугів, утворюючи Na₂[Cd(OH)₄]. Гідроксиди Zn⁺² і Cd⁺² розчиняються в розчині NH₃ з утворенням амінокомплексів

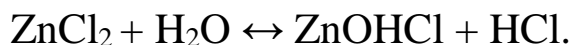


Меркурій(II) гідроксид Hg(OH)₂ нестійкий і розкладається на HgO та воду.

Солі елементів. Галогеніди елементів EHal₂ отримують прямим синтезом, а також за допомогою різних реакцій,

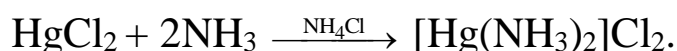
наприклад, при взаємодії ЕО з HNaI . Цинк галогеніди (крім ZnF_2) дуже добре розчиняються у воді (за $20\text{ }^\circ\text{C}$ в $100\text{ г H}_2\text{O}$ розчиняється 204 г ZnCl_2 і 478 г ZnBr_2).

Безводні цинк галогеніди кристалізуються з водних розчинів. Розплавлений ZnCl_2 легко розчиняє оксиди багатьох металів і тому застосовується як флюс при паянні металів. При гідролізі ZnCl_2 утворюється малорозчинний цинк гідроксохлорид



При дії розчину NH_3 на ZnHal_2 і CdHal_2 утворюються амінокомплекси $[\text{E}(\text{NH}_3)_4]\text{Hal}_2$.

Сулема HgCl_2 добре розчинна у воді; каломель Hg_2Cl_2 практично нерозчинна. Сулема і каломель легко сублимуються, на цьому ґрунтується їх очищення. Розчинення HgCl_2 у розчині амоніаку із значним вмістом NH_4Cl відрізняється від подібного розчинення солей Zn(II) та Cd(II) . В даному випадку утворюється сполука, звана «плавким білим преципітатом»



$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ плавиться з розкладанням за нагрівання.

За відсутності NH_4Cl утворюється амідна сполука («неплавкий білий преципітат»)



Яскраво-червоний осад малорозчинного HgI_2 утворюється при введенні калій йодиду в розчин солі Hg^{2+} , при дії надлишку KI утворюється розчинний комплекс $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ жовтого кольору. Аналогічні комплекси утворюють з Hg^{2+} іони CN^- та SCN^- . Меркурій галогеніди розчиняються в органічних розчинниках, навіть неполярних, наприклад, в бензолі.

Сполуки Меркурію(I). При дії на надлишок ртуті хлору можна отримати погано розчинний димеркурій хлорид Hg_2Cl_2 або Cl-Hg-Hg-Cl . Водний розчин амоніаку дає з Hg_2Cl_2 суміш ртуті (тонкий чорний осад) та білого меркурій(II) амідохлориду Cl-Hg-NH_2 .

Сульфідів елементів ES одержують прямим синтезом або дією H_2S на розчини солей. ZnS – білий, CdS залежно від умов

отримання має забарвлення від світло-жовтого до яскраво-оранжевого. При осадженні з розчинів утворюється чорна форма HgS, при високотемпературному синтезі – червона.

Цинк сульфід ZnS розчиняється в розведених кислотах з утворенням солі металу і H₂S. На CdS розведені кислоти не діють, він розчиняється лише у концентрованих розчинах кислот. На HgS мало діють і концентровані кислоти, які є окисниками. Ця сполука розчиняється за дією сильних окисників, наприклад, при кип'ятінні в царській горілці



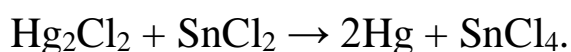
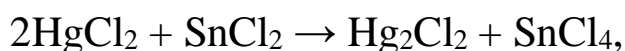
З сульфідами лужних металів HgS утворює жовті розчинні комплекси Me₂[HgS₂].

Реакція «фараонові змії» протікає при спалюванні меркурій(II) тіоціанату



CS₂, що утворюється, горить і теплота, що виділяється при цьому, викликає розкладання наступних порцій солі. Чорний HgS і жовтий карбон(IV) нітрид C₃N₄ виділяються у вигляді дуже об'ємистої пухкої маси.

Окисно-відновні властивості сполук Меркурію. Сполуки Меркурію легко відновлюються. При відновленні Hg²⁺ спочатку утворюється Hg₂²⁺, а потім Hg⁰



Сполуки Меркурію(I) виявляють схильність до диспропорціювання, наприклад



14.2.3. Використання цинку, кадмію, ртуті та сполук елементів ІІВ групи

Цинк входить до складу багатьох важливих сплавів, зокрема латуні. У великому масштабі проводять цинкування

заліза з його захисту від корозії. Цинк – звичайний матеріал для анодів хімічних джерел струму.

Цинк сульфід ZnS широко застосовують як люмінофор, також його використовують як пігмент в лаках і фарбах.

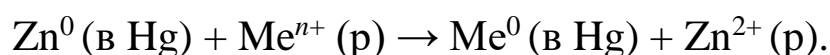
Кадмій входить до складу деяких сплавів, зокрема підшипникових. Невелика добавка Cd до міді сильно збільшує її міцність, а електропровідність при цьому змінюється мало. Кадмієві покриття металів застосовують для захисту від корозії. Кадмій застосовують у виробництві акумуляторів, для виготовлення стрижнів, що регулюють режим роботи атомних реакторів.

