

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології

**ЛЕКЦІЇ З НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
(ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ)**

для студентів вищих навчальних закладів,
що навчаються за спеціальністю «Хімія» та сумісними спеціальностями
(1 курс, 2 семестр)

Одеса
2016

А в т о р :

Т. В. Кокшарова – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Р е ц е н з е н т и :

В. О. Гельмбольдт – доктор хімічних наук, зав. кафедри фармацевтичної хімії Одеського національного медичного університету;

О.Н. Софронков – доктор технічних наук, зав. кафедри хімії навколишнього середовища Одеського державного екологічного університету;

А.Ф. Тимчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова.

Лекції призначені для студентів І курсу хімічного факультету за напрямом підготовки 6.040101 Хімія, освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавр.

Друкується за рішенням Вченої ради хімічного факультету Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Протокол № 6 від 25 березня 2016 р.

Зміст

Лекція	Тема	Стор.
Лекція 1	Елементи VIIA групи	4
Лекція 2	Кисневі сполуки галогенів	14
Лекція 3	Водень, кисень, пероксид водню	25
Лекція 4	Халькогени	49
Лекція 5	Кисневі сполуки халькогенів	59
Лекція 6	Азот	72
Лекція 7	Кисневі сполуки азоту	82
Лекція 8	Фосфор	93
Лекція 9	Підгрупа арсену	106
Лекція 10	Вуглець	117
Лекція 11	Кисневі сполуки вуглецю	125
Лекція 12	Силіцій	136
Лекція 13	Підгрупа германію	148
Лекція 14	Елементи IIIA групи	160
Лекція 15	Інертні (благородні) гази	183
Лекція 16	Лужні метали	190
Лекція 17	Берилій, магній	200
Лекція 18	Лужноземельні метали	208
Лекція 19	Хром, молібден, вольфрам	216
Лекція 20	Сполуки молібдену та вольфраму	224
Лекція 21	Підгрупа мангану	231
Лекція 22	Підгрупа міді	241
Лекція 23	Сполуки міді (I, II). Сполуки срібла та золота	247
Лекція 24	Підгрупа цинку	256
Лекція 25	Сімейство заліза	265
Лекція 26	Сполуки заліза (III, VI), сполуки кобальту та нікелю	274
Лекція 27	Платинові метали	287
Список літератури		297

Даний посібник є головним компонентом учбового комплексу з курсу хімії елементів для студентів 1 курсу хімічного факультету. До комплексу також входять:

- 1) Кокшарова Т.В. Фізико-хімічні константи елементів. Довідкові матеріали до вивчення хімії елементів. Для студентів I курсу хімічного факультету. - Одеса. «Астропринт», 2002. - 40 с.
- 2) Ракитська Т.Л., Кокшарова Т.В., Сохраненко Г.П., Курандо С.В., Труба А.С., Мішаріна Н.О. Неорганічна хімія. Лабораторний практикум з хімії елементів. Навчально-методичний посібник для студентів I курсу хімічного факультету. - Одеса, Астропринт, 2008. - 136 с.

У даному посібнику відсутні довідкові дані, наведені у виданні [1], тому вивчення кожної лекції **обов'язково** починати з ознайомлення з відповідним розділом вказаного видання.

Лекція 1 Елементи VIIA групи Галогени

Галогенами називаються елементи, що входять до головної підгрупи VII групи : фтор, хлор, бром, йод, аstat. Галоген по-грецьки означає «той, що народжує сіль». Ці елементи при взаємодії з металами здатні утворювати типові солі (KF, NaCl та ін.).

Поширення галогенів. Галогени як сильні окисники перебувають у природі у відновленому стані у вигляді галогенідів, головним чином у вигляді солей галогеноводневих кислот. Ці солі перебувають у вигляді покладів, походження яких пов'язане з висиханням давніх соляних озер, або в розчиненому виді у воді морів, озер, у бурових водах нафтоносних джерел.

Фтор трапляється у вигляді нерозчинних фторидів електропозитивних металів:

CaF_2 - флюорит, плавиковий шпат,

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ - фторапатит,

Na_3AlF_6 - кріоліт.

Основна маса фтору розпилена по різних гірських породах. З гірських порід і мінералів фтор потрапляє до ґрунту, звідки він переходить у рослини та організми тварин, що містять невеликі його кількості. Фтористі сполуки містяться в організмі людини (в основному, у зубах, костях). Емаль зубів містить 0,01 % фтору у вигляді сполуки, за хімічним характером близької до апатиту.

Хлор входить до складу багатьох мінералів:

NaCl - галіт, кам'яна сіль,

KCl - сильвін,

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - карналіт,

$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ - сильвініт,

$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - каїніт,

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ - хлорапатит,

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - бішофіт,

AgCl - рогове срібло.

У величезній кількості хлориди натрію, магнію та інших металів містяться у воді океанів, морів і соляних озер. Вміст хлору в океанській воді становить 1,93 %. Хлориди входять складовою частиною до усіх живих організмів. Людський організм містить 0,25 % хлору по масі.

Бром та йод - розсіяні елементи, утворення вторинних скупчень для них нехарактерне. Їхні власні мінерали практичного значення не мають. Вони трапляються у вигляді ізоморфної домішки в хлоридах лужних і лужноземельних елементів. Так, у сильвіні та карналіті міститься до 3 % (мас.) бром у вигляді твердого розчину заміщення. Головне сховище бром у - морська вода, де відношення $\text{Br}^- : \text{Cl}^-$ дорівнює 1:300. Щорічно з морською водою до атмосфери переходить близько 4 млн. т бром у. У середньому в морській воді 0,006 % бром у, у деяких соляних озерах 0,01 – 0,5 % бром у, у бурових водах нафтоносних районів 0,01 – 0,1 % бром у. Один з нечисленних власних мінералів бром у -

AgBr - бромаргірит.

Йод у природі трапляється у вигляді йодидів, а також у вигляді йодатів натрію та калію. Самостійний мінерал, утворений йодом,

$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ - лаутарит,

не утворює родовищ, придатних для промислової розробки. Чилійська селітра NaNO_3 містить 0,1 % йоду у вигляді йодату натрію NaIO_3 , а також домішки йодату калію KIO_3 і перйодату калію KIO_4 . Йод міститься у ґрунті, у природних водах, у рослинних і тваринних організмах. З морською водою, що містить близько 2,5 мг/л йоду, йодид-іони надходять до атмосфери, де окиснюються до вільного йоду. Деякі морські організми концентрують йод, наприклад, у формі органічних сполук він утримується в морських водоростях і губках. Зокрема, ламінарія («морська капуста») у вигляді золи містить 0,4 % йоду, і цю золу іноді використовують для добування йоду. Бурові води нафтоносних районів містять у середньому 0,003 % йоду. Дуже невеликі кількості йоду містять деякі мінеральні води.

Астат у незначних кількостях зустрічається серед продуктів природного радіоактивного розпаду урану та торію.

Будова молекул галогенів. У вільному стані галогени складаються з двоатомних молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Так, будова молекули фтору відповідає такій електронній конфігурації:

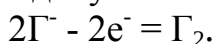
$$(\sigma_z^{\text{зв}})^2 (\sigma_s^{\text{розп}})^2 (\sigma_z^{\text{зв}})^2 (\pi_{x,y}^{\text{зв}})^4 (\pi_{x,y}^{\text{розп}})^4.$$

Порядок зв'язку в молекулі $\text{F}_2 = (8-6)/2 = 1$.



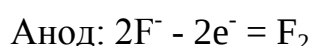
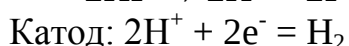
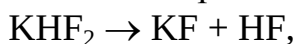
Хімічна активність галогенів у підгрупі зверху вниз зменшується. Фтор виключно хімічно активний, що зумовлено 1) великою міцністю зв'язків, що утворюються їм з атомами інших елементів; так, енергія зв'язку $E_{\text{H-F}} = 566$, $E_{\text{Si-F}} = 582$ кДж/моль, 2) низькою енергією зв'язку в молекулі F_2 . Велика енергія зв'язків $\text{F} - \text{F}$ - наслідок високої електронегативності і малого розміру атома фтору. А низьке значення енергії зв'язку $\text{F} - \text{F}$ пояснюється а) сильним відштовхуванням незв'язуючих електронних пар, що знаходяться на π -орбіталях, що обумовлено малою довжиною зв'язку $\text{F} - \text{F}$, тоді як в інших галогенах велика довжина зв'язку і більше стикування електронів внутрішніх шарів зменшують це відштовхування; б) тим, що у фтору відсутні вільні орбіталі, а в інших галогенах має місце додаткове π -зв'язування за рахунок р-електронів і d- орбіталей валентного рівня. Перенесення електронної густини на d-орбіталі атома-партнера відбувається лише частково і тому порядок зв'язку менше 1.5. в) ефектом зворотного екранування в атомах фтору. Зменшення енергії зв'язку у ряді $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ пояснюється таким: а) із збільшенням розмірів атомів міра перекривання електронних хмар зменшується, а область перекривання розташовується все далі від ядер атомів, що зменшує тяжіння ядер до області перекривання, б) із зростанням числа проміжних електронних шарів, що екранують ядро, тяжіння ядер до області перекривання також ослабляється.

Способи добування галогенів. Як відзначалося раніше, галогени за рідкісним винятком перебувають у природі у вигляді галогенідів. Тому основний принцип їхнього добування - окиснення галогенід-іонів:



Окиснення здійснюється або при електролізі солей (анодне окиснення), або дією якого-небудь хімічного окисника.

Оскільки електронегативність фтору більша, ніж у будь-якого іншого елемента, його не можна добути, діючи на фторид яким-небудь іншим елементом. Його можна добути електролізом фторидів. Саме електролізом розчину KF у рідкому HF в 1886 р. фтор був добутий уперше французьким хіміком Анрі Муассаном (1852-1907). Цей метод застосовується тепер для промислового добування фтору. Використовують розплав $KF \cdot HF$ при $250^{\circ}C$ або $KF \cdot 2HF$ при $100^{\circ}C$. Електроліз іде за схемою:



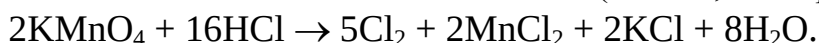
Процес проводять у мідних або сталевих електролізерах, катоди - мідні або сталеві, аноди - вугільні.

Ще один спосіб добування фтору - нагрівання деяких фторидів, у яких ступінь окиснення металу в катіоні є нестійкою для даного елемента, наприклад:



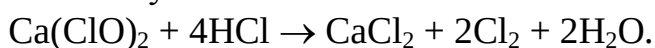
На відміну від фтору, хлор може бути окиснений не тільки на аноді при електролізі, але також і киснем або високовалентним іоном металу. На цьому засновані способи добування хлору.

Лабораторні способи. Невеликі кількості хлору зручно добувати за реакцією концентрованої HCl з оксидом мангану(IV) або з перманганатом калію:



Друга реакція перебігає значно енергійніше від першої.

Застосовують також окиснення HCl гіпохлоритом кальцію:

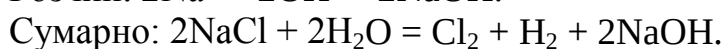
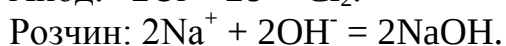
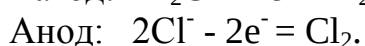
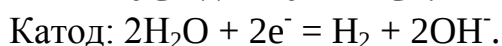


Аналогічно можна добути хлор з конц. HCl, діючи на неї такими окисниками, як PbO_2 та $KClO_3$.

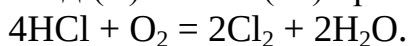
Особливо чистий хлор добувають нагріванням хлориду золота:



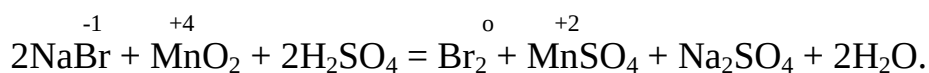
Промислові способи. У промисловості хлор добувають електролізом водного розчину хлориду натрію і як побічний продукт при добуванні натрію електролізом розплаву NaCl. При електролізі конц. водних розчинів NaCl реакції перебігають за схемою:



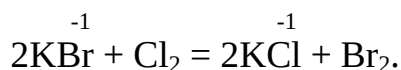
Процес Дикона - окиснення хлороводню повітрям у присутності каталізаторів - хлоридів міді(II) і заліза(III) при нагріванні:



Бром у лабораторних умовах добувають з бромідів дією діоксиду мангану та сірчаної кислоти:

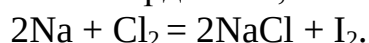


У промисловості бром добувають з вод соляних озер, морів, підземних розсолів, бурових вод окисненням бромідів хлором з подальшим відгоном бромоводороду з водяною парою та повітрям:



Йод у лабораторних умовах добувають нагріванням суміші йодиду калію, діоксиду мангану та конц. сірчаної кислоти (аналогічно добуванню Br_2).

У промисловості йод витягають з води соляних озер і морів, бурових вод нафтоносних свердловин, а також із золи морських рослин обробкою хлором:



Ще один спосіб - обробка йодату, що міститься в чилійській селітрі, гідросульфідом натрію:



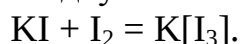
Фізичні властивості. Всі галогени у стані простих речовин забарвлені: фтор - світло-жовтий газ, хлор - зеленкувато-жовтий газ (chloros - грець. - зелений), бром - темно-червона рідина, йод - чорно-фіолетова блискуча тверда речовина (iodes - грець. - фіолетовий). Забарвлення галогенів виникає завдяки поглинанню видимого світла. Хлор поглинає короткохвильову частину видимої частини спектру, тому у прохідному світлі має зеленкувато-жовте забарвлення, йод поглинає жовто-зелене світло (має смугу поглинання при 570 нм) і його забарвлення - фіолетове. Положення смуг поглинання залежить від різниці енергій стаціонарного та збуджених електронних станів в молекулі. При підвищенні числа електронів відповідні електронні переходи потребують меншої витрати енергії. тому для збудження молекули Cl_2 необхідно більш жорстке, фіолетове випромінювання, а для I_2 достатньо енергії випромінювання з більшою довжиною хвилі. Рідкий хлор має жовте забарвлення, пара бромоводороду має червоне забарвлення, пара йоду - фіолетове.

Молекула F_2 має відносно невелику масу і достатньо рухлива, тому фтор за звичайних умов - газ. У ряді $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I} - \text{At}$ із зростанням радіуса атома збільшується здатність молекул до поляризації, внаслідок чого посилюється міжмолекулярна дисперсійна взаємодія (сили Ван-дер-Ваальса) та зменшується леткість галогенів, тобто температури плавлення та кипіння зростають. З іншого боку, сили Ван-дер-Ваальса досить слабкі, що спричинює леткість рідкого бромоводороду та кристалічного йоду. Йод при атмосферному тиску сублімує без плавлення, утворюючи фіолетову пару, що складається з молекул I_2 . Сублімацією технічного йоду користуються для його очистки. Тиск пари йоду навіть при кімнатній температурі високий, про що свідчить утворення його кристалів на стінках у верхній частині посудин, в яких його зберігають. Із відкритої посудини внаслідок сублімації кристали йоду можуть повністю зникнути.

Всі галогени мають дуже різкий запах (bromos - грець. - сморідний).

Йод характеризується ромбічною молекулярною решіткою, твердий бром - червоно-коричневі голчасті кристали.

Ковалентний неполярний тип зв'язку у молекулах галогенів спричинює їхню погану розчинність у воді, оскільки неполярні молекули слабо здатні взаємодіяти з полярними молекулами води. Розчин фтору у воді добути неможливо, оскільки від з водою взаємодіє. При 20°C один об'єм води розчиняє 2.3 об'єми хлору. Розчинність бром у воді становить близько 35.3 г/л, а йоду - 0.33 г/л. При охолодженні з водних розчинів виділяються кристалогідрати клатратного типу складу $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{E}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{E} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Йод добре розчиняється у розчинах йодидів металів, наприклад йодиду калію, причому розчини мають буре забарвлення. Збільшення розчинності у цьому випадку пояснюється утворенням комплексу :



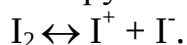
Комплексні іони I_3^- поведуть себе як суміш іонів I^- та молекул I_2 . Атоми йоду в іоні I_3^- розташовані лінійно.

Неполярні молекули галогенів краще розчиняються у неполярних органічних розчинниках («подібне розчиняється у подібному»), причому розчини не проводять електричний струм і молекули у них не асоційовані. Розчини у неполярних розчинниках забарвлені так само, як галогени у вільному стані. При наявності у молекул розчинника донорних властивостей (основа) забарвлення розчинів змінюється. Так, йод розчиняється у бензині, хлороформі, CCl_4 , CS_2 , утворюючи фіолетові розчини. У ненасичених вуглеводнях, спиртах, ацетоні та інших кетонах, рідкому SO_2 та кислотах йод розчиняється з утворенням коричневих розчинів. Зміна кольору вказує на те, що молекули йоду у таких розчинах зазнають хімічних змін, утворюючи сполуки з розчинниками. Розчинність галогенів у багато разів вища у неполярних розчинниках, ніж у воді. Так, константа розподілу бром та йоду між CCl_4 та водою характеризується співвідношеннями

$$\frac{[\text{Br}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{Br}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = 82.9; \quad \frac{[\text{I}_2]_{\text{CCl}_4}}{[\text{I}_2]_{\text{H}_2\text{O}}} = 27.$$

Цим користуються для витягання Br_2 та I_2 з різних сумішей.

Розчини йоду у деяких органічних розчинниках, наприклад у бензофеноні, проводять струм. Тому можна дійти висновку, що йод здатний дисоціювати на іони:



Відомі солі іона I^+ , наприклад IClO_4 .

З крохмалем йод дає сполуку включення яскраво-синього кольору; його утворення є аналітичною реакцією на I_2 .

Газоподібний фтор розчинний у рідкому HF , рідкий фтор необмежено розчинний у рідкому кисні.

Йод має слабкий металевий блиск. Кристали бром також мають слабкий металевий блиск. Це вказує на порівняно слабкий зв'язок зовнішніх електронів йоду. При високих тисках порядку сот тисяч Паскалів зовнішні електрони йоду узагальнюються і він набуває властивостей металу.

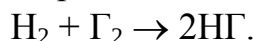
Всі галогени дуже токсичні. Вдихання їх навіть у невеликих дозах спричинює подразнення дихальних шляхів та слизових оболонок очей, горла та носа, а у великих кількостях – ядуху. Бром при потраплянні на шкіру спричинює болючі рани. Фтор при потраплянні до організму людини спричинює набряк легенів, руйнування

зубів, нігтів. Ламкість кровеносних судин, підвищує крихкість костей. Смертельна доза йоду для людини 2-3 г, проте у формі йодид-іонів цей елемент нешкідливий і у великих кількостях. Опіки рідкими галогенами довго не загоюються.

Хімічні властивості галогенів

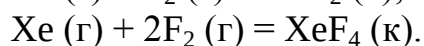
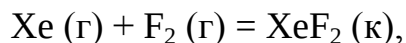
Галогени – найактивніші неметали, вони мають високу хімічну активність, яка у підгрупі зверху вниз зменшується. Характерна хімічна властивість галогенів - різко виражена здатність приєднувати електрони, тобто галогени - дуже енергійні окисники.

Реакційна здатність галогенів по відношенню до металів і неметалів знижується від фтору до йоду. Це виявляється, зокрема, при їх взаємодії з воднем. Всі галогени безпосередньо взаємодіють з воднем, утворюючи галогеноводні:



Фтор окиснює водень з вибухом навіть при низьких температурах і в темноті ($G = \Delta - 272.8$ кДж/моль); хлор реагує з воднем також з вибухом, але для розвитку реакції необхідна її ініціація (нагрівання або освітлення), що пов'язане з її ланцюговим механізмом ($G = -94.79$ кДж/моль); реакція з бромом перебігає лише при достатньому нагріванні ($G = -53.2$ кДж/моль), а з йодом йде лише при нагріванні і не доходить до кінця - в системі встановлюється рівновага ($G = \Delta + 1.78$ кДж/моль).

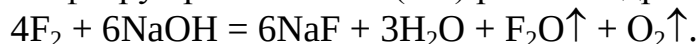
Галогени реагують із більшістю простих речовин з утворенням галогенідів (за винятком O_2 , N_2 та благородних газів). Фтор окиснює навіть важкі благородні гази криптон і ксенон, при цьому утворюються фториди EF_n ($\text{E} = \text{Kr}, \text{Xe}; n = 2, 4, 6$), наприклад:



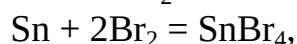
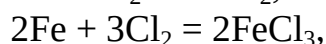
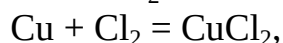
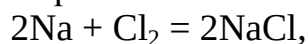
Хлор також окиснює ксенон за жорстких умов і утворює XeCl_2 та XeCl_4 .

При реакціях галогенів між собою утворюються XF_n ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, n = 1, 3, 5; n = 7$ для $\text{X} = \text{I}$); BrCl , ICl , IBr та I_2Cl_6 .

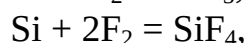
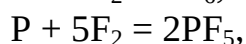
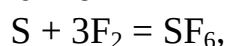
При дії тихого електричного розряду на суміш фтору з киснем утворюється нестійка сполука - діоксидфторид F_2O_2 , що існує лише при температурі нижче 80°C і є сильним окисником. Відомий також фторид кисню F_2O , що утворюється пропусканням фтору крізь слабкий (2%) розчин гідроксиду натрію:

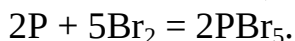
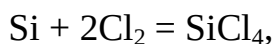


Переважає більшість металів безпосередньо взаємодіє з галогенами:



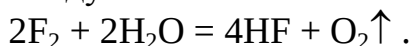
Багато неметалів займаються в атмосфері фтору, а також безпосередньо взаємодіють з іншими галогенами:





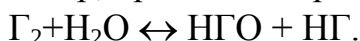
Оскільки зовнішні електронні оболонки атомів хлору, брому та йоду мають вільні d-орбіталі, то для них можливий перехід атомів у збуджені стани, що відповідають позитивним ступеням окиснення, що відрізняє їх від фтору. Для фтору в сполуках можливий єдиний ступінь окиснення -1, а для решти галогенів він лише найбільш стійкий, але можливі й позитивні ступені окиснення.

Відношення галогенів до води залежить від їх активності. Фтор енергійно розкладає воду:



Окрім O_2 утворюються озон O_3 , фторид кисню F_2O та H_2O_2 .

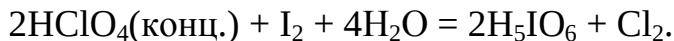
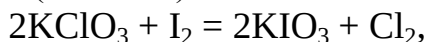
Хлор, бром та йод реагують з водою за схемою:



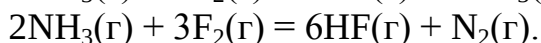
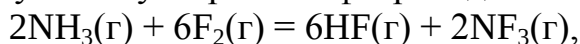
При переході від хлору до брому і потім йоду рівновага все більш зміщується вліво. Дана реакція є реакцією диспропорціонування. Зменшення схильності брому та йоду до подібних реакцій пояснюється ослабленням окиснювальної активності у ряді галогенів. У цьому ж напрямі зростає відновна активність іонів I^- : F^- - Cl^- - Br^- - I^- - At^- . Тому активніший галоген здатний витіснити (окиснювати) галогенід-іон (I^-) менш активного з його сполук з воднем або металом:



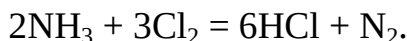
Навпаки, менш активний галоген здатний витіснити (відновлювати) активніший галоген (окисник) з його кисневмісних сполук:



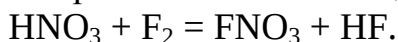
Реакції з фтором водневовмісних речовин (AlH_3 , NH_3 , SiH_4 , B_2H_6 та ін.) супроводжуються утворенням фтороводню HF :



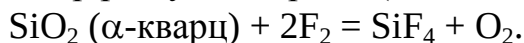
Реакція аналогічна останній можлива і для хлору:



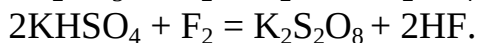
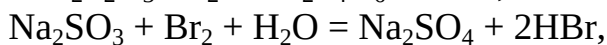
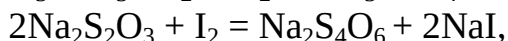
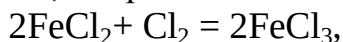
Фтор може замінити водень в азотній кислоті:



Фтор реагує з кварцем (або склом), каталізатором реакції є вода:



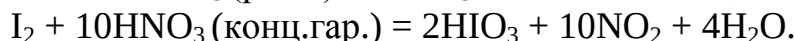
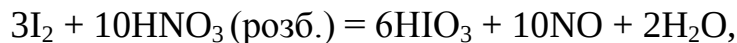
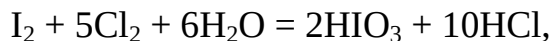
Окисні властивості галогенів виявляються і при взаємодії їх із складними речовинами, наприклад:



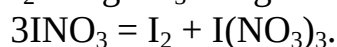
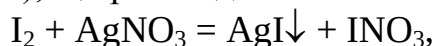
Хлор реагує також з оксидами деяких металів: магнію, алюмінію, заліза, вольфраму та ін. – з утворенням хлоридів (MgCl_2 , FeCl_3) або оксохлоридів (WO_2Cl_2):



Хлор, бром та йод можуть виявляти позитивні ступені окиснення, тобто вони можуть бути і відновниками. Хлор відновні властивості виявляє лише при взаємодії із фтором, а бром може виступати як відновник по відношенню до хлору. Здатність окиснюватися (тобто відновна активність) помітно підвищується у ряді: Cl_2 - Br_2 - I_2 - At_2 .