Кадмій сульфід CdS та кадмій селенід CdSe (яскраво-червоний) – пігменти в лаках та фарбах. Крім того, ці сполуки та кадмій телурид використовують у напівпровідникових приладах.

Ртуть використовують у виробництві лугів та хлору при електролізі розчину NaCl із ртутним катодом.

Широко застосовують методи амальгамної металургії, яка займається виділенням та очищенням металів, а також отриманням сплавів за допомогою амальгам. Цими методами у промислових масштабах отримують Cd, Tl, Ga, In, Pb, Zn, Sb, РЗЕ та інші метали.

Процес вилучення металів (Cd, In, Ag, Cu та ін.) цементациєю амальгамою цинку з розчинів, що утворюються при гідрометалургійній переробці руд та в інших процесах, може бути представлений схемою



При виділенні Ag і Cu замість амальгами Zn часто використовують амальгаму свинцю, яка зручна тим, що Pb не витісняє інші метали. Метал, що виділяється, відокремлюють від ртуті фільтруванням (якщо він малорозчинний у ртуті), відгоном Hg або електрохімічним методом (амальгама при цьому є анодом).

Для одержання особливо чистих металів, зокрема In, застосовують електролізери з кількома біполярними амальгамними електродами, розміщеними в окремих секціях. При переході з секції в секцію індій все більше очищається, в результаті одержують 99,99999% індій.

Амальгамними методами отримують сплави тугоплавких металів, які важко приготувати сплавленням компонентів. Для цього змішують амальгами відповідних металів і відганяють ртуть.

Амальгаму натрію часто застосовують як відновник у синтезах багатьох органічних та неорганічних речовин.

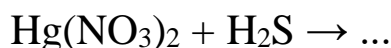
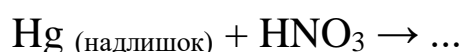
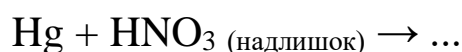
У наукових дослідженнях використовують метод полярографії, в якому використовується ртутний катод, що капає.

Іонізовану пару ртуті використовують у різних іонних приладах – люмінесцентних лампах денного світла, ртутних кварцових лампах та ін. Широко використовують ртутні термометри, барометри, вакуум-насоси. Ряд сполук Hg застосовують у напівпровідникових приладах.

Деякі сполуки Меркурію (зокрема, меркузал) застосовують у медицині.

Завдання для самоконтролю

1. Надайте характеристику методам отримання цинку, кадмію і ртуті.
2. Для якого елементу ІІВ групи характерна схильність до диспропорціювання його сполук? Наведіть приклади реакцій.
3. Чому деякі солі Меркурію є слабкими електролітами?
4. У чому причина низької хімічної активності Меркурію?
5. Наведіть рівняння реакцій, що свідчать про амфотерність цинк гідроксиду.
6. Напишіть рівняння реакцій взаємодії кадмій гідроксиду з розчинами: а) лугу; б) амоніаку.
7. Закінчіть рівняння реакцій



8. При прожарюванні 3,12 г цинк карбонату з цинк оксидом отримали 2,68 г цинк оксиду. Обчисліть процентний склад вихідної суміші.

9. Латунь масою 24,12 г обробили надлишком розведеної сульфатної кислоти. У цьому виділилося 3,36 л газу (н.у.). Чому дорівнює масова частка цинку у цьому сплаві?