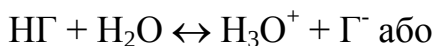
Бром та йод можуть в невеликому ступеню виявляти властивості, характерні для металів. Наприклад, у середовищі безводного етанолу можна добути нітрат йоду(III), що розкладається нижче 0°C :



Галогеноводні

	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H_f^\circ,_{298}, \text{кДж/моль}$	-270.7	-92.3	-36.3	+26.6
$\Delta G_f^\circ,_{298}, \text{кДж/моль}$	-272.8	-94.79	-53.2	+1.78
Міжядерна відстань, пм	92.6	12.84	14.23	16.15
Довжина диполя молекули, пм	0.36	0.23	0.17	0.09
Полярність зв'язку Н - Г	0.41	0.18	0.12	0.06
Дипольний момент газоподібної молекули, 10^{30} Кл·м	6.34	3.5	2.71	1.25
Енергія зв'язку Н - Х, кДж/моль	563.5	432.1	366.3	298.9
$K_p^{298} 2\text{HX} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{X}_2$	10^{-93}	10^{-31}	10^{-18}	3
Ступінь термічної дисоціації при 300°C	-	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0.19
при 1000°C	-	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.005	0.33
Густина газу, г/л	-	1.639	3.645	5.789
Густина рідини, г/см ³	0.99	1.19	1.78	2.85
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	-83.36	-114.2	-86.9	-50.8
Температура кипіння, $^\circ\text{C}$	+19.52	-85.08	-66.8	-35.4
Розчинність, г/100 г H_2O	∞ при 0°C	82.3 при 0°C	221 при 0°C	224 при 0°C
Ступень дисоціації в 0.1 н. розчині, %	9.6	92.6	93.5	95.0
K_a	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^{11}$

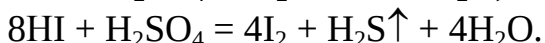
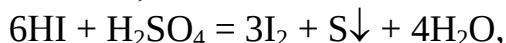
За звичайних умов галогеноводні - безбарвні гази з різким запахом. Галогеноводні добре розчиняються у воді, утворюючи кислоти $\text{H}\Gamma$, дисоціюючи у водних розчинах:



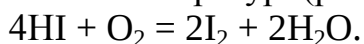
Сила кислот збільшується у ряді $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. У ряді $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \Gamma^-$ зростає їхня відновна активність. Фторид-іон не має відновних властивостей. HI - вже сильний відновник. Так, із конц. сірчаною кислотою HF та HCl не вступають до взаємодії, HBr відновлює H_2SO_4 при нагріванні до SO_2 :



а HI - до SO_2 , S і навіть H_2S :

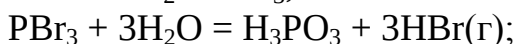
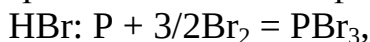


У водних розчинах йодид-іон може повільно окиснюватися киснем повітря вже при звичайній температурі (реакція сильно прискорюється під дією світла):

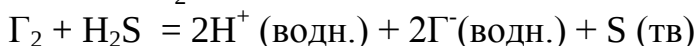


HBr взаємодіє з киснем набагато повільніше, а HCl у розчині ним зовсім не окиснюється.

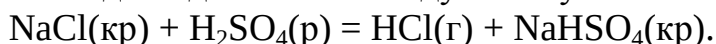
Оскільки HBr та HI відновлюють сірчану кислоту, їх не добувають дією H_2SO_4 на їхні солі. Бромоводень та йодоводень зазвичай добувають гідролітичним розкладом бромідів та йодидів фосфору.



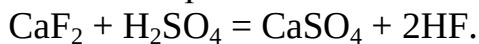
При необхідності добути водний розчин HBr або HI відповідний галоген та сірководень змішують у присутності води і потім фільтрують сірку, що випала в осад:



Фтороводень і хлороводень можуть бути добуті синтезом з елементів або шляхом обробки відповідного галогеніду металу нелеткою сильною кислотою, наприклад:



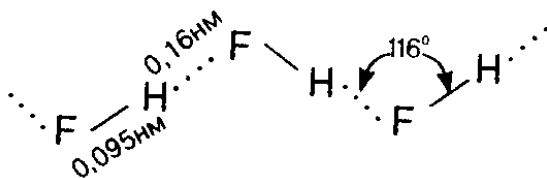
Фтороводень та плавикова кислота. У промисловості фтороводень зазвичай добувають дією сірчаної кислоти на флюорит:



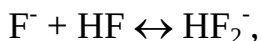
У лабораторних умовах безводний HF добувають нагріванням висушеного KNF_2 :



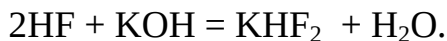
Фтороводень - ковалентна полярна сполука ($\delta_{\text{H}} = 0.4+$, $\delta_{\text{F}} = 0.4-$), що характеризується високим значенням дипольного моменту, що перевершує дипольні моменти води, сірчистого газу і аміаку. Молекула HF має велику схильність до асоціації в зигзагоподібні ланцюги за рахунок водневих зв'язків:



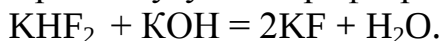
Як у рідкому, так і в газоподібному стані фтороводень асоційований у $(\text{HF})_n$, де n змінюється від 1 до 4 в парах, а у рідкому фтороводні $n > 4$. Водний розчин фтороводню носить назву плавикової, або фтороводневої кислоти. Плавикова кислота – кислота середньої сили. У водному розчині існує рівновага:



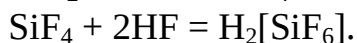
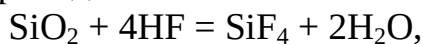
При нейтралізації розчинів плавикової кислоти утворюються не фториди, а гідрофториди:



При дії луку на гідрофториди утворюються фториди:

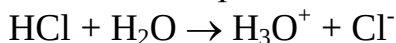


Фтороводень та плавикова кислота руйнують кварц та скло:

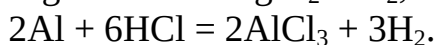
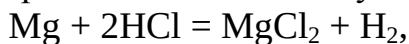


Тому плавикову кислоту не можна зберігати у скляному посуді.

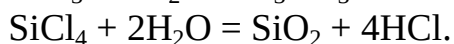
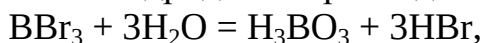
Хлороводень та соляна кислота. Хлороводень може бути добутий синтезом з елементів або дією нелеткої сильної кислоти на хлорид металу. При розчиненні HCl у воді має місце протолітична реакція:



і утворюється сильна соляна кислота. Концентрована кислота містить 37% HCl , має густину $1,19 \text{ г/см}^3$. Соляна кислота є безбарвною рідиною, димлячою на повітрі. Має всі характерні властивості кислот. Окиснювальних властивостей не має, реагує з неблагородними металами з утворенням хлоридів та виділенням газоподібного водню.



Структури галогенідів можна підрозділити на 2 основних типи: іонні (галогеніди типових металів) та ковалентні (галогеніди неметалів). Загальна властивість ковалентних галогенідів – їхня схильність до гідролізу з утворенням галогеноводневої кислоти та кисневмісної кислоти іншого елементу. Отже, ковалентні галогеніди – галогенангідриди. Наприклад:

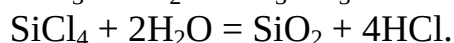
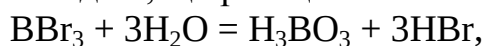


Галогеніди

Галогенід-іони утворюються при відновленні галогенів. Структури галогенідів можна підрозділити на 2 основні типи: іонний (галогеніди типових металів) і ковалентні (галогеніди неметалів).

Загальна властивість ковалентних галогенідів - їхня схильність до гідролізу з утворенням галогеноводневої кислоти і кисневмісної кислоти іншого елементу. От-

же, ковалентні галогеніди - галогенангідриди. Багато хто з них настільки енергійно реагує з водою, що реакції носять вибуховий характер. Наприклад:



Такі галогеніди димлять на повітрі, оскільки реагують з водяними парами повітря. Малорозчинні у воді CCl_4 , SF_6 , NI_3 і тому подібні) і малодисоційовані CCl_4 , SF_6 , NI_3 і тому подібні) галогеніди практично не гідролізуються.

Лекція 2

Кисневі сполуки галогенів

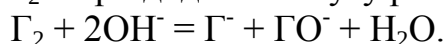
Як відзначалося раніше, для фтору у сполуках можливий єдиний ступінь окислення - 1, а для інших галогенів можливі і позитивні ступені окислення. Внаслідок більшої електронегативності фтору його сполуки з киснем є фторидами, а не оксидами. Хлор, бром та йод проявляють позитивні ступені окислення у сполуках з більш електронегативним фтором і киснем. Сполуки цих галогенів з киснем є оксидами, оскільки кисень більш електронегативний, ніж хлор, бром та йод, хоча в порівнянні з хлором і не в дуже значному ступені. Кисневі сполуки хлору, бромов та йоду приведені в таблиці. Бінарні сполуки кисню з галогенами дуже нестійкі. Галогени безпосередньо з киснем не взаємодіють. Це обумовлено невеликою енергією зв'язку Г-О і негативними значеннями їхніх стандартних ΔS_f^0 та $\Delta G_f^0 > 0$. Тому вони можуть бути добути тільки непрямим шляхом.

Стійкість кисневих сполук загалом зростає від хлору до йоду. Оксиди йоду дещо стійкіші, оскільки йод менш неметалічний елемент. Найменш стабільні оксиди бромов, в цьому яскраво проявляється вторинна періодичність. Причиною цього можна вважати погане перекривання 4d-орбіталей атома бромов і 2p-орбіталей кисню, так що не відбувається стабілізації зв'язків за рахунок додаткового π -зв'язування. У третьому періоді для хлору недостатнє π -зв'язування компенсується наявністю досить міцних σ -зв'язків. Стійкість кисневих сполук загалом зростає від хлору до йоду. Оксиди йоду дещо стійкіші, оскільки йод менш неметалічний елемент. Найменш стабільні оксиди бромов, в цьому яскраво проявляється вторинна періодичність. Причиною цього можна вважати погане перекривання 4d-орбіталей атома бромов і 2p-орбіталей кисню, так що не відбувається стабілізації зв'язків за рахунок додаткового π -зв'язування. У третьому періоді для хлору недостатнє π -зв'язування компенсується наявністю досить міцних σ -зв'язків.

Розчини Cl_2 , Br_2 та I_2 у воді називають відповідно хлорною, бромною та йодною водою. При розчиненні галогенів у воді відбувається реакція (реакція О.О. Яковкіна):



З пар кислот, що утворюються, в кожному випадку галогеноводнева є дуже сильною, а кисневмісна - дуже слабкою. Гідроліз галогенів зменшується у ряді Cl_2 - Br_2 - I_2 . При додаванні лугу рівновага зрушується праворуч:



Проте гіпогалогеніт-іони схильні до диспропорціонування у лужних розчинах з утворенням галогенат-іонів:

ст.ок.	Cl			Br		I	
	ОКСИД	КИСЛОТА	СІЛЬ	ОКСИД	КИСЛОТА	ОКСИД	КИСЛОТА
+1	Cl ₂ O жовто-коричневий газ, t _{пл} = -116°C, t _{кип} = +2.2°C, ΔH _{гидр} = -21 кДж/моль	HClO pK _a =7.25 хлорнуватиста	M ^I ClO гіпохлорит	Br ₂ O t _{пл} = -18°C	HBrO pK _a =8.7	I ₂ O ₄	HIО pK _a =11
+3	-	HClO ₂ pK _a =2.0 хлориста	M ^I ClO ₂ хлорит	-	HBrO ₂	-	-
+4	ClO ₂ зеленкувато-жовтий газ, t _{пл} = -59°C, t _{кип} = +11°C	-	-	BrO ₂	-	IO ₂	-
+5	-	HClO ₃ pK _a =0 хлорновата	M ^I ClO ₃ хлорат		HBrO ₃ pK _a =0.7	I ₂ O ₅	HIО ₃ pK _a =0.8
+6	Cl ₂ O ₆ темно-червона рідина, t _{пл} = +3.5°C	-	-	BrO ₃	-	-	-
+7	Cl ₂ O ₇ безбарвна рідина, t _{пл} = -91.5°C, t _{кип} = +82°C, ΔH _{гидр} = -243 кДж/моль	HClO ₄ pK _a ~-10 хлорна t _{пл} = -101°C, t _{кип} = +16°C	M ^I ClO ₄ перхлорат		HBrO ₄		H ₅ IO ₆ pK _{a1} =3.2 pK _{a2} =6.7 pK _{a3} =15 H ₄ I ₂ O ₉ , HIО ₄



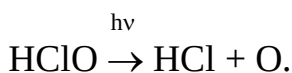
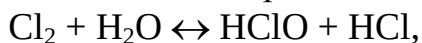
При кімнатній та нижчих температурах ClO^- диспропорціонує повільно, а у гарячому розчині швидкість диспропорціонування досить велика. Тому на холоду при реакції хлору з лугом утворюється достатньо чистий розчин Cl^- та ClO^- , а при температурі 75°C можна добути хороший вихід ClO_3^- .

Диспропорціонування BrO^- перебігає досить швидко навіть при кімнатній температурі, тому розчини BrO^- існують лише при 0°C . При температурах $50-80^\circ\text{C}$ досягається кількісний вихід BrO_3^- :

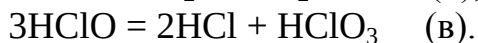
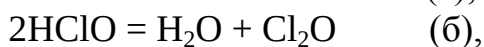
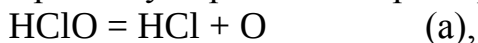


Швидкість диспропорціонування IO^- велика при будь-якій температурі, тому він не існує у лужних розчинах, а утворюється IO_3^- з кількісним виходом аналогічно утворенню BrO_3^- .

Хлорна вода є сильним окисником через розклад нестійкої хлорнуватистої кислоти на світлі на хлороводень та атомарний кисень (найсильніший окисник):



Хлорнуватиста кислота HClO у вільному вигляді нестійка, дуже швидко розкладається, порівняно стійка лише у розбавлених водних розчинах. Неможливість виділення чистої хлорнуватистої кислоти пов'язана з тим, що при концентрації її водного розчину перебігають три паралельні реакції:



Змінюючи умови, можна добитися переважного перебігу реакції практично повністю за яким-небудь одним напрямом:

а) под дією прямого сонячного світла, у присутності деяких відновників або каталізаторів (солі кобальту),

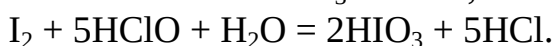
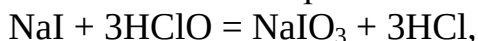
б) у присутності водовіднімаючих засобів,

в) при нагріванні.

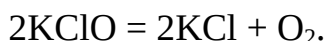
Будова молекули HClO :



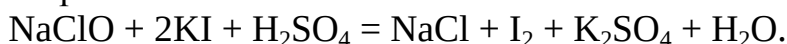
Розчини HClO та її солей мають жовто-зелене забарвлення, схоже на колір газоподібного хлору, і різкий запах. Хлорнуватиста кислота слабкіша, ніж вугільна. Хлорнуватиста кислота - сильніший окисник як у порівнянні з її солями, так і у порівнянні із вільним хлором.



Солі HClO - гіпохлорити - стійкіші, ніж кислота, але вони розкладаються з виділенням кисню при нагріванні або дії каталізаторів:



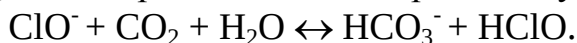
Гіпохлоріти - сильні окисники:



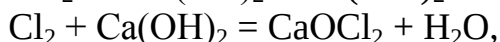
При пропусканні хлору крізь розчин КОН або NaOH добувають жавелеву воду:



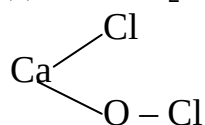
Вибільююча дія жавелевої води пов'язана з поглинанням нею з повітря вуглекислого газу, який переводить гіпохлорит-іони у молекули хлорнуватистої кислоти:



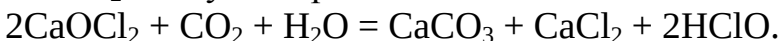
Хлорне вапно є сумішшю гіпохлориту кальцію $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ з CaCl_2 та $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



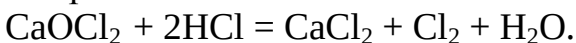
де CaOCl_2 – змішана сіль хлоридгіпохлорит кальцію.



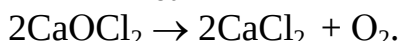
Хлорне вапно є білим порошком з різким запахом. У вологому повітрі під дією CO_2 CaOCl_2 поступово розкладається:



Хлорне вапно – сильний окисник:

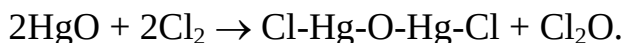


$\begin{smallmatrix} 2+ \\ \text{Co} \end{smallmatrix}$

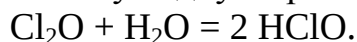


Солетворним оксидом, тобто ангідридом хлорнуватистої кислоти є оксид хлору(I) Cl_2O . Хлорнуватистий ангідрид утворюється за реакцією:

$\begin{smallmatrix} 0 \\ 0^\circ \text{C} \end{smallmatrix}$



Оксид хлору(I) - жовто-коричневий газ з різким запахом, що нагадує запах хлору. Розчинний у чотирьохлористому вуглеці, є вибуховою речовиною, отруйний. При розчиненні у воді утворюється хлорнуватиста кислота:

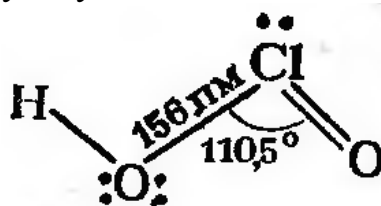


Оксид Cl_2O - дуже сильний окисник. При кімнатній температурі повільно розкладається на ClO_2 та Cl_2 . При невеликому нагріванні, при зіткненні з органічними речовинами та при переливанні у рідкому стані з вибухом розпадається на Cl_2 та O_2 .

Хлориста кислота HClO_2 у вільному вигляді нестійка, навіть у розбавленому водному розчині вона швидко розкладається:

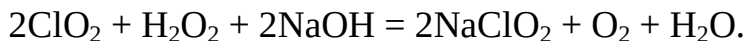
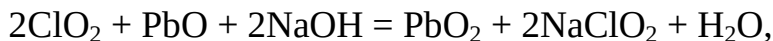


Молекула HClO_2 має таку будову:



У водному розчині HClO_2 - кислота середньої сили. За окиснювальною силою вона порівнянна з хлорнуватистою кислотою, а її солі дещо поступаються гіпохлоритам.

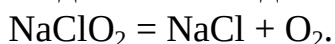
Солі HClO_2 - хлорити - значно стабільніші, ніж сама кислота. Вони утворюються за реакціями:



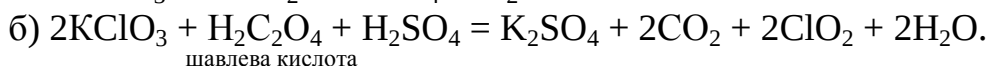
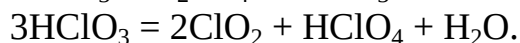
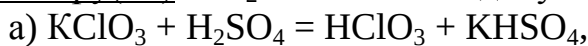
Хлорити лужних металів - білі кристалічні речовини. При нагріванні хлорити диспропорціонують:



і розкладаються з виділенням кисню:

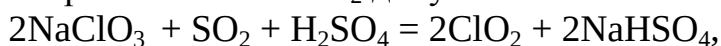


Ангідрид хлористої кислоти невідомий. Її розклад призводить до утворення оксиду хлору(IV) ClO_2 . Його можна добути за реакціями:

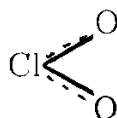


щавлева кислота

У промисловості ClO_2 добувають:

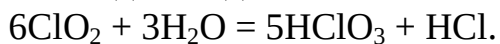


Молекула ClO_2 має кутову структуру з атомом хлору у стані sp^2 -гібридизації, $\angle\text{OClO} = 118^\circ$, $d_{\text{Cl-O}} = 149$ пм. Тому вона полярна ($\mu = 0.59 \cdot 10^{-29}$ Клм):

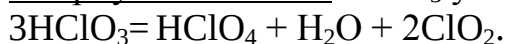


Оксид хлору(IV) - зеленувато-жовтий газ з характерним різким запахом. При охолодженні перетворюється на зеленувато-жовту рідину. Отруйний. При нагріванні, ударі або зіткненні з горючими речовинами легко розкладається з вибухом на Cl_2 та O_2 , на світлі розкладається поступово.

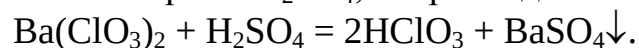
При взаємодії з водою на світлі ClO_2 диспропорціонує:



Хлорнувата кислота HClO_3 у вільному вигляді нестабільна, диспропорціонує:

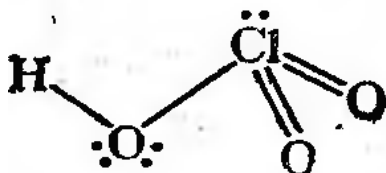


Але відомі її розчини (максимальна концентрація 40%). Кислоту HClO_3 добувають дією на її солі розб. H_2SO_4 , наприклад:



Нерозчинний сульфат барію видаляють фільтруванням.

Молекула HClO_3 має таку будову:



У водних розчинах HClO_3 - сильна кислота, дисоційована приблизно так само, як HCl та HNO_3 . Окиснювальна активність HClO_3 та її солей дещо нижча, ніж у HClO , HClO_2 та їхніх похідних. Розчин хлорнуватої кислоти може окиснити фосфор до ортофосфорної кислоти, сірку до сірчаної кислоти, телуристу кислоту до телуро-вої:



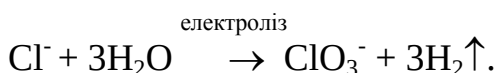
Солі HClO_3 – хлорати – добувають за реакцією диспропорціонування:



Можна добути хлорати нагріванням розчинів гіпохлоритів приблизно до 70°C :

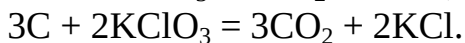
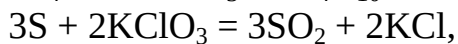
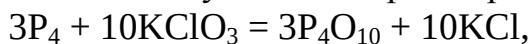


Зручним методом добування хлоратів є електроліз водних розчинів хлоридів:



Більшість хлоратів безбарвні і добре розчинні у воді. Всі хлорати отруйні.

У протилежність вільній HClO_3 , для хлоратів окисні властивості у розчинах виражені слабо. Сухі ж солі при нагріванні реагують як сильні окисники, наприклад:

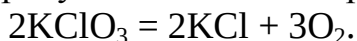


Суміші KClO_3 з фосфором, сіркою, вугіллям вибухають при ударі.

При нагріванні хлорати диспропорціонують:



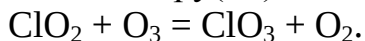
а у присутності каталізатора розпадаються з виділенням кисню:



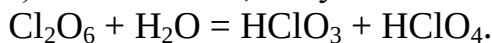
Найбільше практичне значення з хлоратів має хлорат калію KClO_3 (бертолетова сіль).

Ангідрид для HClO_3 невідомий.

Оксид хлору(IV) взаємодіє з озоном, даючи оксид хлору(VI):

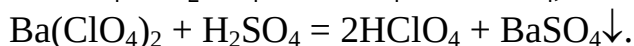
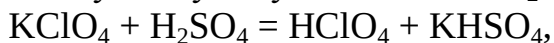


У рідкому стані оксид хлору(VI) майже на 100% димеризований. Оксид хлору(VI) малостійкий, вибухає. Рідкий Cl_2O_6 бурхливо реагує з водою:

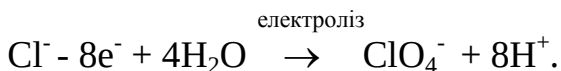
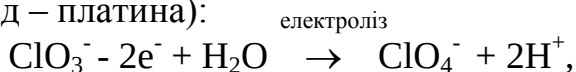


Отже, він є змішаним солетворним оксидом двох кислот: HClO_3 та HClO_4 .

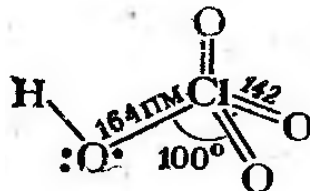
Хлорна кислота HClO_4 відома у вільному вигляді. Її добувають відгонкою при зниженому тиску із суміші її солі з H_2SO_4 :



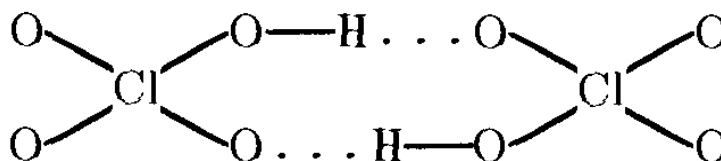
Кислоту та її солі добувають також анодним окисненням хлоратів або хлоридів (анод – платина):



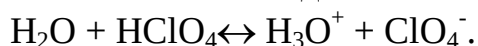
Будова молекули хлорної кислоти така:



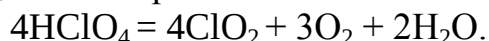
У рідкому HClO_4 молекули димеризовані за рахунок водневого зв'язку:



Хлорна кислота - безбарвна, рухлива, димляча на повітрі рідина, дуже гігроскопічна. Безводна кислота малостійка, часто вибухає (при нагріванні, при зіткненні з деревом, вугіллям та ін. органічними речовинами). Її водні розчини стабільні. HClO_4 - найсильніша зі всіх відомих кислот.



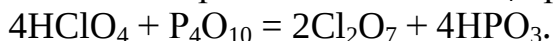
Окисні властивості HClO_4 та її солей виражені меншою мірою, ніж у HClO_3 та хлоратів, не кажучи вже про хлористу та хлорнуватисту кислоти та їхні похідні. У розбавлених розчинах HClO_4 практично не виявляє окиснювальних властивостей, нею не окиснюються навіть такі відновники як H_2S та SO_2 . При нагріванні вона розкладається за рівнянням:



Солі HClO_4 - перхлорати - найстійкіші сполуки хлору.

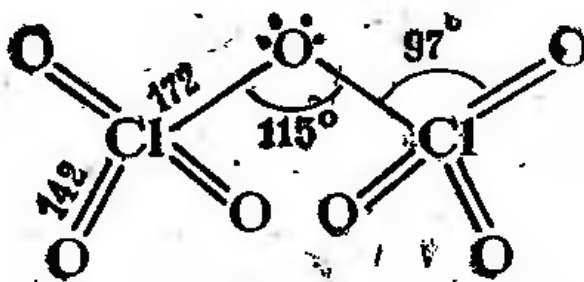
Перхлорати - безбарвні кристалічні речовини. Як правило, вони добре розчинні у воді (мало розчинні KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4) та органічних розчинниках. У розчині перхлорати окиснювальних властивостей не виявляють, але у сухому стані при підвищеній температурі - це одні з найсильніших окисників. При нагріванні вище 300-600 °C перхлорати розкладаються з виділенням кисню.

Ангідридом хлорної кислоти є оксид хлору(VII) Cl_2O_7 . Його добувають шляхом зневоднення хлорної кислоти HClO_4 при слабкому нагріванні:



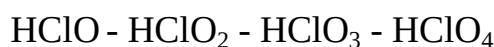
Взаємодія Cl_2O_7 з водою знов дає HClO_4 .

Молекула має таку будову:



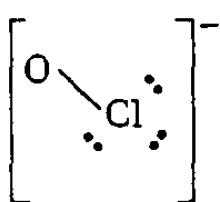
На прикладі кисневих кислот хлору підтверджується закономірність, що із зростанням ступені окислення того ж самого елементу (хлору) і зменшенням при цьому радіусу його іона E^{n+} посилюються кислотні властивості утворюваного цим елементом гідроксиду, підвищується його стійкість і ослабляється окислювальна здатність.

підвищення стійкості, посилення кислотних властивостей



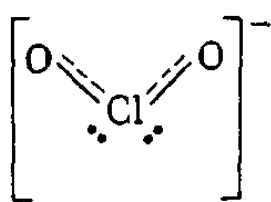
← посилення окисних властивостей

Це зумовлено особливостями хімічної будови відповідних оксо-аніонів:



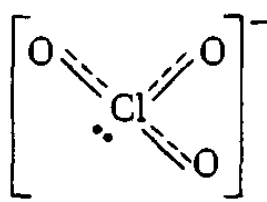
$d_{\text{Cl-O}} = 171 \text{ пм}$

$E_{\text{зв}}, 209$
кДж/моль



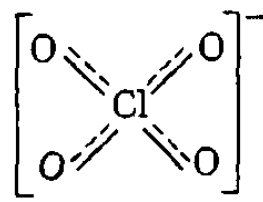
$d_{\text{Cl-O}} = 156 \text{ пм}$

244.5



$d_{\text{Cl-O}} = 145 \text{ пм}$

243.7



$d_{\text{Cl-O}} = 142 \text{ пм}$

363.5

Центральний атом хлору перебуває у стані sp^3 -гібридизації. Зі зменшенням числа неподілених електронних пар викривленість тетраедру зменшується і ClO_4^- , у якого відсутні неподілені електронні пари центрального атома хлору, в перхлоратах вже є правильним тетраедром. У ряді $\text{ClO}^- - \text{ClO}_2^- - \text{ClO}_3^- - \text{ClO}_4^-$ зростає роль π -зв'язування, внаслідок чого зростає порядок зв'язку від 1 до 1.5, що відповідає зменшенню довжини зв'язку $d_{\text{Cl-O}}$ і збільшенню міцності зв'язку кисню з хлором. І структурні, і енергетичні чинники призводять до стабілізації оксоаніонів у вказаному ряді, а внаслідок підвищення стійкості зменшується окислювальна активність. Якщо гіпохлорити виявляють окислювальні властивості у будь-якому середовищі, а хлорати - тільки в сильноокислому, то перхлорати у розчинах практично не є окисниками.

Збільшення сили кислот у ряді $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ зумовлене тим, що у міру збільшення числа атомів кисню і зростання ступені окислення хлору по-

силується тяжіння іона Cl^{n+} до іону O^{2-} , при цьому міцність зв'язку O-H слабшає, що полегшує дисоціацію його за кислотним типом.

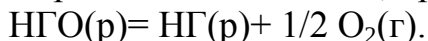
Кисневмісні кислоти та оксиди бром та йоду

Бромнуватиста HBrO та йоднуватиста HIO кислоти утворюються при взаємодії відповідних галогенів з водою. Вони є слабкими кислотами, у ряді $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$ їхня сила зменшується. Кислота HIO дисоціює і за типом основи, причому основні властивості виражені сильніше, ніж кислотні:



HBrO та HIO та їхні солі є менш сильними окисниками, ніж аналогічні похідні хлору, окиснювальна активність також знижується у ряді $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$.

Бромнуватиста та йоднуватиста кислоти можуть існувати лише у сильно розбавлених розчинах. Як і HClO , при нагріванні та на світлі вони розкладаються:



Відносна стійкість зростає у ряді $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HIO}$. Крім окиснювального розпаду, для HBrO та HIO характерне диспропорціонування без нагрівання:



Похідні GO^- (гіпоброміти та гіпойодити) за властивостями і способами добування подібні до гіпохлоритів. У відсутності вологи вони цілком стабільні. При нагріванні вони легко диспропорціонують:



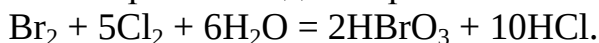
або подібно KClO розпадаються, виділяючи кисень.

Для HBrO ангідридом є Br_2O - червоно-коричнева рідина, розкладається на прості речовини при 40°C .

Оксиди бром(III) та йоду(III) невідомі, а відповідні аніони BrO_2^- та IO_2^- нестійкі та легко диспропорціонують.

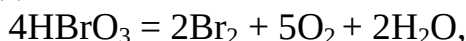
Бромнувата кислота HBrO_3 існує лише у розчині, а йоднувата кислота HIO_3 виділена у вільному стані.

Розчин HBrO_3 добувають дією на її солі розб. H_2SO_4 . Можна також провести окиснення бромної води хлором:



Йоднувату кислоту добувають окисненням йоду конц. азотною кислотою (рівняння наведене у розділі про властивості галогенів).

Тверда HIO_3 - легкорозчинні безбарвні кристали, цілком стійкі при кімнатній температурі, $t_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$. У ряді $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$ сила кислот та їхня окиснювальна активність зменшуються, а стійкість, навпаки, підвищується. Так, HBrO_3 розкладається:



а HIO_3 стійка до 200°C , при 200°C вона розкладається з утворенням I_2O_5 та H_2O .

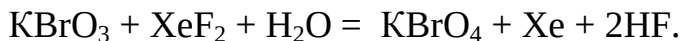
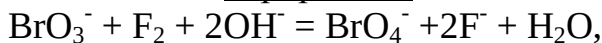
I_2O_5 - йоднуватий ангідрид, безбарвні кристали, виявляє окисні властивості, а при нагріванні вище 300°C розпадається на йод та кисень. Ангідрид бромнуватої кислоти невідомий.

Солі бромнуватої та йоднуватої кислот - відповідно бромати та йодати - у нейтральних та лужних середовищах не виявляють окиснювальних властивостей, але при сплавленні є сильними окисниками.

Ангідрид бромнуватої кислоти невідомий.

Бромна кислота HBrO_4 нестійка, вона стабільна лише у водних розчинах, концентрація яких менша 55%, при вищих концентраціях розкладається. HBrO_4 - сильна одноосновна кислота, по силі близька до HClO_4 , але значно менш стійка, а тому є сильнішим окисником, ніж хлорна кислота.

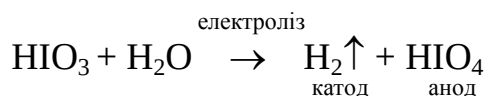
Солі HBrO_4 - пербромати – можна добути при окисненні броматів:



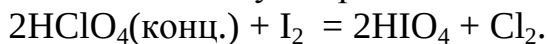
Пербромати за властивостями схожі на перхлорати. Пербромати - надзвичайно сильні окисники (сильніші, ніж KMnO_4).

Аналогічний Cl_2O_7 оксид для бромов невідомий.

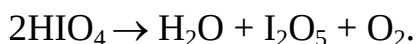
Йодні кислоти. Йодна кислота HIO_4 може бути добута анодним окисненням HIO_3 за схемою:



або окисненням йоду хлорною кислотою:



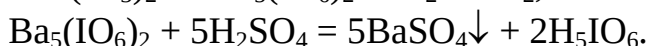
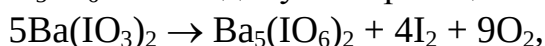
HIO_4 - безбарвна кристалічна речовина, на повітрі легко розпливається, поглинаючи вологу. По силі значно поступається хлорній кислоті, а по окисній активності трохи поступається хлорній кислоті. При нагріванні HIO_4 розкладається за рівнянням:



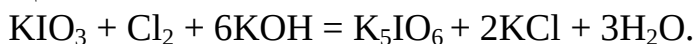
Вище 275 °C розпадається і I_2O_5 на I_2 та O_2 .

З водних розчинів йодна кислота виділяється у вигляді кристалогідрату $\text{HIO}_{4,2}\text{H}_2\text{O}$, що є кислотою H_5IO_6 .

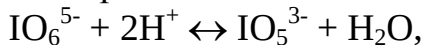
H_5IO_6 можна добути за реакціями:



Солі цієї кислоти можна добути також окисненням йодатів хлором у лужному середовищі:



H_5IO_6 - ортойодна кислота - безбарвна гігроскопічна кристалічна речовина, $t_{\text{пл}} = 122$ °C, добре розчинна у воді. У водному розчині - слабка кислота. У розчинах мають місце рівноваги:



Перші дві реакції переважають у кислому середовищі, третя - у лужному. Залежно від концентрації та pH утворюються солі: орто- (IO_6^{5-}), мезо- (IO_5^{3-}), мета- (IO_4^-) і диперіодати ($\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$), наприклад Ag_5IO_6 .

H_5IO_6 - сильніший окисник, ніж HClO_4 .

При взаємодії HIO_4 з олеумом утворюється I_2O_7 - оранжева тверда речовина, з водою утворює йодну кислоту.

Отже, у рядах



кислоти хлору найсильніші кислоти та найсильніші окисники.

Лекція 3 **Водень**

Валентний рівень $1s^1$.

Енергія іонізації атома – 13.595 eV, 1312 кДж/моль.

Спорідненість атома до електрона – 0.75 eV, 67.2 кДж/моль.

Атомний радіус – 0.046 нм, $r_{H^+} = 0$, $r_{H^-} = 0.136$ нм.

Енергія (міцність) зв'язку в молекулі H_2 – 434.7 кДж/моль.

Міжядерна відстань у молекулі – 0.0741 нм.

Маса 1 л H_2 при 298 К та 101325 Па – 0.089 г.

$T_{пл} = 14.0$ К, $T_{кип} = 20.4$ К, $t_{крит} = -240^\circ\text{C}$.

Питома теплоємність (293 К) $C_p = 16.56$ Дж/(м·с·град).

Теплопровідність (273 ДО) 0.1712 Дж/(м·с·град).

Вміст у земній корі ~1.0 мас. %.

Розчинність у воді при 20°C (при 101325 Па) – 0.0182 мл/г

Водень – перший елемент у Періодичній системі Д.І. Менделєєва. Його атом має найпростішу будову. Заряд його атомного ядра +1, електронна оболонка складається з одного електрона.

На відміну від атомів усіх інших елементів (крім гелію $1s^2$) валентний електрон атома водню знаходиться безпосередньо в сфері дії атомного ядра, тому що відсутні внутрішні електронні оболонки і, отже, немає ефекту екранування. Тому енергія іонізації атома водню досить велика.

Через особливості будови електронної оболонки атома водню його положення в періодичній системі неоднозначне. На користь приміщення водню на початку підгрупи лужних металів існують такі аргументи:

1. За електронною формулою $1s^1$ він формально відноситься до s-елементів і є аналогом лужних металів, що підтверджується також подібністю спектрів лужних металів і водню.
2. Водень і метали ІА групи виявляють ступінь окислення +1, є типовими відновниками.
3. Для водню і металів, у тому числі і лужних, характерні реакції взаємного витиснення.

Подібність водню до галогенів полягає у такому:

1. Як у водню, так і у галогенів для завершення зовнішнього електронного шару до електронної структури наступного блгородного газу не вистачає одного електрона.
2. Як і атоми галогенів, атоми водню характеризуються високими значеннями енергії іонізації.
3. Водень, подібно галогенам, виявляє ступінь окислення -1 і окисні властивості.
4. Водень подібний до галогенів за агрегатним станом і за складом молекул E_2 .
5. Гідриди – сполуки, що містять іон H^- , схожі на солі галогеноводневих кислот.
6. Довжини зв'язків C-H в аліфатичних та ароматичних сполуках мають величини, проміжні між довжинами зв'язків C-F і C-Cl.
7. Водень у сполуках заміщається галогенами. Численні приклади таких реакцій є в органічній хімії.

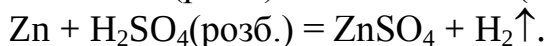
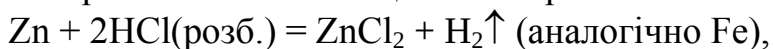
Оскільки водень виявляє подібність і до лужних металів, і до галогенів, його можна умовно розмістити у ІА чи VIIA підгрупі. Разом з тим водень – елемент особливий, у нього немає істинних елементів-аналогів унаслідок винятковості будови його атома. Тому відповідно до сучасних уявлень водень не відноситься до жодної групи, а є елементом першого періоду або просто першим елементом Періодичної системи.

Поширеність водню. Вміст водню в земній корі становить 0,15 % (мас.) або 16 % (ат.). Основна маса водню перебуває у зв'язаному стані. Так, вода містить його близько 11 % (мас.), глина – близько 1,5 %. Найпоширенішою сполукою водню є вода. Основна маса води міститься в океанах і морях ($1,42 \cdot 10^{18}$ т), багато води перебуває у вигляді льоду ($3,5 \cdot 10^{16}$ т), маса підземних вод оцінюється в $8 \cdot 10^{15}$ т, а маса прісної води озер і рік становить $5 \cdot 10^{14}$ т, на частку атмосферної вологи припадає $1,4 \cdot 10^{13}$ т. Водень входить до складу кам'яного та бурого вугілля, нафти, природних горючих газів, асфальтів, бітумів і ряду мінералів. Крім того, рослинні та тваринні організми містять складні речовини, до складу яких обов'язково входить водень. У вільному стані водень трапляється вкрай рідко. Атмосфера містить близько $5 \cdot 10^{-5}$ % (об.) H_2 . Небагато водню входить до складу вулканічних і природних газів, він є присутнім у вигляді включень у деяких мінералах. Деяка кількість водню постійно утворюється внаслідок розкладання органічних речовин мікроорганізмами, а також виділяється зеленими рослинами.

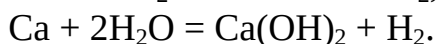
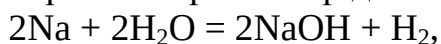
У космосі водень - найпоширеніший елемент (зірки, міжзоряне середовище, газові туманності, атмосфери ряду планет, комети, великі планети - Юпітер, Сатурн), до складу космічної матерії входить 63 % H, 36 % He та 1 % інших елементів. В атмосфері Сонця його вміст становить 84 %. У надрах зірок на певній стадії їхньої еволюції перебігають різноманітні термоядерні реакції за участю водню, які є джерелом енергії, випромінюваної зірками в космічний простір.

Ступені окислення. У сполуках з більш електронегативними елементами водень має ступінь окислення +1; у гідридах активних металів - -1.

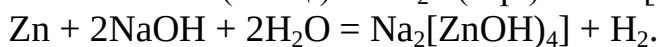
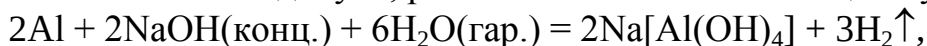
Способи добування водню. Лабораторні способи. У лабораторії водень добувають дією розведеного розчину кислоти на активний метал, наприклад розчину соляної або сірчаної кислоти на цинк в апараті Кіппа:



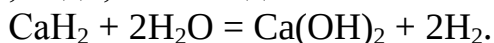
Водень утворюється також внаслідок взаємодії деяких металів з водою або з водяною парою. Натрій і споріднені йому метали дуже енергійно реагують з водою:



Водень можна також добути, розчиняючи алюміній або цинк у розчинах лугів:



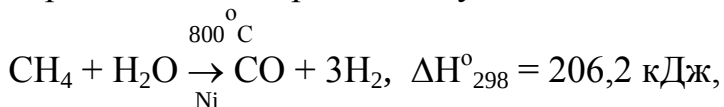
Використовуються також багато інших окисно-відновних реакцій за участю, як правило, води, з якої відновлюється водень, наприклад:



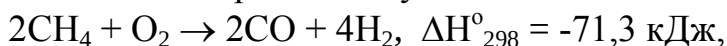
Можливо лабораторне добування водню електролізом водних розчинів NaOH або KOH.

Технічні способи. Головним чином водень у промисловості добувають з природного метану. При нагріванні суміші природного газу, повітря та водяної пари в присутності каталізаторів відбуваються реакції:

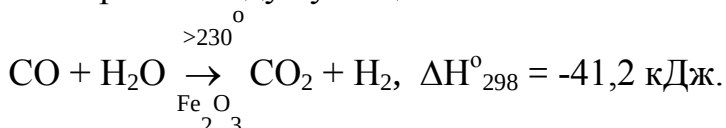
пароводяна конверсія метану



киснева конверсія метану

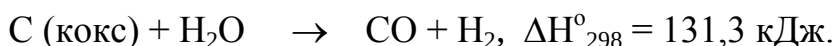
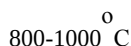


конверсія оксиду вуглецю



Каталізатором останнього процесу є Fe_2O_3 з активуючими добавками (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O та ін.). CO_2 видаляють промиванням газової суміші водою під тиском та остаточно поглинанням розчинами лугів.

Можливо добування водню газифікацією твердого палива шляхом взаємодії водяної пари з розжареним вугіллям:

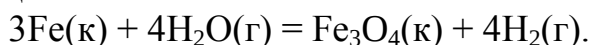


При газифікації твердого палива утворюється генераторний газ – суміш CO та H_2 . Оскільки остання реакція ендотермічна, для підтримання вугілля в розпеченому стані чергують пропущення водяної пари з пропущенням повітря. При цьому відбувається неповне окиснення вугілля:

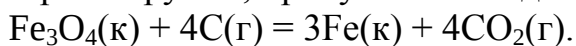


Внаслідок утворюється суміш CO та H_2 , в якій вміст H_2 не перевищує 45 %, - водяний газ, при глибокому охолодженні якого добувають водень.

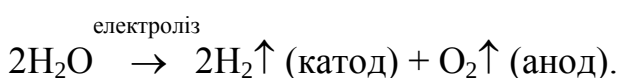
Колись більшу частину водню, застосовуваного в промисловості, виробляли залізо-паровим методом. При цьому водяна пара, що надходить з котла, проходить понад нагрітою приблизно до 600°C залізною насадкою. У цих умовах перебігає така реакція:



Залізо регенерують, пропускаючи над нагрітим Fe_3O_4 оксид вуглецю:



Водень високого ступеня чистоти у промисловості добувають, пропускаючи електричний струм крізь водні розчини деяких речовин, наприклад гідроксидів лужних металів (NaOH , KOH), Na_2SO_4 , H_2SO_4 .



Водень також утворюється при електролітичному добуванні NaOH і хлору:



Фізичні властивості. За нормальних умов водень - безбарвний газ. Відсутність забарвлення зумовлена тим, що інтервали між його енергетичними рівнями не відповідають видимому світлу. Не має смаку та запаху, тобто не вступає у реакції з чутливими органами у роті та у носі. Водень дуже легкий (у 14.32 рази легший за повітря, його густина при 0°C та 101325 Па дорівнює $8.99 \cdot 10^{-5}$ кг/л, це найлегший газ.

Молекули H_2 відрізняються великою міцністю, малою поляризованістю, незначними розмірами, найменшою масою, а отже й великою рухливістю, сили Ван-дер-Ваальса між молекулами надзвичайно слабкі. Тому у водню дуже низькі температури плавлення (-259.1°C) та кипіння (-252.6°C); він поступається у цьому лише гелію. Водень мало розчинний у воді та інших полярних розчинниках, бо міцність зв'язку водню з полярними молекулами менша, ніж міцність зв'язків між самими молекулами полярних розчинників, проте достатньо розчинний у неполярних розчинниках, бо його взаємодії з неполярними речовинами подібні взаємодіям між самими молекулами неполярних речовин. Розчинність у воді 0.02 об.ч. H_2 на 1 об.ч. H_2O при 0°C. Невеликі кількості водню розчиняються у всіх розплавлених металах. Добре розчинний водень у багатьох твердих металах. Наприклад, один об'єм паладію розчиняє до 900 об'ємів H_2 , один об'єм заліза - 19 об'ємів H_2 .

Великою рухливістю молекул водню зумовлені також його швидкість дифузії, в'язкість та теплопровідність. Водень має найбільшу швидкість дифузії зі всіх газів при поширенні у просторі, змішуванні з іншими газами, проходженні крізь різні мілкі пори. Він також має найбільшу теплопровідність зі всіх газів (у 7 разів більшу від теплопровідності повітря).

Суміш водню з киснем (гримучий газ) дуже небезпечна, при підпалюванні вона вибухає з великою силою.

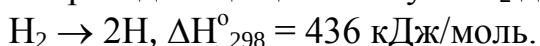
Рідкий водень - прозора, безбарвна рідина. Він є найлегшою зі всіх рідин, його густина 0.0708 кг/л (при -253°C). Критична точка характеризується температурою -239°C та тиском $12.969 \cdot 10^5$ Па. Поверхневий натяг рідкого водню у 35 разів менший, ніж у води. Рідкий водень неелектропровідний.