10. Напішіть рівняння реакцій, що відповідають ланцюжку перетворень



11. Що є амальгами металів? Наведіть приклади практичного застосування амальгамних методів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Основи хімії: навчальний посібник / Е.Б. Хоботова, Л.М. Єгорова, Т.О. Ненастіна, В.В. Даценко. – Х.: ХНАДУ, 2014. – 248 с.
2. Загальна та неорганічна хімія: підруч. для студентів вищ. навч. закл. / В. І. Гомонай, С. С. Мільович. – Вінниця: Нова книга, 2016. – 442 с.
3. Загальна та неорганічна хімія: теоретичні та лабораторно-практичні аспекти: навчальний посібник / В. М. Гуляєв, В. О. Маховський, А. Л. Коваленко, А. С. Анацький. – Кам'янське : ДДТУ, 2019. – 315 с.
4. Слободяник М.С., Улько Н.В., Бойко К.М., Самойленко В.М. Загальна та неорганічна хімія – К.: Либідь, 2004. – 334 с.
5. Ісаєва Л.Є., Лев І.Ю. Хімія неметалів: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2012. – 79 с.
6. Загальна та неорганічна хімія : підруч. для студентів вищ. навч. закл. / Є.Я. Левітін, А.М. Бризицька, Р.Г. Ключєва ; за заг. ред. Є.Я. Левітіна. — 3-тє вид. — Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2017. — 512 с.
7. Загальна та неорганічна хімія. Лабораторний практикум/ Укл.: О.І. Сиза, О.М. Савченко – Чернігів: ЧДТУ, 2012. – 104 с.
8. Ковальчук І., Гиріна Н., Гончарук С. Неорганічна хімія: навчально-методичний посібник. – К.: Медицина, 2017. – 80 с.
9. Основні класи неорганічних сполук: навч. посіб. 2-ге перевидання/ Віра Пономарьова. – Київ, Ліра-К, 2022, 96с.
10. Хімія Функціональних матеріалів: навч. посіб. / К.В. Терещіленко, І.О. Гуральський. – Київ : Ліра-К, 2021. – 110 с.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
Розділ 1. ГІДРОГЕН.....	4
1.1 Загальні відомості про Гідроген.....	4
1.2 Водень.....	4
1.3 Вода.....	10
Завдання для самоконтролю.....	13
Розділ 2. ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ.....	14
2.1 Фізико-хімічні властивості металів.....	14
2.2 Одержання металів із руди.....	30
Завдання для самоконтролю.....	32
Розділ 3. ЕЛЕМЕНТИ ІА ГРУПИ.....	34
3.1 Загальна характеристика елементів ІА групи.....	34
3.2 Хімічні властивості простих речовин.....	34
3.3 Хімічні властивості сполук лужних металів.....	36
3.4 Використання лужних металів та їх сполук.....	38
Завдання для самоконтролю.....	38
Розділ 4. ЕЛЕМЕНТИ ІІА ГРУПИ.....	40
4.1 Загальна характеристика елементів ІІА групи.....	40
4.2 Добування металів ІІА групи.....	42
4.3 Фізичні та хімічні властивості простих речовин.....	43
4.4 Берилій та його сполуки.....	44
4.5 Магній та його сполуки.....	45
4.6 Лужноземельні метали та їх сполуки.....	47
4.7 Використання елементів ІІА групи та їх сполук.....	51
Завдання для самоконтролю.....	53
Розділ 5. ЕЛЕМЕНТИ ІІІА ГРУПИ.....	55
5.1 Загальна характеристика <i>p</i> -елементів.....	55
5.2 Загальна характеристика елементів ІІІА групи.....	55
5.3 Бор та його сполуки.....	57
5.4 Алюміній та його сполуки.....	64
5.5 Елементи підгрупи Галію та їх сполуки.....	71
Завдання для самоконтролю.....	75
Розділ 6. ЕЛЕМЕНТИ ІVА ГРУПИ.....	77
6.1 Загальна характеристика елементів ІVА групи.....	77
6.2 Карбон.....	79
6.3 Силіцій.....	94

6.4	Германій, Станум, Плюмбум.....	106
	Завдання для самоконтролю.....	116
Розділ 7. ЕЛЕМЕНТИ VA ГРУПИ.....		119
7.1	Загальна характеристика елементів VA групи.....	119
7.2	Нітроген.....	121
7.3	Фосфор.....	142
7.4	Арсен, Стий, Бісмут.....	155
	Завдання для самоконтролю.....	164
Розділ 8. ЕЛЕМЕНТИ VIA ГРУПИ.....		166
8.1	Загальна характеристика елементів VIA групи.....	166
8.2	Оксиген.....	168
8.3	Сульфур.....	176
8.4	Селен, Телур, Полоній.....	190
	Завдання для самоконтролю.....	194
Розділ 9. ЕЛЕМЕНТИ VIIA ГРУПИ.....		196
9.1	Загальна характеристика елементів VIIA групи.....	196
9.2	Флуор.....	198
9.3	Хлор, Бром, Йод, Астат.....	202
	Завдання для самоконтролю.....	216
Розділ 10. ЕЛЕМЕНТИ VIB ГРУПИ.....		218
10.1	Загальна характеристика елементів VIB групи.....	218
10.2	Хром, Молібден, Вольфрам.....	220
	Завдання для самоконтролю.....	243
Розділ 11. ЕЛЕМЕНТИ VIIB ГРУПИ.....		232
11.1	Загальна характеристика елементів VIIB групи.....	232
11.2	Манган, Технецій, Рений.....	234
	Завдання для самоконтролю.....	243
Розділ 12. ЕЛЕМЕНТИ VIIIB ГРУПИ.....		245
12.1	Загальна характеристика елементів VIIIB групи.....	245
12.2	Одержання, фізичні та хімічні властивості заліза, кобальту і нікелю.....	249
12.3	Хімічні властивості сполук Феруму, Кобальту, Ніколу.....	254
12.4	Одержання, фізичні та хімічні властивості платинових металів.....	265
12.5	Хімічні властивості сполук платинових металів.....	268
	Завдання для самоконтролю.....	271
Розділ 13. ЕЛЕМЕНТИ IB ГРУПИ.....		272
13.1	Загальна характеристика елементів IB групи.....	272

13.2	Купрум, Аргентум, Аурум.....	274
	Завдання для самоконтролю.....	283
Розділ 14. ЕЛЕМЕНТИ ІІВ ГРУПИ.....		285
14.1	Загальна характеристика елементів ІІВ групи.....	285
14.2	Цинк, Кадмій, Меркурій.....	287
	Завдання для самоконтролю.....	295
	ЛІТЕРАТУРА.....	297