Твердий водень - найлегша тверда речовина, його густина 0.08 г/см³. Він має малоцільну гексагональну решітку, його стисливість найбільша порівняно з іншими твердими тілами. Конденсований стан водню характеризується малими значеннями ентальпій плавлення (0.116 кДж/моль) та кипіння (0.882 кДж/моль).

Згідно до теоретичних уявлень, при величезних тисках водень має переходити у металевий стан. За цих умов має відбуватися перетворення молекулярного водню на атомарний та має утворюватися кристалічна решітка, у вузлах якої знаходяться протони, а електрони стають спільними для всього кристалу; такий кристал має проявляти металеву провідність.

Хімічні властивості водню

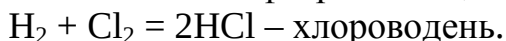
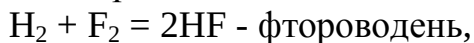
Енергія дисоціації молекули H_2 досить висока:



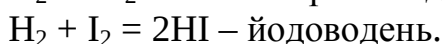
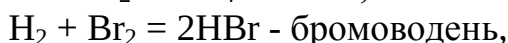
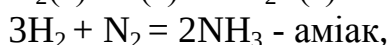
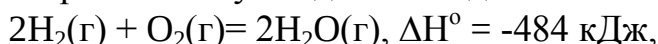
Це зумовлює високі енергії активації хімічних реакцій за участю молекулярного водню. За звичайних умов у газоподібному водні активних молекул небагато і молекулярний H_2 хімічно малоактивний. Розпад молекул H_2 на атоми відбувається в помітному ступені лише при температурі вище 2000°C. Значення електронегативності водню є проміжним між відносною електронегативністю металів і неметалів і дорів-

нює 2.1. Тому для водню характерні і реакції з пониженням ступеня окиснення, в яких він функціонує як окисник, і процеси з підвищенням ступеня окиснення, де він грає роль відновника. Порівняння величин енергії іонізації та спорідненості до електрона атома водню показує, що здатність бути окисником у водню виражена менш яскраво, чим його відновні властивості.

1. За звичайних умов водень безпосередньо взаємодіє лише із фтором і на світлі з хлором:

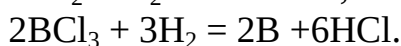
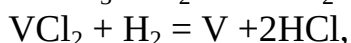
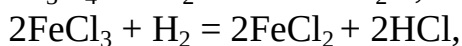
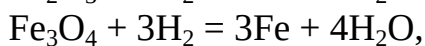
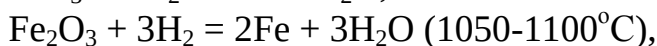
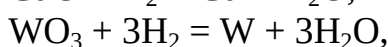
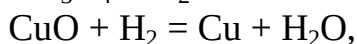
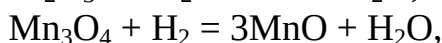
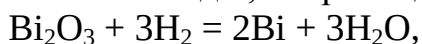


При нагріванні вступає до взаємодії з багатьма неметалами:

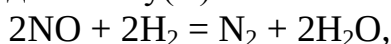


У реакціях з неметалами водень виявляє відновні властивості.

2. Водень виявляє відновні властивості також по відношенню до багатьох оксидів та галогенідів, наприклад:

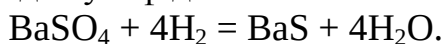


На цьому засновано застосування водню як відновника для добування ряду простих речовин з оксидів та галогенідів. Важливе значення має взаємодію водню з оксидом азоту(II):

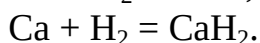
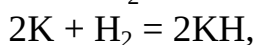
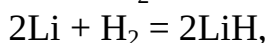
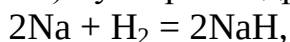


використовуване в очисних системах при виробництві азотної кислоти.

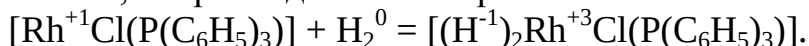
Чим вище температура, тим активніше водень. При 1000°C він відновлює сульфати до сульфідів:



3. Як окисник водень взаємодіє з активними металами (лужними та лужноземельними) і утворює гідриди:

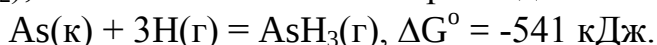


Утворення гідридів можливе і у разі взаємодії з воднем сполук деяких платинових металів, наприклад каталізатора Уїлкінсона:

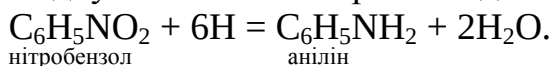


Дана реакція – приклад окиснювального приєднання. Вона є першою стадією гідрування органічних речовин.

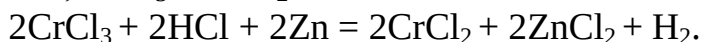
Атомарний водень - водень у момент виділення або утворення (in statu nascendi, лат.). Він утворюється при дії на H_2 при зниженому тиску тліючого електричного розряду, при високих температурах в електричній дузі з великою густиною струму, при УФ опромінюванні, а також у момент виділення при дії металу на кислоту. Тривалість його існування мала ($T_{1/2} \sim 0.3$ сек). Оскільки у разі атомарного водню не вимагається витрати енергії на дисоціацію двоатомної молекули, то атоми водню набагато активніше вступають у хімічні реакції в порівнянні з його молекулами. Атомарний водень є сильним відновлюючим агентом. Він здатний на холоді сполучатися з азотом (у NH_3), сіркою (у H_2S), фосфором (у PH_3), миш'яком (у AsH_3), киснем (у H_2O_2), багатьма металами. Наприклад:



Атомарний водень вже при кімнатній температурі відновлює оксиди багатьох металів, витісняє деякі метали (Cu, Pb та ін.) з їхніх солей, відновлює багато органічних речовин. Так, молекулярний водень не перетворює нітробензол в анілін, але така реакція відбувається з атомарним воднем:



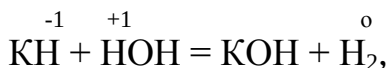
Пропускання молекулярного водню крізь кислий розчин перманганату не змінює складу розчину, а активний атомарний водень знебарвлює перманганат (окиснюється) вже при кімнатній температурі. Водень у момент виділення відновлює, наприклад, $CrCl_3$ в $CrCl_2$:

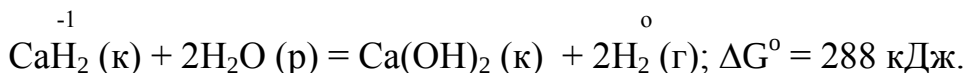


Гідриди

Гідриди – бінарні сполуки водню з усіма металами і з тими неметалами, що більш електропозитивні, ніж сам водень. Сполуки водню з більш електронегативними неметалами не є гідридами. За природою хімічного зв'язку і будовою всі бінарні водневі сполуки можна розділити на 3 основні класи:

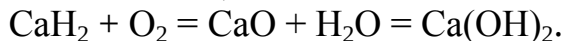
1)солеподібні (іонні) гідриди лужних і лужноземельних металів. Солеподібні гідриди у твердому стані утворюють іонні кристали і містять гідрид-іон H^- . Гідриди лужних та лужноземельних металів добувають прямою взаємодією (при нагріванні) металів і водню. Для гідридів лужних металів характерною є кубічна гранецентрована ґратка типу $NaCl$, а для гідридів лужноземельних металів – більш складні шаруваті структури. Іонні гідриди – білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення, що характерно для солей. Такі гідриди нерозчинні в органічних розчинниках. Виняток становить гідрид літію (властивості фториду літію також відрізняють його від інших галогенідів). Розплави солеподібних гідридів характеризуються високою електричною провідністю, при електролізі розплавлених гідридів водень виділяється на аноді. У хімічному відношенні іонні гідриди поведуться як основні сполуки. Вони швидко взаємодіють з водою та утворюють луг:





Формально можна розглядати гідрид як сіль слабкої кислоти H^+-H^- , тоді реакція з водою буде цілком аналогічною звичайним реакціям гідролізу. Основні властивості атома водню підсилюються з ростом негативного заряду на ньому, тобто ростуть у ряді $\text{LiH} - \text{NaH} - \text{KH} - \text{RbH} - \text{CsH}$.

Стандартний потенціал пари $\text{H}_2/2\text{H}^-$ дорівнює -2.25 В , звідси випливає, що H^- повине бути одним з найсильніших відновників. Відновні властивості також підсилюються у ряді $\text{LiH} - \text{NaH} - \text{KH} - \text{RbH} - \text{CsH}$. Солеподібні гідриди не лише виділяють водень з води, але й окисляються киснем повітря:



При нагріванні всі солеподібні гідриди (крім LiH) розкладаються до плавлення з утворенням металу і водню, причому водень, що виділяється, здатний частково розчинитися у розплавленому металі. Гідрид літію плавиться без розкладу.

Деякі солеподібні гідриди самовільно займаються на повітрі.

Іонні гідриди широко застосовуються для проведення різних синтезів, для добування водню, у хімічному аналізі. Гідрид літію використовують як компонент ракетного палива, гідрид кальцію – як осушувач для видалення слідів вологи.

2) ковалентні (леткі) водневі сполуки р-елементів. Ковалентні водневі сполуки містять хімічні зв'язки неметал – водень чи метал – водень з високим ступенем ковалентності, де атом водню утворює з атомами інших елементів спільну електронну пару.

Для р-елементів у межах кожної підгрупи міцність водневих сполук звичайно зменшується зверху вниз; у межах кожного періоду їхня міцність і кислотність зростають зліва направо. Це відповідає закономірностям зміни радіусів атомів (іонів) і електронегативності у межах груп та періодів.

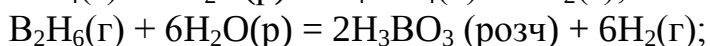
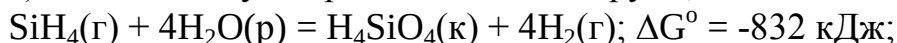
Кислотно-основні властивості водневих сполук р-елементів у водному розчині визначається тим, який з напрямків іонізації переважає:



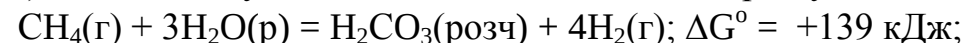
Електролітична іонізація за яким-небудь зв'язком у водних розчинах відбувається тим легше, чим менш міцний чи більш полярний цей зв'язок.

Відносно води водневі сполуки р-елементів можна розділити на такі типи:

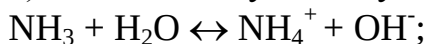
а) водневі сполуки кремнію і IIIA підгрупи, що повільно реагують з водою:



б) водневі сполуки C, Ge, Sn, P, As, Sb, що не реагують з водою:



в) воднева сполука азоту – аміак NH_3 – взаємодіє з водою за основним типом:



г) водневі сполуки елементів підгрупи сірки, у водному розчині вони є слабкими кислотами:



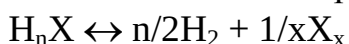
Сила кислот H_2E збільшується зверху вниз у ряді $H_2S - H_2Se - H_2Te$ ($K_1 \sim 10^{-7}, 10^{-4}, 10^{-3}$ відповідно);

д)водневі сполуки галогенів, у водному розчині вони є сильними кислотами (крім HF):



Сила кислот також зростає в ряді $HCl - HBr - HI$, незважаючи на те, що полярність зв'язків у цьому напрямку зменшується. Однак у цьому ж напрямку падає і міцність зв'язку. Звідси гетеролітичний розпад у водному розчині зумовлений не лише полярністю, але й міцністю зв'язків.

Термічна стійкість є не дуже точною характеристикою міцності зв'язку. Термічна стійкість як опір реакції



незначно зменшується із збільшенням порядкового номера z . Взагалі для двох елементів із приблизно рівною електронегативністю більш важкий елемент утворює менш стійкі гідриди. Так, за стійкістю $CH_4 > H_2S$ і $PH_3 > TeH_2$.

3)металоподібні фази, утворені d- і f-елементами. За характером зв'язку металоподібні гідриди близькі до металів; електрони всіх атомів водню складають т.зв. електронний газ. Звичайно такі гідриди є нестехіометричними сполуками ($TiH_{1.607-2.00}$, UH_{3-x}). Усі металоподібні гідриди є фазами впровадження, і їхній склад визначається загальними закономірностями утворення фаз упровадження. Усі вони є однобічними фазами перемінного складу EH_{1-x} , EH_{2-x} , EH_{3-x} і являють собою бертоліди у вузькому змісті. Однаковості властивостей металоподібних гідридів не спостерігається. Мають властивості, типові для металів.

Відомі також сполуки, що займають проміжне положення між зазначеними трьома групами.

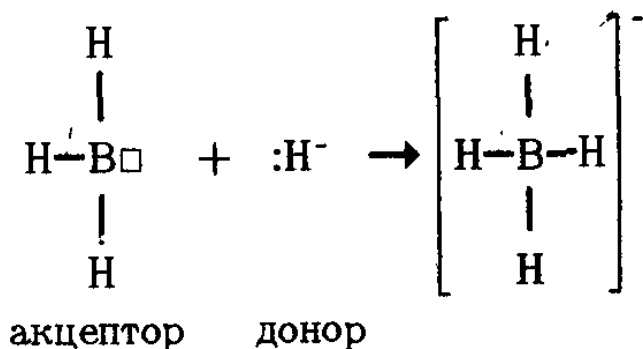
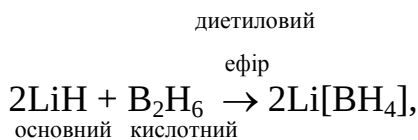
Комплексні гідриди являють собою комплексні сполуки, в яких лигандом є іон H^- . Наприклад:

$Na[AlH_4]$ – тетрагідridoалюмінат(III) натрію,

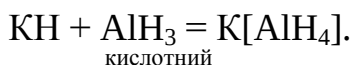
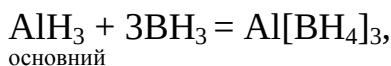
$Li[BH_4]$ – тетрагідридоборат(III) літію,

$Al[BH_4]_3$ – тетрагідридоборат(III) алюмінію.

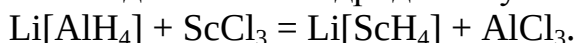
Комплексні гідриди можуть бути добути взаємодією простих гідридів – основних (солеоподібних) і кислотних (ковалентних), наприклад:



За участю ковалентних гідридів металів з амфотерними властивостями, наприклад полімерного AlH_3 , можна добути два ряди комплексних гідридів:



Комплексні гідриди активних металів одержують або прямим синтезом з елементів при підвищеній температурі і тиску водню, або взаємодією простих речовин з галогенідами. Комплексні гідриди інших металів добувають обмінним розкладанням їхніх галогенідів з алюмогідридами лужних металів, наприклад

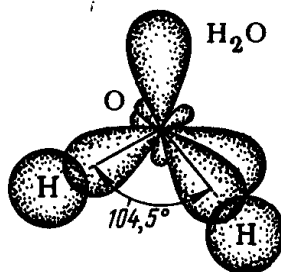


Комплексні гідриди знаходять широке застосування в органічних синтезах як м'які відновники.

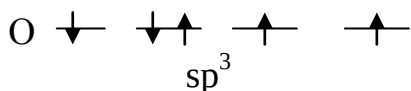
Вода

Властивість води	H_2O	D_2O
Енергія зв'язку H(D)-O, кДж/моль	468	210
Молекулярна маса	18	20
Максимальна густина, г/см ³	1 (при 4 °C)	1.1056 (при 11.2 °C)
Температура плавлення, °C	0	3.79
Температура кипіння, °C	100	101.41
Прихована теплота випаровування, кДж/г (при 100 °C)	2.26	3.34
Динамічна в'язкість, Па·с (при 20 °C)	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$
Розчинність NaCl, г/кг (при 25 °C)	359	305
Іонний добуток	10^{-14}	$1.09 \cdot 10^{-15}$
Діелектрична проникність	81	

Будова молекули води. Відповідно до теорії ВЗ, атом кисню в молекулі води знаходиться в sp^3 -гібридному стані.



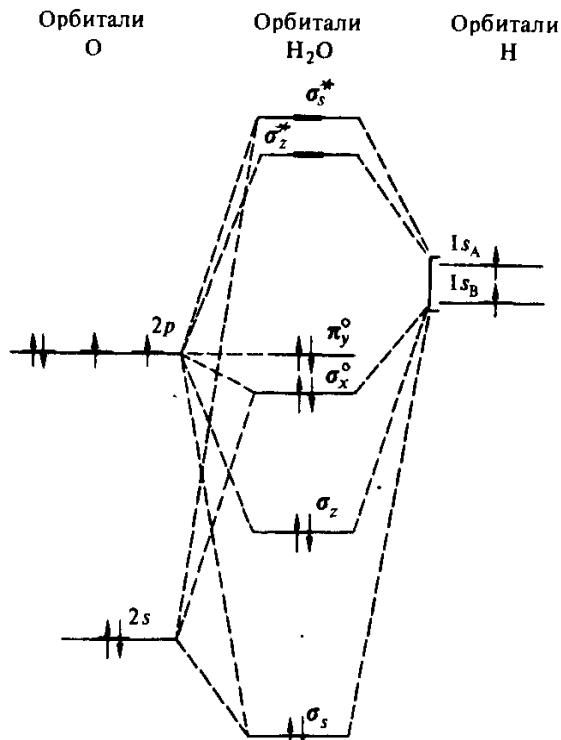
На чотири sp^3 -гібридні орбітали приходить шість електронів:



Дві sp^3 -гібридні орбітали атома кисню беруть участь в утворенні двох зв'язків О-Н. На двох інших sp^3 -гібридних орбіталях розташовані дві незв'язуючі електронні па-

ри, що викликає зменшення валентного кута порівняно з тетраедричним. Валентний кут води $\angle \text{НОН}$ становить 104.5° . Довжина зв'язку $d_{\text{О-Н}}$ у газовій фазі дорівнює 96 пм.

Відповідно до теорії МО розглянута модель молекули води відповідає розподілу восьми валентних електронів по двох зв'язуючих молекулярних орбіталях і наявності двох вільних розпушуючих орбіталей.

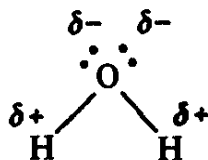


$$(\sigma_s^{\text{зв}})^2(\sigma_z^{\text{зв}})^2(\sigma_x)^2(\sigma_s^{\text{зв}})^2(\pi_y)^2(\sigma_z^{\text{розп}})^0(\sigma_s^{\text{розп}})^0$$

Таке пояснення підтверджується наявністю в молекули H_2O чотирьох перших потенціалів іонізації (27.3; 16.2; 14.5 і 12.6 eV).

Асоціація молекул води за рахунок водневих зв'язків. Як асоціюються молекули води за рахунок водневих зв'язків, було встановлено при рентгеноструктурному дослідженні кристалів льоду (Бернал, 1933; Полінг, 1935).

Молекула води може утворювати чотири водневі зв'язки, тому що має два атоми водню і дві незв'язуючі електронні пари.



Ця здатність молекули води й зумовлює будову води і льоду.

Усі кути між напрямками зв'язків у кристалі льоду тетраедричні, довжина зв'язків і їхні міцності – різні. Довжина основного ковалентного зв'язку $\text{O} - \text{H}$ дорівнює $1 \text{ \AA}$, а додаткового міжмолекулярного водневого зв'язку майже вдвічі більша – $1.76 \text{ \AA}$. Енергія основного зв'язку дорівнює 464 кДж, а водневого 21 кДж.

Як було встановлено за допомогою спектрів комбінаційного розсіювання, правильна тетраедрична структура води, у якій усі молекули з'єднані водневими зв'язками, стійка лише при дуже низьких температурах (-183°C). При більш високих те-

мпературах частина водневих зв'язків унаслідок теплового руху руйнується. Установлюється рівновага між молекулами води, асоційованими за рахунок водневих зв'язків, і неасоційованими молекулами. Однак і в рідкій воді водневі зв'язки зберігаються.

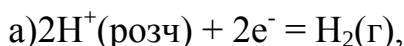
Фізичні властивості. Чиста вода – прозора безбарвна рідина без запаху і смаку. Смак і запах воді додають розчинені у ній домішкові речовини. Багато фізичних властивостей і характер їхньої зміни у чистої води аномальні. 1) Вода має максимальну густину при температурі $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вище і нижче цієї температури густина води зменшується. При твердненні відбувається подальше різке зменшення густини, тому об'єм льоду на 10 % більше однакового за масою об'єму води при тій самій температурі. Збільшення густини, тобто зменшення об'єму при підвищенні температури від $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ зумовлений зменшенням числа водневих зв'язків, що зумовлюють тетраедричне розташування молекул, що являє собою дуже пухку структуру. При зменшенні числа водневих зв'язків росте число молекул води, неасоційованих за рахунок водневих зв'язків, що більш щільно упаковані, ніж зв'язані водневими зв'язками. 2) У води аномально високі температури, ентальпії та ентропії плавлення і кипіння. Це зв'язано з тим, що поблизу температури плавлення руйнується приблизно 15 % загальної кількості водневих зв'язків, при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – приблизно половина, а при переході води у газоподібний стан руйнуються усі водневі зв'язки. 3) Високий поверхневий натяг води і значне зменшення в'язкості при нагріванні спричинені асоціацією молекул води за рахунок водневих зв'язків. Завдяки здатності змочувати поверхню і високому поверхневому натягу вода може підніматися на велику висоту у вузьких трубках – капілярах, що має дуже важливе значення в природі, зокрема, для рослин. 4) Вода характеризується найбільшою з усіх рідких і твердих речовин питомою теплоємністю ($4.18\text{ Дж}/(\text{м}^{\circ}\text{K})$ при 293 K). Це спричинене тим, що при нагріванні води частина теплоти витрачається на розрив водневих зв'язків (енергія розриву водневого зв'язку 21 кДж/моль). Зміна теплоємності з температурою також аномальна. 5) Вода має високу теплопровідність ($0.598\text{ Дж}/(\text{м}^{\circ}\text{C}^{\circ}\text{K})$ при 273 K). 6) Чиста вода майже не проводить електричний струм. 7) Незвичайно висока діелектрична проникність води також спричинена наявністю водневих зв'язків.

Оксид ізотопу водню D_2O називається важкою водою. У звичайній природній воді присутня $\sim 0.02\text{ }%$ важкої води. При електролізі звичайної води важка вода накопичується в електролізері. Густина, температури плавлення і кипіння, теплоємність, теплота випаровування, в'язкість важкої води більші, ніж у звичайної. Важка вода отруйна внаслідок гірших порівняно із звичайною водою розчинюючих властивостей.

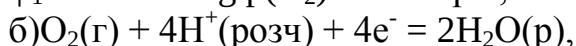
Хімічні властивості води

Вода є дуже реакційноздатною речовиною, що пояснюється такими причинами: 1) орієнтаційною взаємодією з полярними молекулами інших речовин; 2) утворенням водневих зв'язків з полярними молекулами інших речовин, дипольний момент яких близький до дипольного моменту H_2O ; 3) проявом донорних властивостей з боку атома кисню щодо часток - акцепторів електронних пар; 4) електролітичною дисоціацією за звичайних умов з утворенням іонів H^+ (H_3O^+) і OH^- .

Вода може бути відновлена (з утворенням H_2) і окислена (з утворенням O_2).



$$\varphi_1 = -0.0295 \lg p(H_2) - 0.059 \text{ рН},$$

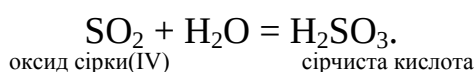
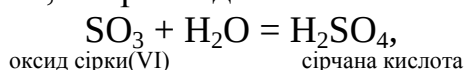


$$\varphi_2 = 1.23 + 0.0147 \lg p(O_2) - 0.059 \text{ рН}.$$

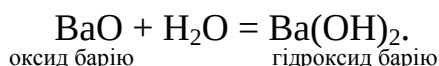
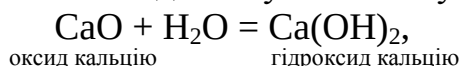
Крім того, вода може вступати в реакції без зміни ступеня окислення, функціонувати як ліганд у комплексних сполуках.

1) Взаємодія з металами з виділенням H_2 . Відновлення H_2O з виділенням H_2 відбувається також при дії деяких іонів з малим зарядом, наприклад, Cr^{2+} (переходить в Cr^{3+}).

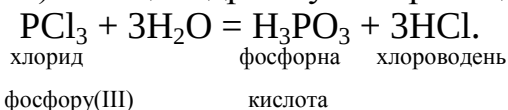
2) Взаємодія з оксидами. З оксидами неметалів вода реагує, утворюючи кислоти, наприклад:



З оксидами лужних та лужноземельних металів вода дає основи, наприклад:

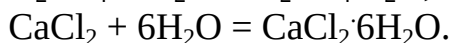
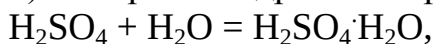


3) Реакції гідролізу. Наприклад:



Більшість солей у воді гідролізується. Гідролізуються також білки.

4) Утворення гідратів та кристалогідратів, наприклад:

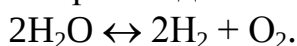


5) Окиснення H_2O з виділенням O_2 відбувається під дією F_2 , деяких багатозарядних катіонів, наприклад Co^{3+} (переходить у Co^{2+}), і складних аніонів, утворених елементами у високих ступенях окиснення.



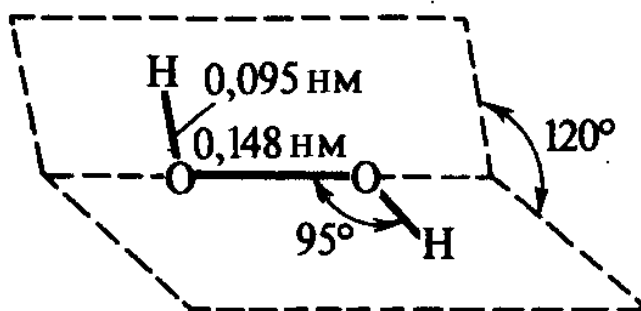
Ще активніше окиснюють воду озон, XeO_3 , XeF_6 , XeO_6^{4-} .

6) Для води характерна висока стійкість до термічної дисоціації. Водяна пара починає розкладатися на H_2 і O_2 при температурах вищих 1000°C :



Пероксид водню

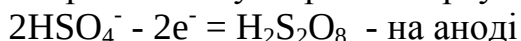
Пероксид водню H_2O_2 був відкритий у 1818 р. Л. Тенаром. Будову молекули було визначено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.



Молекула H_2O_2 має будівлю косого ланцюга, два зв'язки $\text{O} - \text{H}$ розташовані не симетрично, а в двох площинах під кутом 120° . Атоми кисню зв'язані неполярним ковалентним зв'язком, а зв'язки між атомами водню і кисню внаслідок зсуву загальних електронних пар у бік кисню полярні. Тому молекула H_2O_2 сильнополярна, $\mu = 0.70 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Енергія зв'язку $\text{O} - \text{O}$ (210 кДж/моль) значно менша енергії зв'язку $\text{O} - \text{H}$ (468 кДж/моль). Між молекулами H_2O_2 виникає досить міцний водневий зв'язок, що призводить до їхньої асоціації. H_2O_2 – ендотермічна сполука ($\Delta H = 98$ кДж/моль).

Способи добування

1) Електролітичне утворення персульфат-іона та його подальший гідроліз.



надсірчана кислота

(пероксодисірчана)

електроліз

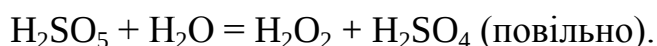


Надсірчана кислота гідролізується в дві стадії:



мононадсірчана

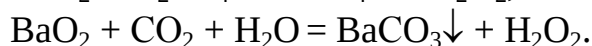
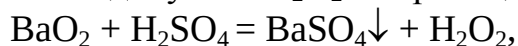
кислота, кислота Каро



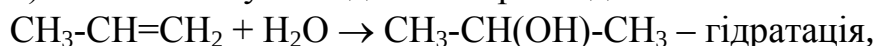
H_2O_2 швидко видаляють перегонкою при високій температурі та низькому тиску.

2) У промисловому масштабі H_2O_2 також добувають аутоокисненням 9,10-діоксиантраценів (антрахінолів), наприклад 2-етилантрахінолу, у циклічному безперервному процесі.

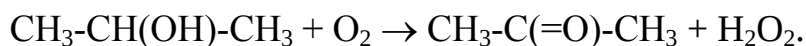
3) Можна добувати H_2O_2 з пероксиду барію:



4) Окиснення вуглеводнів. Наприклад:



ізопропіловий спирт



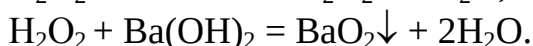
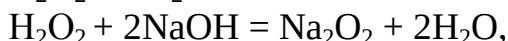
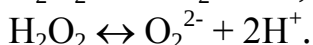
ацетон

Фізичні властивості. Безводний H_2O_2 – сиропоподібна рідина блідо-голубого кольору, без запаху. Розбавлений розчин має неприємний «металевий» смак. Густина 1.45 г/см^3 при 20°C . У зв'язку з наявністю водневого зв'язку температури плавлення (-0.42°C) і кипіння (152.1°C) досить високі. З водою змішується у будь-яких співвідношеннях завдяки виникненню нових водневих зв'язків, розчиняється у

спирті та в ефірі. Висока в'язкість також зумовлена водневими зв'язками. Поверхнєве натягнення вище, ніж у води. Діелектрична проникність чистої рідини при 25°C дорівнює 93, а її 65 %-ного розчину у воді – 120. При концентраціях понад 65 % дуже вибухонебезпечний. У продаж поступає 30 % водний розчин (пергідроль) або 3 % розчин. У вигляді чистої речовини або концентрованого розчину спричинює опіки шкіри (білі плями, які через деякий час зникають) і слизових оболонок.

Хімічні властивості

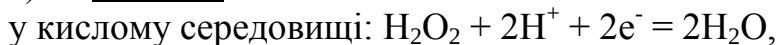
1) Пероксид водню є дуже слабкою кислотою:



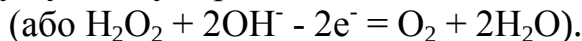
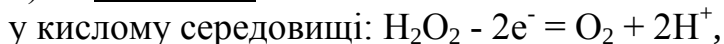
Оскільки кислота H_2O_2 слабка, її солі повністю гідролізуються.

2) Внаслідок того, що у пероксиді водню кисень формально має проміжний ступінь окиснення (-1), H_2O_2 може поводитися і як окисник, і як відновник.

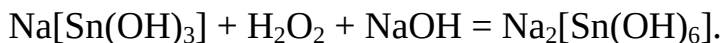
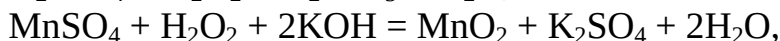
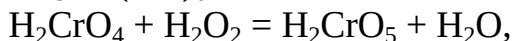
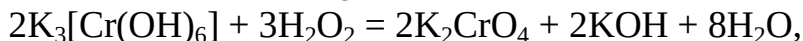
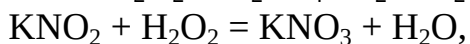
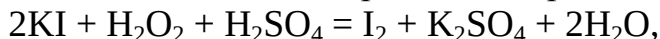
а) як окисник:



б) як відновник:

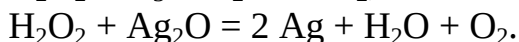
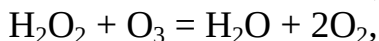
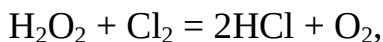
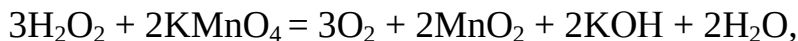


Окисні властивості пероксидів виражені сильніше, ніж відновні:

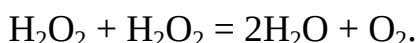


При дії конц. розчинів H_2O_2 на папір, тирсу або інші горючі речовини відбувається їх самозаймання.

Відновні властивості H_2O_2 виявляє лише у реакціях із сильними окисниками:



Для пероксиду водню характерний також розпад за типом диспропорціонування:



Цей розпад прискорюється у присутності MnO_2 , високодисперсних металів Pt, Ag, багатьох іонів d-елементів: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} та ін.; при освітленні, нагріванні і може перебігати з вибухом.

3) Пероксид водню у вигляді H_2O_2 , HO_2^- та O_2^{2-} здатний бути лігандом у комплексних сполуках. Наприклад, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$, $[\text{Ti}(\text{HO}_2)]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{O}_2)]^{2+}$ та $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH}]^+$.

Пероксокислоти. Кислоти, що містять пероксидну групу, називаються пероксо-кислотами (надкислотами). Їхніми прикладами є

Пероксомонофосфорна кислота H_3PO_5

Пероксодисірчана кислота (динадсірчана) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Пероксосірчана кислота (мононадсірчана) H_2SO_5

Пероксоазотна кислота HNO_4

Пероксокарбонат натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$

Надвугільна кислота, як і вугільна, не існує у вільному стані.

При гідролізі пероксокислот утворюється пероксид водню. Їхня характерна властивість – розкладатися з виділенням кисню, тобто вони є окислювачами, іноді більш сильними, ніж H_2O_2 .

Кисень

Електронна конфігурація $1s^2 2s^2 2p^4$

Порядковий номер 8. Атомна маса 15.9994

Ковалентний радіус атома 0.066 нм

Радіус іона O^{2-} 0.140 нм

Іонізаційні потенціали, еВ: I 13.614; II 35.11; III 54.89

Спорідненість до електрона (кДж/моль):

приєднання одного електрона +48.0

приєднання двох електронів -418.0.

Віносна електронегативність 3.5

Енергія дисоціації молекули 493.2 кДж/моль

Масові числа природних ізотопів: 16, 17, 18

Проста речовина:

температура плавлення -218.8 °C,

температура кипіння -182.97 °C

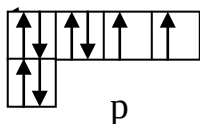
Густина $1.429 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$

Вміст у земній корі 47 мас. %

Електродний потенціал $\text{O}_2 + 2e^- = \text{O}^{2-} + 0.401 \text{ В}$

Ступені окислення у сполуках -2, (+1, +2), -1, +4

Кисень – елемент другого періоду, головної підгрупи VI групи



s

Відповідно до правила Хунда в атомі кисню два 2p-електрони знаходяться на різних орбіталях і, отже, не спарені, тобто атом кисню є бірадикалом і виявляє парамагнетизм.

Поширення кисню. Кисень - найпоширеніший на Землі елемент, його вміст у земній корі 47,0 % (мас.) або 55,1 % (ат.).

У вільному стані кисень перебуває в повітрі, 20,99 % (об.) або 23,14 % (мас.). У верхніх шарах атмосфери міститься також озон O_3 , його максимальна концентрація припадає на висоту близько 25 км. Товщина озонового шару така, що якби O_3 пере-

бував при атмосферному тиску, вона склала би близько 3 мм. Озоновий шар затримує згубне для всіх організмів жорстке випромінювання Сонця. В атмосфері перебуває близько $1,1 \cdot 10^{15}$ т кисню. У зв'язаному вигляді він перебуває у воді в кількості 88,9 %. Форми зв'язаного кисню – оксиди металів і неметалів, солі кисневих кислот, вода та ін. – становлять більшу частину речовин, з яких складається наша планета – її атмосфера, гідросфера та літосфера. Відомо більше 1400 мінералів, що містять кисень. Кисень становить майже 50 % маси силікатів – найпоширеніших мінералів, у глині міститься 56 % (мас.) кисню, у піску – 53 % (мас.) кисню. Крім того, кисень входить до складу карбонатів земної кори. Він є обов'язковою частиною організмів тварин і рослин у складі білків, жирів і вуглеводів. У людському організмі міститься до 65 % (мас.) кисню.

Будова молекули O_2 . а) З погляду МВС. Атом кисню в основному стані має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$, тобто містить два неспарених електрони. Тому два атоми з'єднуються, утворюючи два двохелектронні зв'язки.

Така будова молекули пояснює енергію зв'язку 493.2 кДж/моль, тоді як енергія одинарного зв'язку O-O всього 210 кДж/моль; і міжядерна відстань у O_2 (0.1207 нм), менша від довжини одинарного зв'язку O-O (0.148 нм). Однак МВЗ не може пояснити парамагнетизм молекули кисню.

б) З погляду ММО.

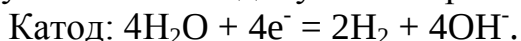
Молекулярные орбита- ли и свойства	O_2^+ [O≡O] ⁺	O_2 [O—O]	O_2^- [O—O] ⁻	O_2^{2-} [O—O] ²⁻	
σ_z^*	—	—	—	—	
π_x^*, π_y^*	↑ —	↑ ↑	↑↑ ↑	↑↑ ↑↑	
π_x, π_y	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑	↑↑ ↑↑	
σ_z	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	
σ_s^*	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	
σ_s	↑↑	↑↑	↑↑	↑↑	
		O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
Порядок зв'язку		2.5	2	1.5	1
Міжядерна відстань, нм		0.112	0.1207	0.132	0.149
Енергія дисоціації, кДж/моль		642	494	394	210

Найбільш стійка двохатомна молекула O_2 . Значення її парамагнетизму відповідає наявності двох неспарених електронів:

$$(\sigma_s^{зв})^2 (\sigma_s^{розп})^2 (\sigma_z^{зв})^2 (\pi_{x,y}^{зв})^4 (\pi_x^{розп})^1 (\pi_y^{розп})^1 (\sigma_z^{розп})^0$$

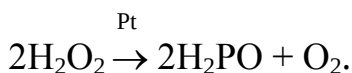
У молекулі O_2 на 8 зв'язуючих електронів приходить 4 розпушуючих, тому порядок зв'язку дорівнює 2.

Способи добування кисню. Лабораторні способи. Чистий кисень у лабораторних умовах можна добути електролізом розчину КОН з нікелевими електродами.

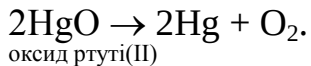


Анод: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

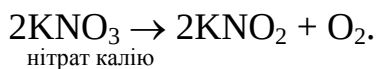
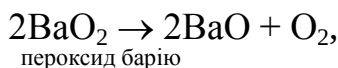
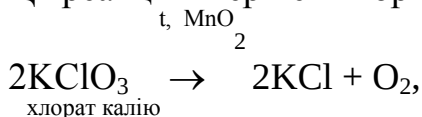
Невеликі кількості O_2 зручно добувати розкладом H_2O_2 :



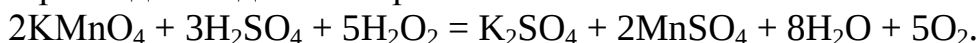
Для добування O_2 можна використовувати реакції термічного розкладу ряду речовин:



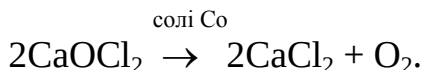
Ця реакція вперше використана для добування O_2 Прістлі та Лавуазьє.



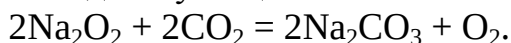
Зручним лабораторним методом добування невеликих кількостей O_2 є реакція між пероксидом водню та перманганатом калію:



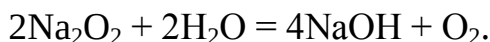
Можна добути кисень розкладанням хлорного вапна:



У кисневих ізолюючих приладах здійснюють реакцію пероксидів лужних металів з оксидом вуглецю:



Зручним лабораторним способом добування O_2 є також розклад пероксидів водою:



Технічні способи. У промисловості кисень добувають, в основному, ректифікацією (фракціонованою перегонкою) рідкого повітря на перегінних установках з колонами. Цей процес (процес Лінді) можливий за рахунок того, що при нормальному тиску азот закипає при температурі на $12,8^\circ$ нижче температури кипіння кисню.

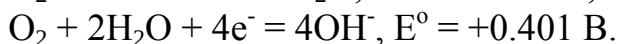
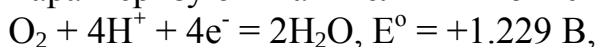
Крім того, кисень добувають як побічний продукт при добуванні водню електролізом води.

Фізичні властивості. O_2 - безбарвний газ без запаху та смаку. Внаслідок поганої здатності до деформації електронної оболонки молекули O_2 слабо поляризуються, тому міжмолекулярні зв'язки між ними дуже слабкі. З цієї ж причини температури плавлення ($-218,8^\circ\text{C}$) та кипіння ($-182,97^\circ\text{C}$) дуже низькі. Кисень погано розчиняється у воді: при нормальному атмосферному тиску 1 л води розчиняє 48.9 мл газоподібного O_2 при 0°C та 31 мл при 20°C . Добре розчиняється в органічних розчинниках.

Рідкий кисень світло-блакитного кольору, а твердий - кристали синього кольору. У рідкому стані він має більшу густину, ніж вода. Оскільки кисень складається з парамагнітних молекул, він у рідкому та твердому станах притягується магнітом. У твердому стані зафіксовані α -, β -, γ -модифікації (-219° , -229° , -249°C).

Хімічні властивості

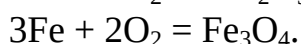
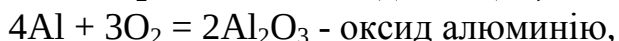
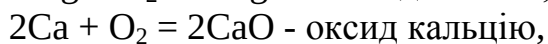
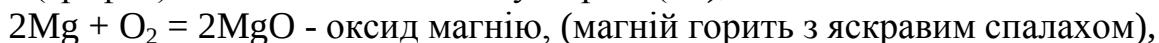
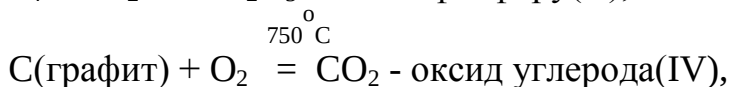
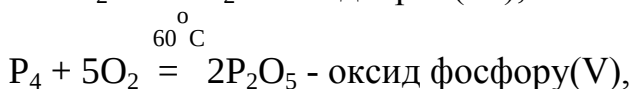
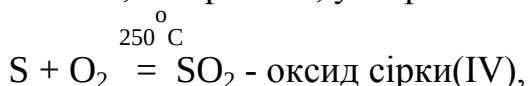
Велика міцність молекули O_2 зумовлює великі енергії активації більшості реакцій окиснення, що роблять кисень за звичайних умов малоактивним. Дисоціація молекул O_2 на атоми стає помітною лише при 2000°C ; вона має місце також при поглинанні УФ випромінювання (фотоліз). При нагріванні і у присутності каталізатора кисень виявляє високу хімічну активність, поступаючись лише фтору. З більшістю простих речовин взаємодіє безпосередньо, утворюючи оксиди; лише по відношенню до фтору виявляє відновні властивості. Окиснювальну активність O_2 у водному розчині характеризують такі величини окиснювальних потенціалів:



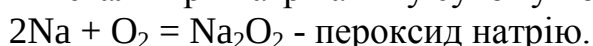
Майже всі реакції окиснення киснем перебігають з виділенням енергії. Окиснення буває повільним і швидким. Приклади повільного окиснення - утворення іржі на залізних предметах, засвоєння їжі організмом, гниття органічних залишків, старіння гуми, отвердження масляних фарб. Швидке окиснення, що часто супроводжується появою полум'я, називається горінням.

Кисень утворює хімічні сполуки зі всіма елементами (за винятком He, Ne і Ar). Безпосередньо реагує зі всіма простими речовинами (зазвичай для цього потрібне нагрівання), крім галогенів (виняток – фтор), благородних металів Ag, Au, платинових металів (виняток – осмій), благородних газів. Їхні оксиди добувають непрямим шляхом.

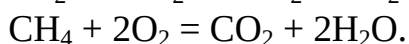
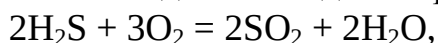
1. Взаємодія з простими речовинами. Внаслідок взаємодії кисню з металами та неметалами, як правило, утворюються оксиди:



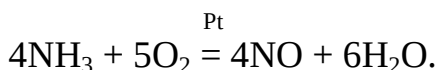
Лужні метали при нагріванні у сухому повітрі дають пероксидаи:



2. Взаємодія із складними речовинами.



Реакції окиснення прискорюються у присутності каталізаторів (каталітичне окиснення). Наприклад:



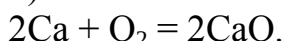
Сполуки кисню

Кисень утворює чотири типи сполук: оксиди, що містять O^{2-} ; пероксиди, що мають пероксогрупу $-\text{O}-\text{O}-$ (формальний ступінь окислення O^{-1}); надпероксиди, у структурі яких є іон O_2^- , і озоніди, що містять O_3^- . Іони O_2^- і O_3^- можна розглядати як молекули O_2 і O_3 , що приєднали електрон, що займає розпушуючу орбіталь.

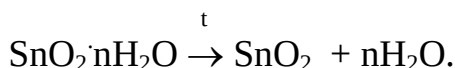
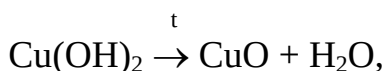
Оксиди

Способи добування

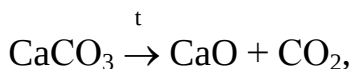
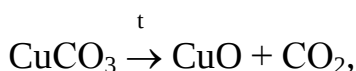
1) Окиснення елементів киснем у вільному вигляді.



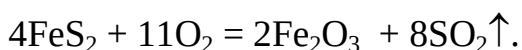
2) Прожарювання гідроксидів або гідратованих оксидів.



3) Термічний розклад солей кисневих кислот (карбонатів, сульфатів, сульфітів, нітратів тощо).



4) Окиснення складних речовин вільним киснем або кисневмісними сполуками.



Хімічний зв'язок в оксидах. Мірою міцності зв'язку в оксидах служить ентальпія утворення. Міцність зв'язку в оксидах знаходиться в прямій залежності від її полярності. Полярність зв'язків Е-О залежить від різниці відповідних електронегативностей. Різниця електронегативностей визначає приналежність сполуки до того чи іншого типу. В міру зменшення різниці між електронегативностями ΔEO кисню і зв'язаного з ним в оксиді елемента негативний заряд на атомі кисню знижується, що є проявом зменшення ступеня іонності (полярності) зв'язку Е-О. Це можна ілюструвати на прикладі оксидів елементів третього періоду.

Характеристика	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
ΔEO	2.6	2.3	2.0	1.7	1.4	1.0	0.5
Ефективний заряд на атомі О	-0.81	-0.42	-0.31	-0.23	-0.13	-0.06	-0.01
Ступінь іонності зв'язку Е-О.	75	64	54	44	33	19	5

%								
$\Delta H^\circ_{\text{обр}}, \text{кДж/екв}$	-208.1	-301.0	-273.7	-211.3	-	-66.6	-18.8	
					150.7			
Характер	Сильна основа	Слабка основа	Амфоте- рний	Слабка кислота	Кис- лота сере- дньої сили	Сильні лоти	кис-	

Оксиди елементів головних підгруп зі значним парціальним зарядом на атомі кисню є іонними сполуками (Na_2O , CaO). Сполуки з небагато меншим парціальним зарядом на атомі кисню мають полімерну будову, причому зв'язок елемент – кисень у них здобуває значною мірою ковалентного характеру (B_2O_3 , SiO_2). Оксиди з атомами кисню, на яких зосереджений дуже невеликий негативний заряд, являють собою молекулярні речовини (P_2O_5 , CO_2 , оксиди азоту, сірки і деякі оксиди галогенів).

Фізичні властивості. Оксиди неметалів у переважній більшості випадків – гази, легколеткі рідини чи легкоплавкі тверді речовини. Більшість оксидів металів більш-менш тугоплавкі. Виняток являють рідкий Mn_2O_7 , тверді, але дуже легкоплавкі RuO_4 (25°C) і OsO_4 (41°C). Найбільш тугоплавкі оксиди Be, Mg, Ca, Zr, Hf і Th, температури плавлення яких лежать у межах $2500\text{--}3000^\circ\text{C}$. Багато оксидів перехідних металів виявляють властивості напівпровідників з електронною або дірковою провідністю, а полімерні оксиди з високим ступенем агрегації характеризуються металевим типом провідності. Наприклад: MnO , Cu_2O , FeO – діркова, Cr_3O , Ti_6O , Ti_3O – металева провідність.

Хімічні властивості

За хімічними властивостями оксиди зручно класифікувати відповідно до їхнього кислотного або основного характеру у водній системі. Оксиди підрозділяються на солетворні та несолетворні (байдужі). Несолетворні оксиди - CO , NO , N_2O . Солетворні оксиди підрозділяються на основні, кислотні та амфотерні.

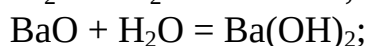
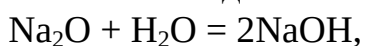
Основні оксиди дають основи при взаємодії з водою або утворюються при зневодненні гідроксидів, а з кислотами утворюють солі та H_2O .

Кислотні оксиди при взаємодії з водою дають кислоти, а з основами - сіль та H_2O .

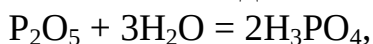
Амфотерні оксиди взаємодіють з кислотами та основами, проявляючи основні властивості по відношенню до сильних кислот і кислотні по відношенню до сильних основ.

1) Взаємодія з водою.

Основні оксиди:

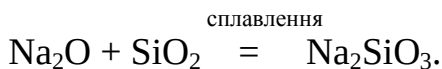
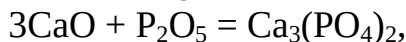
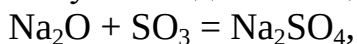


кислотні оксиди:

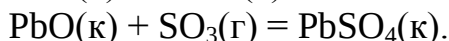
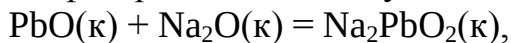


Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють.

2) Взаємодія оксидів. Чим більше відрізняються за характером оксиди, тим краще вони вступають до взаємодії один з одним і утворюють солі.

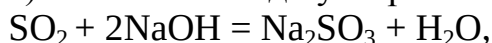


Амфотерні оксиди можуть взаємодіяти і з основними, і з кислотними оксидами:

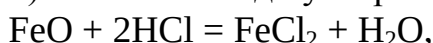


3) Взаємодія з кислотами та основами:

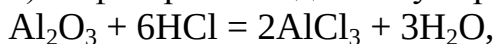
а) кислотні оксиди утворюють солі з основами:



б) основні оксиди утворюють солі з кислотами:



в) амфотерні оксиди можуть реагувати і з кислотами, і з лугами:



основний



кислотний

Пероксиди та надпероксиди

Для молекули O_2 енергія іонізації 12.08 еВ, а спорідненість до електрону 0.44 еВ. Тому молекула O_2 може втрачати електрони з утворенням молекулярних іонів типу O_2^+ чи приєднувати електрони з утворенням молекулярних іонів типу O_2^- і O_2^{2-} .

Приєднання одного електрона до молекули O_2 спричинює утворення надпероксид-іона O_2^- (супероксид-іона):



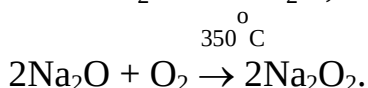
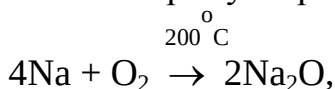
Похідні радикала O_2^- називаються надпероксидами (супероксидами).

Приєднуючи два електрони, молекула O_2 перетворюється в пероксид-іон O_2^{2-} , у якому атоми зв'язані одним двоелектронним зв'язком, і тому він діамagnetний:

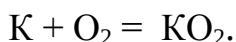


Похідні іона O_2^{2-} називаються пероксидами.

Добування пероксидів і надпероксидів. Усі пероксиди можуть бути добути обмінною реакцією між H_2O_2 і гідроксидом відповідного металу. Прямим синтезом з киснем можна добути пероксиди всіх лужних металів (крім Li) і барію. Процес йде ступінчасто через утворення оксиду:



Супероксиди (надпероксиди) дуже активних металів (K, Rb, Cs) утворюються при спалюванні металів у повітрі, збагаченому киснем:

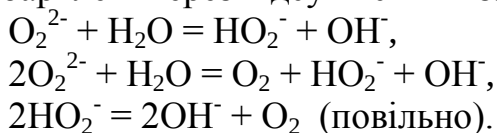


Надпероксид натрію NaO_2 можна добути лише окисленням пероксиду натрію киснем при 300 атм і 500°C .

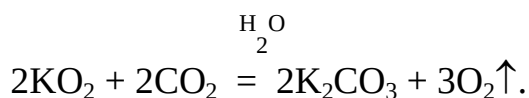
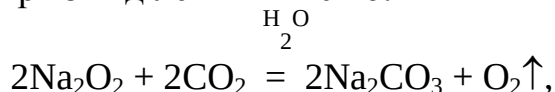
Хімічний зв'язок у пероксидах і надпероксидах. Іонні пероксиди, що містять іони O_2^{2-} , утворюють лужні метали, Ca, Sr і Ba. Ряд інших електропозитивних металів (Mg, метали ІІВ групи, лантаніди, іон уранілу UO_2^{2+}) також утворюють пероксиди, що мають проміжний характер між іонними і ковалентними. Надпероксиди, що містять іони O_2^- , відомі лише для найбільш електропозитивних металів.

Властивості пероксидів і надпероксидів

Наявність неспареного електрона робить надпероксиди парамагнітними речовинами та зумовлює їхнє забарвлення (від жовтого до жовтогарячого). Пероксиди незабарвлені через відсутність и взаємодіють з водою, даючи лужну реакцію:



Усі пероксиди і надпероксиди - дуже сильні окислювачі. Вони окисляють паливі матеріали, викликаючи їхнє запалення, реагують з вологою і вуглекислим газом повітря з виділенням кисню:

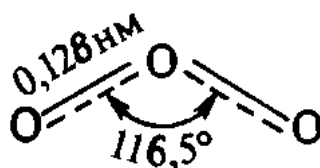


Пероксиди є відновниками щодо таких сильних окисників, як перманганат, гіпохлорит, оксид срібла(II) у кислих та нейтральних, а також PbO_2 та йодат у кислих розчинах.

Іонні пероксиди утворюють гідрати, що добре кристалізуються, та аддукти з H_2O_2 : $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$, $CaO_2 \cdot 8H_2O$, $Na_2O_2 \cdot 4H_2O_2$, $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$, $Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O$.

Озон

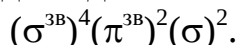
Озон – по-грецьки «пахучий». Озон відкритий Шенбейном у 1839 р. Його можна розглядати як похідне, в якому кисень виявляє ступінь окислення +4. Молекула O_3 має куту форму.



Довжина зв'язку d_{OO} (127.17 нм) є проміжною між довжиною одинарного (149 нм) та подвійного зв'язку (120.7 нм). Тому можна вважати, що в молекулі O_3 порядок зв'язку 1.5. Валентний кут $116^\circ 47'$. Молекула O_3 має деяку полярність, $\mu = 1.59 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. $\Delta H_f^\circ O_3(g) = +142.3$ кДж/моль.

Будову молекули O_3 можна пояснити так. а) З погляду МВЗ, центральний атом кисню знаходиться в стані sp^2 -гібридизації за рахунок $2s$, $2p_x$ - і $2p_z$ -орбіталей. Дві з трьох гібридних sp^2 -орбіталей центрального атома утворюють два σ -зв'язки О-О (дві молекулярні трицентрові σ^{3B} -орбіталі). Третя sp^2 -гібридна орбіталь (молекулярна майже незв'язуюча σ_x -орбіталь) містить незв'язуючу електронну пару. $2p_y$ -орбіталь центрального атома розташована перпендикулярно площині молекули, а $2p_y$ -

орбіталі крайніх атомів беруть участь в утворенні трицентрового π_{p-p} - зв'язку (молекулярна, трицентровая π^{3b} -орбіталь). б) З погляду ММО, незбуджений стан молекули O_3 відповідає такому заповненню МО:



Інші електрони заповнюють незв'язуючі орбіталі, локалізовані у периферичних атомів.

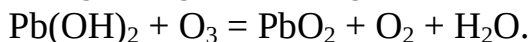
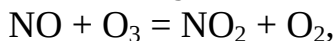
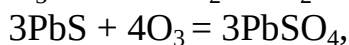
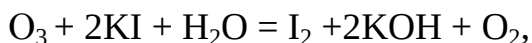
Фізичні властивості. Озон – синій газ із різким подразнюючим запахом. Температури плавлення ($-192,7^\circ C$) і кипіння ($-111,9^\circ C$) вищі, ніж у O_2 , вища і його розчинність у воді (5 об. у 10 об. води). Ще краще він розчинний у тетрахлориді вуглецю (31 об. O_3 у 10 об. CCl_4), сірковуглеці та інших рідких органічних речовинах. Озон діамагнітний. Суміші, що містять більше 70% O_3 , - вибухові. Озон отруйний, ГДК у повітрі $10^{-5}\%$. Подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів.

Хімічні властивості

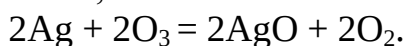
Озон дуже ендотермічний, проте при кімнатній температурі при відсутності каталізаторів і без УФ опромінення він розкладається досить повільно. При температурі близько $100^\circ C$ він швидко розкладається навіть під час відсутності каталізаторів:



Озон - сильний окисник. Його окисні властивості виражені незрівнянно сильніше, ніж у кисню, причому в кислих розчинах окисні властивості озону посилюються.

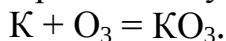


З більшістю простих речовин озон реагує безпосередньо, за винятком благородних газів, платини та золота.



Озон бурхливо реагує з багатьма органічними речовинами. Спирт, ефір, скипидар при зіткненні з ним спалахують. Каучук дуже швидко руйнується озоном. Він розкладає також органічні барвники.

При дії озону на лужні метали утворюються озоніди:



Добування

Озон утворюється у процесах, що супроводжуються виділенням атомарного кисню, а також при дії на молекулярний кисень потоку електронів, протонів, короткохвильового випромінювання, тобто за рахунок радіохімічних і фотохімічних реакцій.

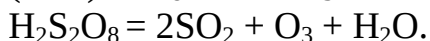
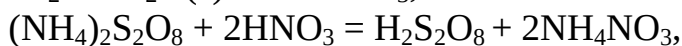
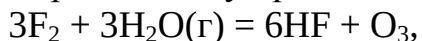
До таких процесів відносяться такі:

- 1) Електричні розряди у кисні або повітрі. Так зазвичай добувають озон в лабораторії; для цього застосовують прилади, звані озонаторами.
- 2) Нагрівання кисню при високій температурі.

3) При дії короткохвильового УФ випромінювання кисень частково перетворюється на озон.

4) При електролізі водних розчинів кислот (HClO_4 , H_2SO_4 тощо) з інертними електродами на аноді утворюється кисень у вигляді вільних атомів, частина яких утворює молекули O_2 , а інша частина сполучається з цими молекулами з утворенням O_3 .

5) Утворення озону при хімічних реакціях.



6) Озон утворюється при радіолізі води, розкладі пероксидів.

Озоніди. Озоніди – це сполуки, що складаються з позитивно заряджених іонів металу та негативно заряджених іонів O_3^- . Вони утворюються при дії озону на найбільш активні метали, а також при взаємодії озону з гідроксидами цих металів:



Озоніди нестійкі, легко розкладаються на надпероксида та кисень:



У воді озоніди гідролізуються з виділенням кисню і відщепленням радикалів $\cdot\text{OH}$ (без утворення H_2O_2) за типом:

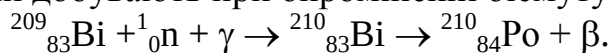


Позитивні ступені окислення кисню виявляються у його сполуках із фтором, а також в іоні O_2^+ :



Лекція 4 **Халькогени**

Поширення халькогенів. Вміст сірки у земній корі становить $5 \cdot 10^{-2} \%$, селену - $8 \cdot 10^{-5} \%$, телуру - $1 \cdot 10^{-7} \%$, ^{210}Po - продукт радіоактивного розпаду урану, у незначних кількостях присутній в мінералах, що містять уран ($T_{1/2}$ для ^{210}Po 138 діб). Тепер полоній добувають при опроміненні бісмуту в ядерних реакторах:



Форми знаходження сірки в природі різноманітні. Порівняно рідко трапляються самородні родовища сірки. Вона залягає переважно у вулканічних районах, де є продуктом реакцій, пов'язаних з виверженнями, зокрема реакції між SO_2 і H_2S , виявлених у вулканічних газах. Крім того, поклади, що мають промислове значення, утворюються за рахунок того, що сірководень, яким іноді багаті підземні води, може окиснюватися в організмах особливих бактерій, що живляться їм, до вільної сірки.

Відповідно до характерних ступенів окиснення сірка трапляється в природі у вигляді сульфідних і сульфатних мінералів. Природні сульфати утворюють, в основному, s-елементи, а сульфіди - це сполуки менш активних металів. Сульфідні мінерали ділять на колчедани - світлі з металевим блиском; блиски - темні з металевим відливом; обманки - темні без металевого блиску або частіше світлі, прозорі.

FeS_2 - сірчаний колчедан, залізний колчедан, пірит,
 FeCuS_2 - мідний колчедан, халькопірит,
 FeAsS - арсеновий колчедан, міспікель, арсенопірит,
 PbS - свинцевий блиск, галеніт,
 Cu_2S - мідний блиск, халькозин,
 MoS_2 - молибденовий блиск, молибденіт,
 Ag_2S - срібний блиск, аргентит,
 Sb_2S_3 - сурм'яний блиск, стибніт, сіра сурм'яна руда,
 ZnS - цинкова обманка, сфалерит,
 HgS - кіновар,
 As_4S_4 - реальгар,
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - мірабіліт, глауберова сіль,
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - гіпс,
 CaSO_4 - ангідрит,
 BaSO_4 - барит, важкий шпат,
 SrSO_4 - целестин,
 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - кізерит (гірка сіль),
 $\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, або $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - каїніт.

Легкорозчинні сульфати поступово накопичуються в морській воді, чим і пояснюється присутність у ній іонів SO_4^{2-} . У світовому океані міститься $9 \cdot 10^{-2} \%$ сірки. Крім сульфатів, у водах деяких морів, океанів і мінеральних джерел міститься сірководень. Органічні похідні сірки входять до складу кам'яних вугіль, нафти, природних газів, сланців. У складі білків сірка міститься в організмах тварин і рослин, особливо багато сірки в кератині волосся, пір'я та вовни.

Селен і телур - розсіяні елементи, а полоній - рідкісний елемент. Власні мінерали селену і телуру трапляються вкрай рідко.

Cu_2Se – берцеліаніт,

Ag_2Se – науманіт,
 PbSe – клаустаніт,
 $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – халькоменіт,
 $\text{PbSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – керстеніт,
 AuAgTe_4 - сільваніт,
 Ag_2Te - гесит,
 AuTe_2 - калаверит,
 PbTe – алтаїт,
 Bi_2Te_3 – теллуробісмутит,
 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ – тетрадиміт.

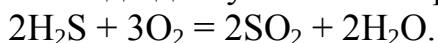
усього телуру утворює близько 40 мінералів.

Найбільше характерно для селену і телуру спільне знаходження з такими металами, як мідь, свинець, ртуть, срібло, золото. Селен у невеликих (слідових) кількостях присутній у багатьох природних сульфідах (галеніт, пірит, халькопірит, сфалерит, халькозин) у вигляді ізоморфних домішок. Деякі рослини, наприклад айстри, здатні концентрувати селен, витягаючи його із ґрунту.

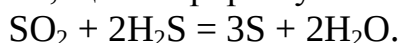
Добування халькогенів. Сірка. 1. Головним чином сірку добувають виплавною самородної сірки безпосередньо в місцях її залягання під землею.

2. Виділення сірки при десульфуризації газів, що містять SO_2 і H_2S (природний газ, газів, що утворюються при випалі сульфідних руд, продуктів газифікації вугілля - водяний, повітряний та світильний газ).

У так званому процесі Клауса елементарну сірку добувають окисненням H_2S , що виділяють з нафтових попутних газів і сирової нафти за допомогою 2-гідроксиетиламіну ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). Процес Клауса складається з двох стадій. На першій стадії деяку кількість сірководню окиснюють до діоксиду сірки:

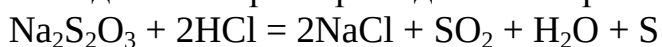


На другій стадії діоксид сірки в присутності каталізатора вводять у реакцію з сірководнем, що не прореагував:

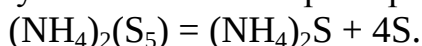


Каталізатором звичайно служать Fe_2O_3 і Al_2O_3 , процес ведуть при 300°C .

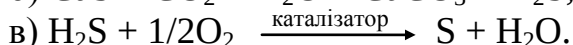
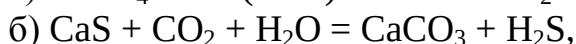
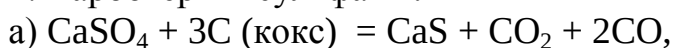
3. Виділення сірки при підкисленні розчину тіосульфату натрію:



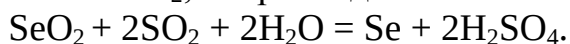
і як кубовий залишок при перегонці розчину полісульфіду амонію:



4. Карботермія сульфатів:

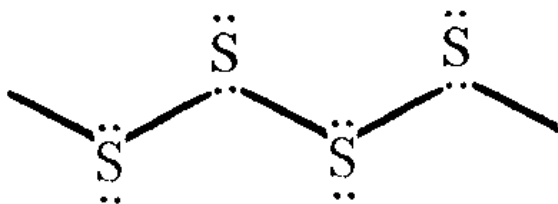


Селен і телуру добувають з відходів кольорової металургії та сірчаноокислотної промисловості. При витягу їх переводять у стан E^{+4} з подальшим відновленням за допомогою SO_2 , наприклад:

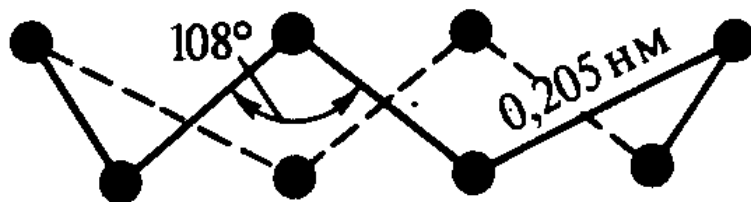


Фізичні властивості. Алотропні та поліморфні модифікації. Сірка істотно відрізняється від першого елементу своєї підгрупи кисню здатністю утворювати стійкі гомоланцюги. Це можна пояснити тим, що два зв'язки у гомоланцюгу S-S-S вияв-

ляються міцнішими (2260 кДж/моль), ніж зв'язки у молекулі S_2 (420 кДж/моль). Гомоланцюги сірки мають зигзагоподібну форму, оскільки в їх утворенні беруть участь електрони взаємно перпендикулярно розташованих р-орбіталей атома:



Внаслідок цього сірка у вільному стані складається з молекул різної довжини (S_∞ , S_{12} , S_8 , S_6 , S_4 , S_2 та ін.). і ці молекули можуть бути упорядковані різними способами, тому існують кілька модифікацій сірки. Найбільш стабільні молекули S_8 , замкнуті у формі корони, де атоми сірки у стані sp^3 -гібридизації зв'язані між собою ковалентними зв'язками.



Існують також молекули S_∞ з відкритим ланцюгом, S_6 та S_4 із замкненим ланцюгом.

При кімнатній температурі стабільна жовта ромбічна (орторомбічна) сірка (α -сірка). Великі, прозорі, правильно ограновані кристали цієї форми утворюються при повільній кристалізації з розчину сірки у сірковуглеці, бензолі, CCl_4 , деяких інших розчинниках. У кристалах α -сірки цикли S_8 знаходяться на відстані 330 пм один від одного і зв'язані ван-дер-ваальсовими силами. Кристали ромбічної симетрії мають форму октаєдрів, у яких частина кутів або ребер нібито зрізана. Ромбічна сірка - лимонно-жовті крихкі кристали без запаху, що мають невелику твердість. Вона нерозчинна у воді, дуже погано розчиняється у спирті та ефірі. Легше розчиняється у бензолі, CCl_4 ; краще за все розчиняється у сірковуглеці (24 % при $0^\circ C$, біля 50 % при $25^\circ C$). Сірка - поганий провідник тепла та електрики.

В інтервалі від 95.4° до т.пл. ($119.25^\circ C$) стійка моноклінна сірка (β -сірка). Кристали моноклінної сірки утворюються, якщо розплавлену сірку частково закристалізувати і потім злити рідку фазу. Температура 95.4° є точкою перетворення моноклінної сірки у ромбічну. Отже, ці дві форми сірки є енантіотропними поліморфними формами. Моноклінні кристали при низьких температурах повільно розпадаються на ромбічні кристалики, а ромбічна сірка вище точки перетворення поступово перетворюється у моноклінну. Як і всі кристали моноклінної сингонії, кристали β -сірки ростуть переважно в одному напрямку і тому мають голчасту форму. Кристали ромбічної та моноклінної сірки відрізняються взаємною орієнтацією кільцевих молекул S_8 . Моноклінна сірка має більш бліде забарвлення, ніж ромбічна.

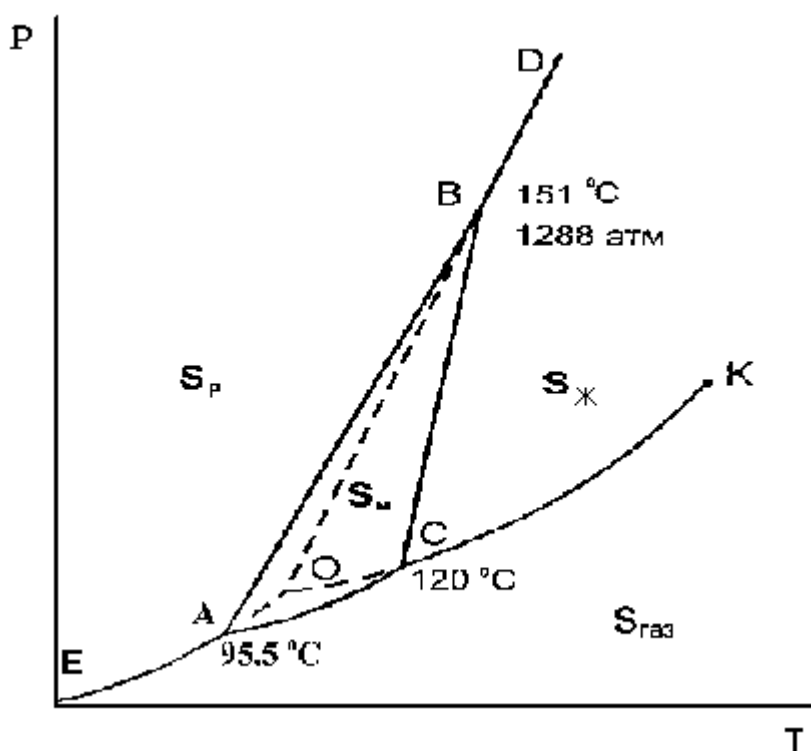
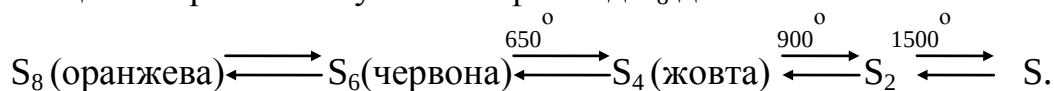
При плавленні утворюється низьков'язка λ -сірка, що має колір соломи. Вона, як і обидві модифікації твердої сірки, складається з циклічних молекул S_8 .

При подальшому нагріванні (приблизно вище 160°C) утворюється μ -сірка - червоно-коричнева дуже в'язка рідина, в'язкість якої досягає максимуму при 187°C , а потім знижується. μ -Сірка складається з відкритих ланцюгів з великим числом атомів S_x , де x може досягати кількох тисяч, причому нагрівання спричинює поступове зменшення довжини ланцюгів, що і пояснює зниження в'язкості.

Якщо нагріту до кипіння сірку швидко охолодити (наприклад, якщо вилити її тонким струменем у холодну воду), утворюється переохолоджена рідина - пластична сірка (суміш λ - та μ -сірки). Пластична сірка жовто-коричнева, гумоподібна, ріжеться ножом, не розчиняється у сірковуглеці. Приблизно за 1 годину при кімнатній температурі на повітрі вона стає крихкою, жовтіє, поступово перетворюючись у ромбічну сірку.

Інші нестійкі модифікації сірки побудовані з молекул S_2 (пурпурна сірка, утворюється при швидкій конденсації пари сірки на поверхні, що охолоджується рідким азотом), S_6 (оранжево-жовта) та ін.

Пара сірки при температурі кипіння містить 59 % (об.) S_8 , 34 % S_6 , 4 % S_4 та 3 % S_2 . При нагріванні пара сірки змінює своє забарвлення, що спричинене поступовим зміщенням рівноваги у газовій фазі від S_8 до S :



Подібно до сірки, у вигляді простих речовин селен і телур можуть знаходитися у різних модифікаціях. Найстійкіші гексагональні модифікації, де атоми розташовані у вузлах спіральних ланцюжків, в яких кожен атом зв'язаний з двома найближчими по ланцюжку атомами ковалентними зв'язками.

З модифікацій селену найстійкіший сірий селен, що за зовнішнім виглядом нагадує метал. Утворюється при повільному охолодженні розплавленого селену. Не розчиняється у сірковуглеці. Є напівпровідником р-типу з шириною забороненої зони $\Delta E = 1.5$ еВ. Його електрична провідність різко (приблизно у 1000 разів) зростає при освітленні.

Менш стійкий червоний селен, що має дві модифікації, які складаються з циклічних молекул Se_8 . Утворюється з розчинів у сірковуглеці при випарюванні у вигляді моноклінних кристалів. Розчинний у CS_2 з утворенням жовтого розчину. Не проводить електричний струм. Термодинамічно нестійкий, при нагріванні до 50°C переходить з виділенням теплоти у сірий кристалічний селен.

Чорний склоподібний селен - напівпровідник, як і сірий селен, проте менш стійкий. Складається з хаотично розташованих зигзагоподібних ланцюгів.

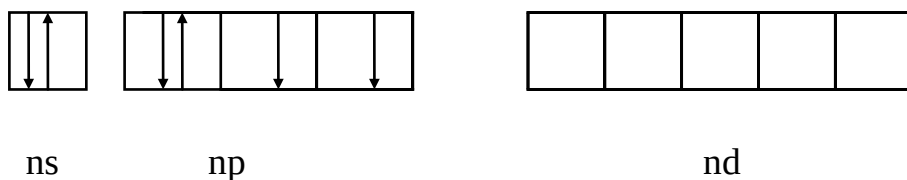
Для телуру найстійкіша гексагональна модифікація - сріблясто-біла металопоподібна кристалічна речовина. Проте він крихкий, легко розтирається у порошок. Фактично нерозчинний в жодному з розчинників, за винятком тих, з якими реагує хімічно. Є напівпровідником ($\Delta E = 0.35$ еВ). Його електрична провідність при освітленні зростає.

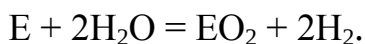
При відновленні з водних розчинів телуристої кислоти телур виділяється у формі аморфної темно-коричневої модифікації. Аморфний телур менш стійкий, ніж аморфний селен, і при 25°C переходить у кристалічний.

Полоній - сріблясто-білий блискучий метал.

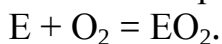
Хімічні властивості халькогенів

Розподіл електронів по орбіталях зовнішніх енергетичних рівнів такий:





Горіння на повітрі призводить до утворення діоксидів:



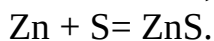
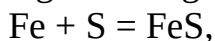
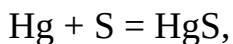
Сірка горить синім полум'ям, селен - синім, телур - зеленувато-синім.

Сірка утворює сполуки майже зі всіма неметалами, але не так легко та енергійно, як з металами. У фторі сірка, селен та телур згоряють з утворенням гексафторидів EF_6 . Реакція сірки з хлором сильно прискорюється при нагріванні: її продуктами є S_2Cl_2 та SCl_2 . Селен та телур за цих умов дають тетрахлорид ECl_4 . При пропусканні пари сірки над розжареним вугіллям утворюється сірковуглець:

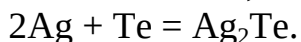
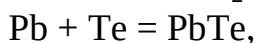
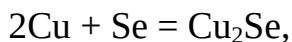
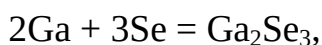


Сірка безпосередньо не сполучається з інертними газами, азотом, селеном, телуром, золотом та йодом.

Як окисник сірка при підвищеній температурі взаємодіє з металами та з воднем; з посиленням металевих ознак у ряді $S - Se - Te$ схильність елемента до прояву негативних ступенів окиснення зменшується. Метали сірка окиснює з утворенням сульфідів.



Селен та телур взаємодіють з металами при нагріванні, виступаючи як окисники і утворюючи селеніди та телуриди, ізоморфні сульфідам:



Рівновага реакції сірки з воднем



при температурі біля $350^\circ C$ зміщена праворуч, а при подальшому підвищенні температури зміщується вліво. Селен частково реагує з газоподібним воднем при підвищених температурах, тоді як телур з ним безпосередньо не сполучається.

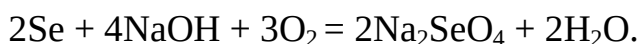
При кип'ятінні у концентрованих лужних розчинах сірка, селен та телур диспропорціонують:



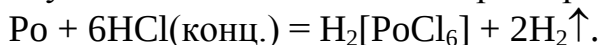
Для сірки паралельно йде реакція



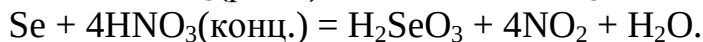
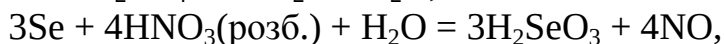
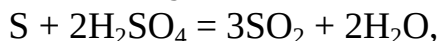
У розплавах лугів сірка, селен та телур можуть бути окиснені до вищого ступеня окиснення:



Сірка, селен та телур не реагують з кислотами, які не мають окиснювальних властивостей, а полоній розчиняється у плавиковій, соляній, сірчаній кислотах, що узгоджується з його металевим характером:

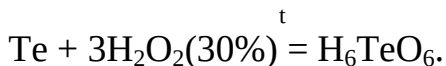
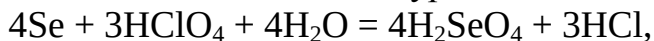


При нагріванні сірка, селен та телур реагують з концентрованими розчинами сірчаної або азотної кислот та окиснюються до відповідних кислот, наприклад:



Телур розбавлена азотна кислота окиснює до телуристової кислоти H_2TeO_3 , концентрована, – до оксогідроксонітрату $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$.

До вищих кислот селен та телур окиснюються за жорсткіших умов:

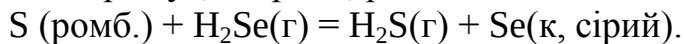


До H_6TeO_6 телур окиснюється і хлорнуватою кислотою.

Полоній же за цих умов утворює солеподібну сполуку:



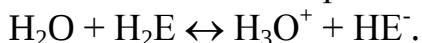
Посилення відновної та зменшення окиснювальної активності у ряді S - Se - Te - Po підтверджує, зокрема, реакція:



Сполуки із ступенем окислення E⁻²
Халькогеноводні

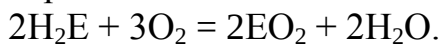
	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
$\Delta H_{f,298}^\circ$, кДж/моль	-286	-20.9	+33.4	+100.3
Радіус іона E ²⁻ , пм	132	174	191	211
Валентний кут Н-Е-Н, градус	104.45	92.2	91.0	89.5
Ступінь іонності зв'язку Е-Н, %	33	~4	~2.5	0
Енергія зв'язку Е-Н, кДж/моль	461.4	345.8	305.6	240.7
Температура плавлення, °С	0	-85.6	-65.7	-51
Температура кипіння, °С	100	-60.35	-41.4	-2
K ₁	2·10 ⁻¹⁶	9·10 ⁻⁸	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³

У ряді H₂O - H₂S - H₂Se - H₂Te - H₂Po падає стійкість халькогеноводнів. У воді H₂Se та H₂Te розчиняються краще, ніж H₂S. Водні розчини H₂E - слабкі кислоти внаслідок встановлення рівноваг типу

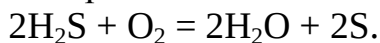


Константи дисоціації халькогеноводневих кислот зростають від H₂S до H₂Te. У цьому ж ряді зростає і відновна здатність H₂E. Для H₂S та H₂Se відомі і кислі, і середні солі, для H₂Te - лише середні.

Сірководень - сильний відновник. На повітрі він горить, як і H₂Se та H₂Te:

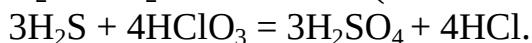
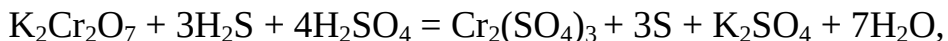
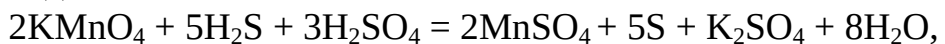


У водних розчинах сірководень повільно окиснюється киснем повітря з виділенням сірки:



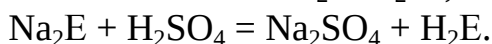
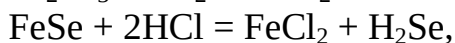
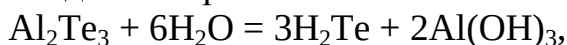
Окиснення селено- та телуроводню відбувається швидше та призводить до виділення вільного селену та телуру.

Халькогеноводні можуть реагувати також з багатьма іншими окисниками, продуктами окиснення залежно від умов можуть бути похідні E(0), E(IV) та E(VI), наприклад:

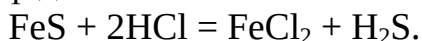


Сірководень, селеноводень та телуководень - безбарвні гази з дуже неприємним запахом, надзвичайно отруйні.

Сірководень та селеноводень можна добути прямим синтезом, для H_2Te це неможливо. Селеноводень та телуководень добувають розкладом селенідів та телуридів водою або розбавленими кислотами:



Сірководень у лабораторії зазвичай добувають дією розбавленої соляної кислоти на сульфід заліза:

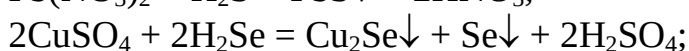
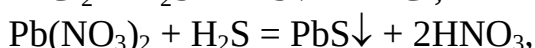
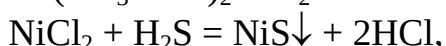
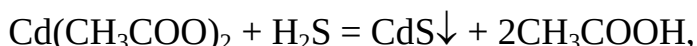


Халькогеніди

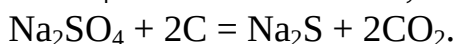
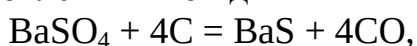
Сірка, селен і теллур за електронегативністю поступаються галогенам та кисню. Разом з тим вони є аналогами кисню. Через меншу електронегативність халькогенів хімічний зв'язок у халькогенідах має менш полярний характер, ніж в оксидах і галогенідах. Халькогенідами називаються сполуки сірки, селену та телуру з менш електронегативними елементами.

За характером хімічного зв'язку халькогеніди поділяються на іонні, ко-валентні та металеві. Переважно іонний характер мають лише халькогеніди найактивніших металів, що піддаються правилу формальної валентності (лужних та лужноземельних металів). У халькогенідах р-елементів у більшості випадків спостерігається переважно ковалентна взаємодія. Для перехідних металів характерна велика різноманітність сульфідів найрізноманітнішого складу, проте різноманітність сполук зменшується від сульфідів до теллуридів.

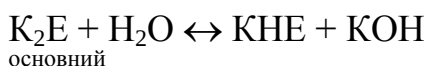
Сульфіди, селеніди та телуриди добувають синтезом з простих речовин у вакуумі або в інертній атмосфері; взаємодією халькогеноводню з металами, їхніми оксидами або солями:



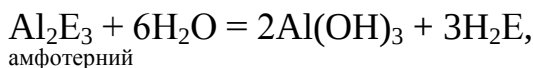
відновленням похідних E^{+4} і E^{+6} , наприклад:



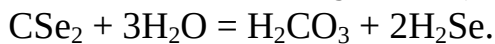
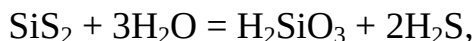
Між халькогенідів є основні, амфотерні та кислотні:



основний

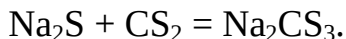


амфотерний



кислотні

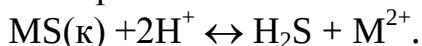
При взаємодії основних та кислотних сульфідів утворюються тіосолі:



Сульфіди - середні солі сірководневої кислоти (з аніоном S^{2-}).

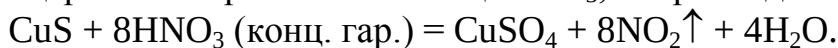
Сульфіди за розчинністю можна розділити на

- 1) розчинні у воді сульфіди лужних металів, барію та амонію;
- 2) нерозчинні у воді, але розчинні у розчинах кислот, що не є окисниками (соляної та розбавленої сірчаної) сульфіди із $ДР > 10^{-27}$: FeS, ZnS, MnS, CoS, NiS. Реакція з кислотою перебігає таким чином:

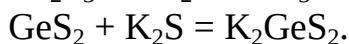
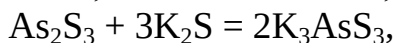


- 3) нерозчинні у воді та кислотах сульфіди з $ДР < 10^{-30}$: CuS, PbS, HgS, As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , SnS_2 , Ag_2S , Bi_2S_3 .

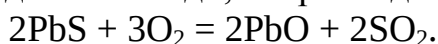
Сульфіди, не розчинні у кислотах-неокисниках, можна перевести у розчин нагріванням з царською горілкою або конц. HNO_3 , наприклад:



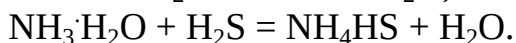
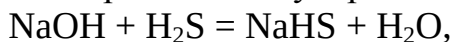
Сульфіди Sn^{+4} , As^{+3} , As^{+5} , Sb^{+3} у надлишку розчинів сульфідів лужних металів та амонію, що є осадниками, переходять у розчинні тіосполуки, наприклад:



Сульфіди - найбільш звичайні руди кольорових та рідкісних металів і тому широко використовуються у металургії. Шляхом випалювання на повітрі сульфіди переводять в оксиди, наприклад:



Оскільки сірководень - кислота двоосновна, він здатний давати не лише середні, але і кислі сульфіди. Кислі солі сірководневої кислоти (з аніоном HS^-) називаються гідросульфідами. Солі сірководневої кислоти можна добути, пропускаючи газоподібний сірководень крізь розчини лугів та солей, причому гідросульфіди утворюються при надлишку сірководню:



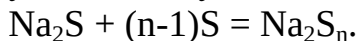
Поліхалькогеніди

Оскільки атоми сірки, селену та телуру здатні до утворення ланцюгів або кілець, то для цих елементів можливе існування поліхалькогенід-іонів. Ця можливість реалізується в існуванні полісульфідів, поліселенідів та політелуридів. Для сірки виділені ланцюгові аніони аж до S_9^{2-} , для селену - до Se_6^{2-} , для телуру - до Te_6^{2-} .

Полісульфіди лужних металів утворюються при взаємодії сірки з відповідним сульфідом (при сплаві або в концентрованому розчині):



у загальному вигляді

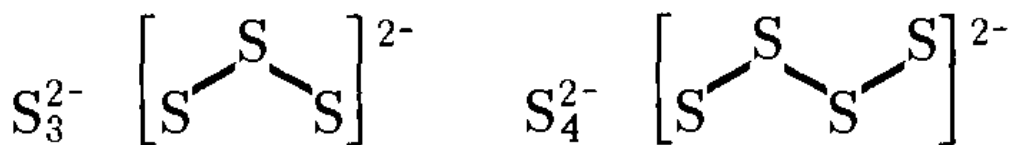


Полісульфіди кальцію CaS_n також добувають кип'ятінням гідроксиду кальцію з сіркою.

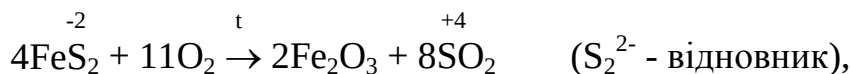
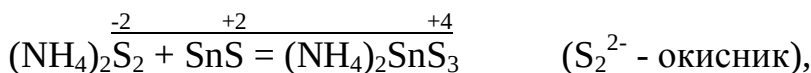
Дисульфід добувають також окисненням на повітрі розчинів гідросульфідів натрію та амонію або середніх сульфідів, що містять гідросульфід внаслідок гідролізу:



У структурі поліхалькогенідів містяться ланцюги атомів:

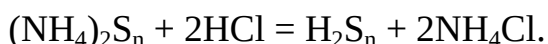


Для полісульфідів характерні і окисні, і відновні властивості, а також диспропорціонування:



Полісульфіди з важкими аніонами - слабкіші окисники.

При вливанні розчину полісульфіду в охолоджений надлишок розчину HCl утворюється суміш багатосірчистоводнів- полісульфідів водню, або сульфанів H_2S_n , де $n = 2 - 23$:



Суміш сульфанів - важка масляниста жовта рідина. Сульфани стійкі лише у кислому середовищі, вони легко розкладаються:



В індивідуальному стані виділені всі члени ряду аж до H_2S_8 . Вони є дуже нестійкими маслянистими жовтими рідинами з різким запахом: H_2S_2 ($t_{\text{кип}} = +75^\circ\text{C}$), H_2S_3 (розкладається до кипіння при $+90^\circ\text{C}$), ще менш стійкий H_2S_5 .

Дисульфід водню H_2S_2 - аналог пероксиду водню. По аналогії з пероксидами полісульфіди можуть бути названі персульфідами.

Лекція 5

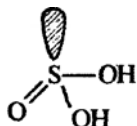
Кисневі сполуки халькогенів

Оксиди

SO_2 - оксид сірки(IV),
 $T_{\text{пл}}=200.5 \text{ K}$, $T_{\text{кип}}=263 \text{ K}$,
 розчинність у воді за
 станд. ум. 1.5 моль/л

Кисневі кислоти

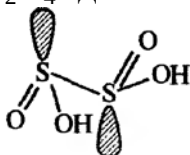
H_2SO_3 - сірчиста
 ($pK_1=1.92$, $pK_2=7.7$)



H_2SeO_3 - селениста
 ($pK_1=2.6$, $pK_2=8.3$)

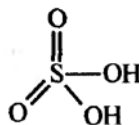
H_2TeO_3 - телуриста
 ($pK_1=2.7$, $pK_2=8.0$)

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - дитіониста (гідросірчиста)



SO_3 - оксид сірки(VI),
 $T_{\text{пл}}=290 \text{ K}$, $T_{\text{кип}}=318$ розчинний
 у воді

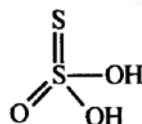
H_2SO_4 - сірчана



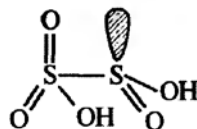
H_2SeO_4 - селенова
 ($pK_1= -1.0$, $pK_2=2.0$)

H_2TeO_4 - телурова
 ($pK_1=7.68$, $pK_2=11.19$)

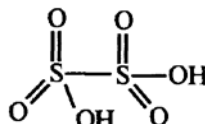
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - тіосірчана



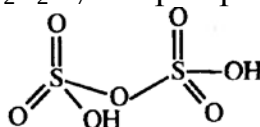
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - піросірчиста



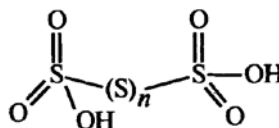
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ - дитіонова



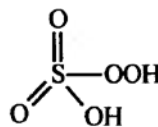
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – піросірчана



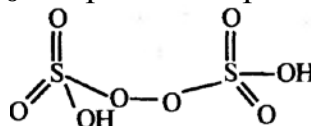
$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ -політіонові



H_2SO_5 –пероксомonosірчана (кислота Каро)



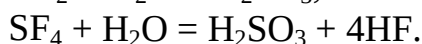
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - пероксодисірчана



Сполуки халькогенів зі ступенем окислення +4

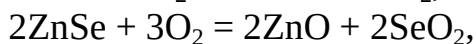
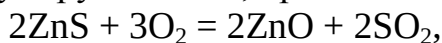
Ступінь окислення +4 у халькогенів проявляється у діоксидах EO_2 , тетрагалогенідах EГ_4 , оксодігалогенідах EOГ_2 , а також у відповідних їм аніонах, наприклад типу EO_3^{2-} , EГ_6^{2-} . Для полонію(IV), крім того, характерні солеподібні сполуки типу $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$.

Хімічний характер бінарних сполук сірки(IV) є кислотним, при гідролізі всі вони дають сірчасту кислоту або SO_2 , наприклад:



Діоксиди халькогенів

Діоксиди EO_2 добувають спалюванням елементів у вільному вигляді на повітрі або у струмі кисню, при окиснювальному випалюванні халькогенідів, наприклад:



а також при спалюванні халькогеноводнів.

Діоксид сірки утворюється також при спалюванні кам'яного вугілля, що завжди містить певну кількість сірки.

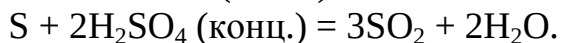
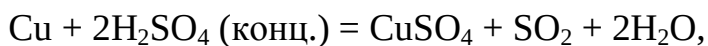
У промисловості для добування SO_2 використовується також відновний термічний розклад гіпсу або ангідриту:



У лабораторії невеликі кількості SO_2 зручно добувати із сульфідів дією сильних кислот:



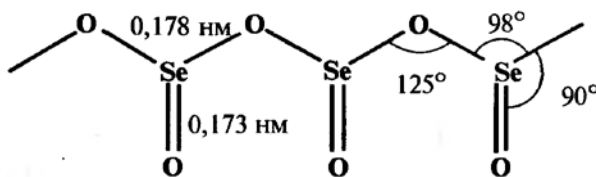
а також дією конц. H_2SO_4 на мідь або сірку:



Діоксиди селену та телуру добувають обробкою елементів у вільному вигляді гарячою азотною кислотою з подальшим нагріванням утворених H_2SeO_3 та $2\text{TeO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ для видалення води та азотної кислоти.

Будова молекули SO_2 аналогічна будові молекули озону O_3 (OO_2), але енергія зв'язку S - O (489 кДж/моль) в молекулі SO_2 у декілька разів перевершує енергію зв'язку O-O (114.2 кДж/моль) в озоні. Атом сірки знаходиться у стані sp^2 -гібридизації, що підтверджує валентний кут OSO 119.5° . Довжина зв'язку S - O (0.143 нм) у молекулі SO_2 більша, ніж O-O (0.128 нм) в молекулі озону через більший порівняно з киснем розмір атома сірки. З іншого боку, довжина зв'язку S - O у молекулі SO_2 менша як за довжину одинарного зв'язку S - O (0.170 нм), так і за довжину подвійного зв'язку S=O (0.154 нм). Невелика відстань S - O вказує на те, що простий ковалентний σ -зв'язок посилюється за рахунок $\text{p}_\pi - \text{p}_\pi$ -зв'язування, тобто у молекулі SO_2 кратний зв'язок. Молекула SO_2 полярна, довжина диполя 34 пм. При твердінні SO_2 утворює молекулярні ґратки.

На відміну від сірки, діоксиди селену, телура та полонію за звичайних умов - полімерні сполуки. Так, SeO_2 має ланцюгову структуру, в якій атоми селену у стані sp^3 -гібридизації оточений трьома атомами кисню, що знаходяться в трьох вершинах сильно викривленого тетраедра. Четверта вершина зайнята неподіленою електронною парою селену:

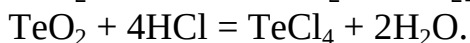
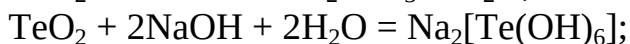
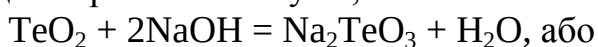


SO_2 - безбарвний газ із задушливим запахом сірки, що горить, густина 2,93 г/л у газоподібному стані при н.у., негорючий, отруйний. Концентрація SO_2 у повітрі понад 30-50 мг/м³ спричинює задишку, бронхіт, запалення легенів. На відміну від SO_2 , діоксиди SeO_2 , TeO_2 та PoO_2 - тверді речовини. SeO_2 - біла блискуча тверда летка речовина, TeO_2 - нелетка біла тверда речовина. Розчинність у воді у SeO_2 дуже велика, у TeO_2 - дуже мала.

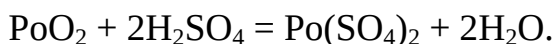
Оксид сірки(IV) є ангідридом сірчистої кислоти H_2SO_3 . Аналогічно діоксиди SeO_2 та TeO_2 є ангідридами селенистої H_2SeO_3 та телуристої H_2TeO_3 кислот:



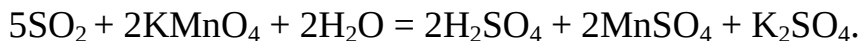
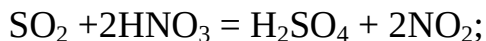
У ряді SO_2 - SeO_2 - TeO_2 - PoO_2 виразно спостерігається послаблення кислотних властивостей. Це виявляється, зокрема, у значному зменшенні розчинності у воді при переході від SO_2 до TeO_2 . Розчинність SeO_2 у воді та ж, що і SO_2 (36:1), а TeO_2 - 1:150000. Крім того, якщо SeO_2 - кислотний оксид, то TeO_2 - амфотерний, взаємодіє і з розчинами лугів, і з кислотами:



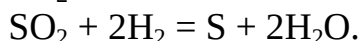
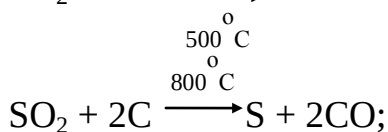
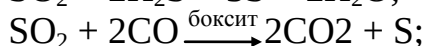
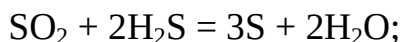
Діоксид же полонію з лугами реагує лише при сплавленні, а з кислотами взаємодіє як основний оксид:



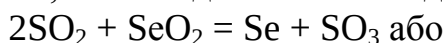
У діоксидах халькогени виявляють ступінь окиснення +4, який є для цих елементів проміжним. Тому сполуки E(IV) можуть бути як окисниками, так і відновниками, залежно від речовин, з якими вони реагують. Для сполук сірки(IV) характерніший прояв відновних властивостей, наприклад:



При взаємодії ж з сильнішими відновниками похідні сірки(IV) виявляють окисні властивості:



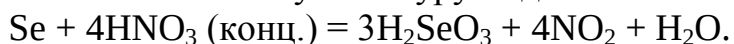
На відміну від діоксиду сірки, SeO_2 та TeO_2 виявляють переважно окисні властивості, легко відновлюючись до вільного селену та телуру, наприклад:



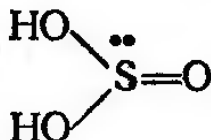
Для окиснення ж похідних Se та Te(IV) необхідні сильні окисники, при цьому SeO_2 та TeO_2 переходять відповідно у H_2SeO_4 та H_2TeO_4 .

Сірчиста, селениста та телуриста кислоти

Сірчиста кислота H_2SO_3 у вільному стані не виділена, це двоосновна кислота середньої сили. На відміну від неї, селениста кислота H_2SeO_3 виділена у вільному стані. Це біла гігроскопічна тверда речовина, при 70°C легко втрачає воду та перетворюється на SeO_2 . Телуриста кислота H_2TeO_3 існує лише у розбавленому розчині, оскільки схильна до полімеризації, тому з концентрованих розчинів випадає малорозчинний гідрат змінного складу $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Селениста та телуриста кислоти виділяються у вільному стані при дії сильних кислот на їхні солі. Їх зручно добувати також окисненням селену та телуру за допомогою конц. HNO_3 :

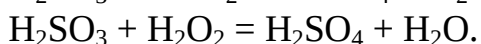
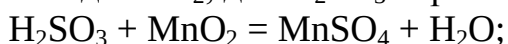


Сірчиста кислота має таку структуру:

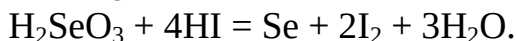
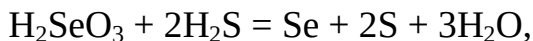
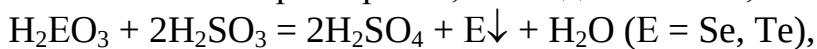


У ряді $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$ сила кислот зменшується. Якщо H_2SO_3 є кислотою середньої сили, то H_2SeO_3 та H_2TeO_3 відносяться до слабких кислот і виявляють амфотерність (основна функція виражена значно слабкіше кислотної). Полоній(IV) утворює амфотерний гідроксид $\text{PoO}(\text{OH})_2$.

Як і для SO_2 , для H_2SO_3 характерні відновні властивості:

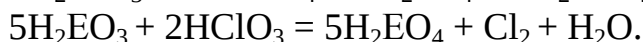
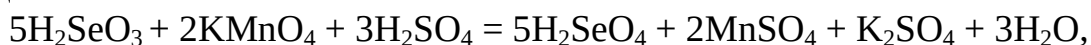


Окисні властивості для H_2SO_3 менш характерні. Для селенистої та телуристої кислот окисні властивості характерніші, ніж відновні. Так, легко перебігають реакції:



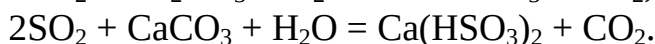
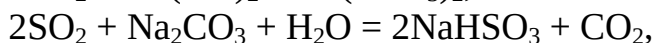
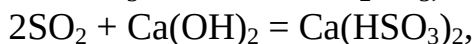
Окисні властивості телуристої кислоти виражені дещо слабкіше, ніж селенистої.

Відновні властивості селениста та телуриста кислоти виявляють лише при взаємодії із сильними окисниками:

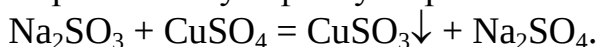


Будучи двоосновною, сірчиста кислота дає два ряди солей: середні (сульфіти) та кислі (гідросульфити), що містять відповідно іони SO_3^{2-} та HSO_3^- . Селениста кислота також утворює два типи солей - селеніти, що містять іон SeO_3^{2-} , та гідроселеніти, що містять іон HSeO_3^- .

Солі сірчистої кислоти добувають взаємодією SO_2 з лугами або карбонатами:



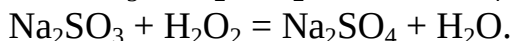
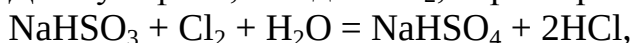
Нерозчинні сульфити утворюються за обмінними реакціями у розчині:



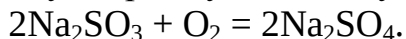
Селеніти добувають нейтралізацією розчинів H_2SeO_3 , а телурити – розчиненням TeO_2 у розчинах лугів.

Сульфити s-елементів I групи, будучи солями відносно слабкої кислоти та сильної основи, мають у водних розчинах внаслідок гідролізу лужну реакцію. Розчини гідросульфитів мають слабкокислу реакцію.

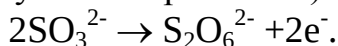
Для сульфитів, як і для SO_2 , характерні відновні властивості:



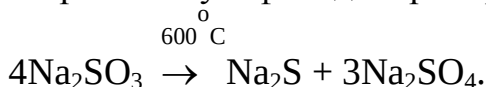
Навіть у твердому вигляді сульфити поступово окиснюються киснем повітря:



З наведених рівнянь видно, що сульфити при взаємодії із сильними окисниками переходять у сульфати, тоді як при взаємодії із слабкими окисниками (MnO_2 , IO_3^- , Ag^+ , Fe^{3+} у кислих розчинах) сульфити переходять у дитіонати:



При нагріванні сульфити диспропорціонують:



При термічному розкладі твердих сульфитів важких металів утворюються або оксид металу та SO_2 , або, якщо оксид металу термічно нестабільний, метал, O_2 та SO_2 .

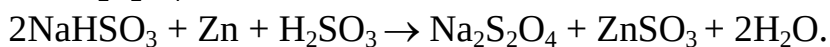
Гідросульфити при слабкому нагріванні перетворюються на дисульфити, або піросульфити (соли дисірчистої кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$):



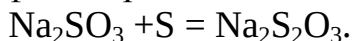
При сильнішому нагріванні відбувається реакція:



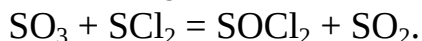
При відновленні сульфитів у кислому розчині цинком утворюються солі дитіоністої кислоти $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$:



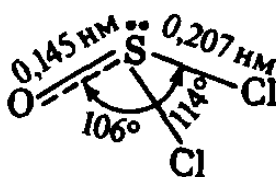
При нагріванні конц. розчину Na_2SO_3 з порошкоподібною сіркою утворюється тіо-сульфат натрію:



Хлористий тіоніл (тіонілхлорид) SOCl_2 добувають за реакціями:



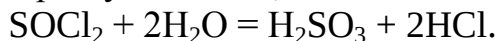
Його молекула має будову у вигляді тригональної піраміди:



Атом сірки використовує sp^3 - гібридизовані орбіталі, одна з яких має неподілену пару електронів. Зв'язок S - O слід вважати приблизно подвійним, про що свідчить його довжина (140 пм, для простого зв'язку S - O довжина близько 170 пм).

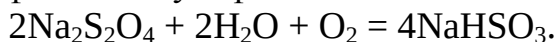
Хлористий тіоніл - безбарвна рідина з різким запахом, утворює на повітрі туман і спричинює сильний кашель, т.пл. -100° , т.кип. $+76^\circ\text{C}$.

Легко реагує з водою, повністю гідролізуясь з утворенням сірчистої кислоти :

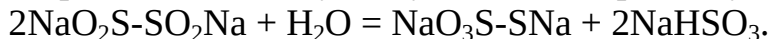


Переважаю проявляє відновні властивості. При сильному нагріванні розкладається з утворенням SO_2 , Cl_2 і нижчих галогенідів.

Дитіоніста кислота (стара назва - гідросірчиста) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ - є двоосновною кислотою середньої сили ($K_1=5 \cdot 10^{-1}$, $K_2=4 \cdot 10^{-3}$), у вільному стані украй нестійка, розкладається на SO_2 і S. Її солі - дитіоніти - безбарвні, легко розчинні у воді (крім CaS_2O_4). І кислота, і її солі - сильні відновники, легко окислюються киснем до сульфитів або сульфатів. Відновні властивості підтверджують нестійкість зв'язку :

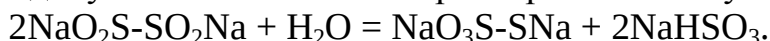


При нагріванні з водою у відсутність повітря відбувається взаємодія:

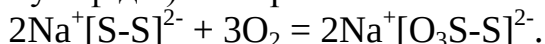


Тіосірчана кислота та тіосульфати

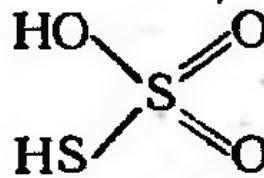
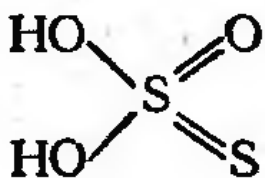
Тіосірчана кислота (стара назва - сіркуватиста) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Її солі - тіосульфати – легко добувають кип'ятінням сірки з розчинами сульфитів та розкладом дитіонітів:



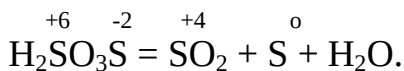
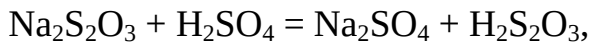
У промисловості тіосульфати добувають окисненням дисульфідів (полісульфідів) повітрям або іншими слабкими окисниками:



Тіосірчаній кислоті відповідають структури:



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - нестійка двоосновна кислота, при добуванні розпадається:

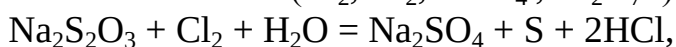


Її солі цілком стійкі, безбарвні та добре розчинні у воді.

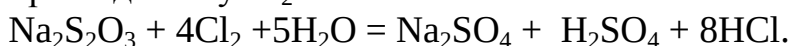
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - кислота сильна, по силі близька до сірчаної кислоти.

Тіосульфат-іон виявляє відновні властивості:

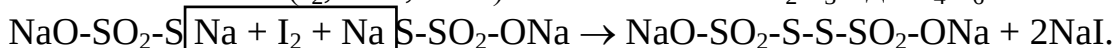
Сильні окисники (Cl_2 , Br_2 , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) окиснюють тіосульфат до сульфату:



при надлишку Cl_2



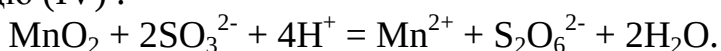
Слабкі окисники (I_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+}) окиснюють іон $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



При термічному розкладі тіосульфати дають сульфід, сульфат та сірку.

Тетратіонат натрію $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, що утворюється при взаємодії тіосульфату натрію з йодом, є сіллю тетратіонівої кислоти - однієї з політіонових кислот, загальна формула яких $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n > 2$).

Дитіонова кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ не відноситься до політіонових, оскільки дитіонат не містить ланцюжків з атомів сірки, у ньому дві пірамідальні групи - SO_3 сполучені безпосередньо між собою: $\text{O}_3\text{S} - \text{SO}_3$, кут у кожного атома сірки близький до тетраедра, мала відстань $\text{S} - \text{O}$ (1.43 Å) дозволяє припустити характер подвійного зв'язку. Дитіонат зазвичай добувають окисненням розчинів сульфїту або SO_2 оксидом марганцю (IV) :



Дитіонова кислота - помірно стійка сильна кислота, що повільно руйнується у концентрованих розчинах та при нагріванні:



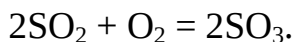
Аніон кислоти сам по собі абсолютно стійкий: розчини дитіонатів можна кип'ятити без розкладання. Хоча дитіонат-іон містить сірку у проміжному ступені окислення, він стійкіше політіонатів до дії окисників і відновників. Солі дитіонової кислоти переважно добре розчинні у воді.

Сполуки халькогенов із ступенем окислення +6

Ступінь окислення +6 у халькогенів проявляється у триоксидах EO_3 , гексафторидів EF_6 ; для сірки відомі оксо- і диоксогалогеніди SOF_4 , SO_2F_2 . Сполуки полонію(VI) нестійкі.

Триоксиди

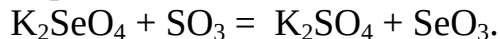
Триоксиди EO_3 . Триоксид сірки SO_3 добувають каталітичним окисненням SO_2 киснем повітря при температурі близько 450 °C:



У лабораторії невеликі кількості оксиду сірки(VI) добувають перегонкою олеуму або термічним розкладом $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



Триоксид селену SeO_3 добувають кип'ятінням селенату калію з рідким триоксидом сірки:



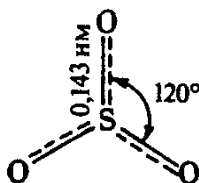
Добути SeO_3 зневодненням H_2SeO_4 не вдається.

Триоксид телуру TeO_3 утворюється при зневодненні H_6TeO_6 при температурі 300-360 °C:



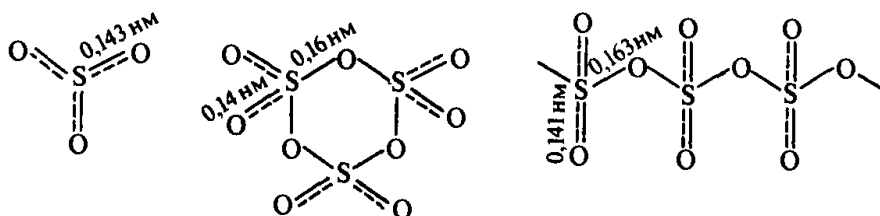
При вищих температурах TeO_3 розкладається на TeO_2 та кисень.

Оскільки для сірки (VI) найхарактерніше к.ч. 4, молекули SO_3 існують лише у газовій фазі. У газі молекули SO_3 мають структуру у вигляді плоского правильного трикутника з атомом сірки в центрі (sp^2 -гібридизація):



Атоми сірки пов'язані з атомами кисню за допомогою рп - рп и рп-дп-зв'язків. Довжина зв'язків S - O така ж сама, як і в молекулі SO_2 .

При охолодженні молекули SO_3 полімеризуються в кільцеподібні або відкриті зигзагоподібні ланцюги:

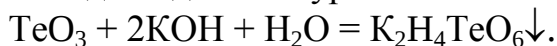


Тому триоксид сірки існує у вигляді декількох модифікацій: α , β , γ , δ . α -форма утворюється при охолодженні газової фази, а при більшому охолодженні легко переходить в скловидну фазу. Складається в основному з молекул тримера.

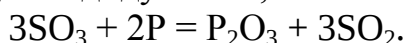
Триоксиди халькогенів є солетворними оксидами відповідних кислот. Триоксид сірки бурхливо реагує з водою, утворюючи сірчану кислоту, взаємодія супроводжується виділенням теплоти:



SeO_3 також дуже енергійно взаємодіє з водою з утворенням H_2SeO_4 . TeO_3 взаємодіє з водою повільно з утворенням H_6TeO_6 . TeO_3 не розчиняється у розбавлених кислотах та лугах. Проте концентровані розчини сильних лугів розчиняють його з утворенням відповідних телуратів:

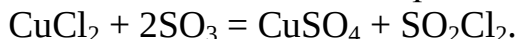


Всі оксиди EO_3 - сильні окисники. Безводний SO_3 спричинює виділення вільного йоду з йодиду калію, займання фосфору (відновлюється зазвичай до SO_2):

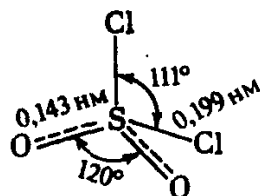


SeO₃ має настільки сильні окиснювальні властивості, що окиснює навіть охолоджену соляну кислоту до вільного хлору, а TeO₃ - при нагріванні.

Хлористий сульфурил SO₂Cl₂ утворюється при взаємодії SO₂ і Cl₂. Може бути добутий взаємодією SO₃ з хлоридами в рідкому SO₂:



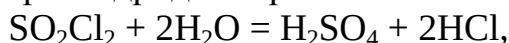
Він має таку будову у вигляді викривленого тетраедра:



Його можна розглядати як продукт заміщення обох гідроксилів у молекулі H₂SO₄ на атоми хлору.

Хлористий сульфурил - різко пахнуча безбарвна масляниста рідина, густина 1.7 г/см³, т.пл. -54°C, т.кип. +69°C, отруйний, розкладається при t < 300°C.

Є хлорангідридом сірчаної кислоти :



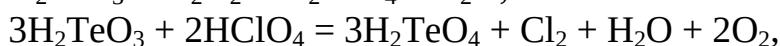
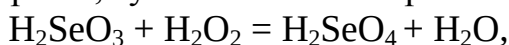
У вологому повітрі сильно димить. Хлористий сульфурил можна використати як хлоруючий агент.

Сірчана, селенова та телурова кислоти

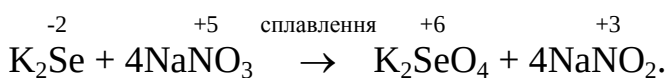
Сірчана, селенова та телурова кислоти - H₂SO₄, H₂SeO₄, H₆TeO₆.

Сірчана кислота утворюється при взаємодії SO₃ з водою.

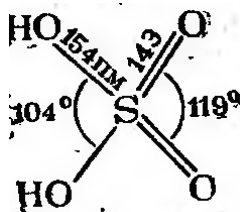
Селенову H₂SeO₄ та телурову H₆TeO₆ кислоти добувають окисненням Se⁺⁴ та Te⁺⁴ або Se⁰ та Te⁰ сильними окисниками (H₂O₂, Na₂O₂, CrO₃, HClO₃, KMnO₄, царська горілка, суміш азотної та хромової кислот тощо):



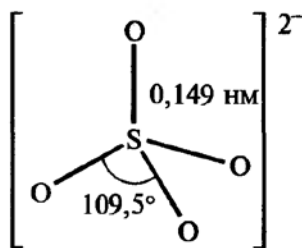
Можна добути селенати окисненням селенідів у лужному середовищі:



Будова молекули сірчаної кислоти відповідає викривленому тетраедру:



Ще більше викривлення у гідросульфат-іоні HSO₄⁻. А сульфат-іон являє собою правильний тетраедр, до всі відстані та кути між собою рівноцінні:



Чиста сірчана кислота - безбарвна в'язка масляниста рідина без запаху, має зазвичай густину $1,84 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = +10,37 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +296,2 \text{ }^\circ\text{C}$ (з розкладом), $\Delta H_f = -10,73 \text{ кДж/моль}$. Змішується з водою у всіх співвідношеннях, утворюючи гідрати - сполуки, які можуть бути виділені при охолодженні: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 1, 2, 4$. Тому розчинення концентрованої сірчаної кислоти у воді супроводжується значним виділенням тепла. Щоб уникнути розбризкування рідини, слід вливати при перемішуванні кислоту у воду, а не навпаки. Попадання H_2SO_4 на шкіру призводить до важких опіків.

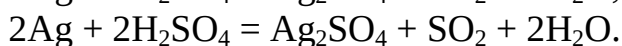
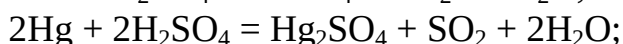
Селенова та телунова кислоти - безбарвні кристалічні речовини, розчинні у воді (H_6TeO_6 - при нагріванні). $t_{\text{пл}} \text{ H}_2\text{SeO}_4 = 57 \text{ }^\circ\text{C}$, її концентровані розчини в'язкі, схожі на H_2SO_4 .

У водних розчинах H_2SO_4 поводить себе як сильна двоосновна кислота. Селенова кислота H_2SeO_4 (мета-форма) по силі близька до сірчаної, а телунова кислота H_6TeO_6 (орто-форма) значно слабкіша. У ортотелуновій кислоті всі шість атомів водню можуть бути заміщені на метал; так, добути ортотелурати Ag_6TeO_6 , Hg_6TeO_6 . При нагріванні H_6TeO_6 у запаяних ампулах утворюється сиропоподібна маса, що переходить у кристали - метателунову кислоту H_2TeO_4 , яка набагато сильніша за орто-форму. Розчини H_2TeO_4 поступово перетворюються на орто-кислоту.

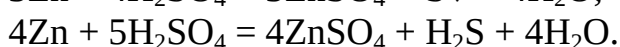
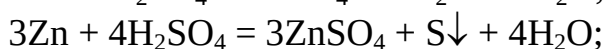
Концентрована сірчана кислота - сильний окисник, а селенова кислота - ще сильніший окисник, ніж H_2SO_4 . Телунова кислота як окисник слабкіша, ніж H_2SeO_4 . Залежно від сили відновника продуктами відновлення концентрованої сірчаної кислоти можуть бути діоксид сірки, сірка та сірководень.

У холодній концентрованій H_2SO_4 Be, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni стійкі, вони пасивуються за рахунок утворення оксидної плівки.

Концентрована холодна H_2SO_4 на легкі метали діє з утворенням солі, H_2S та води; гаряча конц. H_2SO_4 взаємодіє майже зі всіма металами, зокрема з металами, що стоять у ряді напруг після водню (Cu, Hg, Ag):

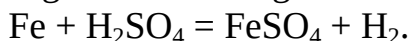
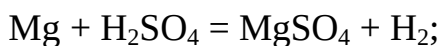


При взаємодії з цинком можуть перебігати реакції:



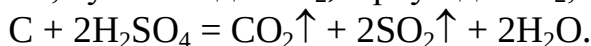
Стійкі по відношенню до H_2SO_4 золото та платинові метали.

Розбавлена сірчана кислота окиснювальних властивостей за рахунок S^{+6} не виявляє. Вона реагує з металами, електродний потенціал яких негативний, з виділенням водню:

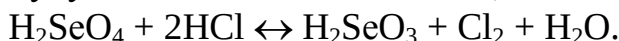


Не взаємодіють з розбавленою сірчаною кислотою ті метали, сульфати яких нерозчинні. Наприклад, свинець не розчиняється у сірчаній кислоті при її концентрації нижчій приблизно 80%. Тепла концентрована сірчана кислота діє на свинець, оскільки утворюються розчинніші кислі солі.

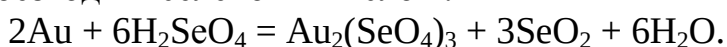
Концентрована сірчана кислота окиснює HI та HBr (але не HCl) до вільних галогенів, вугілля - до CO₂, сірку - до SO₂, наприклад:



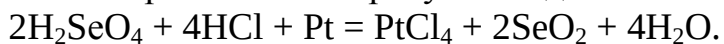
Будучи сильнішим окисником, H₂SeO₄ окиснює концентровану соляну кислоту:



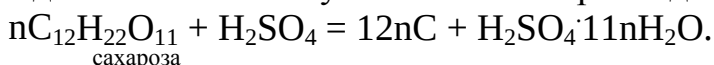
Сірчана кислота не розчиняє золото навіть при нагріванні, але воно розчинне у гарячій безводній селеновій кислоті:



Селенова кислота не реагує з платиною, але суміш концентрованої селенової та соляної кислот розчиняє її за рахунок виділення атомарного хлору:



При контакті з багатьма органічними речовинами, що містять водень та кисень, особливо з вуглеводами (клітковина, цукор), сірчана кислота віднімає від них воду, внаслідок чого вони обвуглюються. Наприклад:



Селенова кислота, як і сірчана, енергійно сполучається з водою та обвуглює органічні речовини.

Як сильна двоосновна кислота, H₂SO₄ дає два ряди солей: середні (сульфати) та кислі (гідросульфати), причому гідросульфати у твердому стані виділені лише для активних металів, а для більшості металів відомі лише у розчині.

Сульфати можна добувати такими методами:

- 1) При розчиненні металу у розб. або конц. H₂SO₄.
- 2) При нейтралізації H₂SO₄ основою.
- 3) При розкладі солей деяких летючих кислот конц. сірчаною кислотою.
- 4) Труднорозчинні сульфати осаджують з водних розчинів розчинних солей відповідних металів додаванням H₂SO₄ або розчинних сульфатів.
- 5) Деякі сульфіди та сульфіти повільно окиснюються на повітрі, утворюючи сульфати.

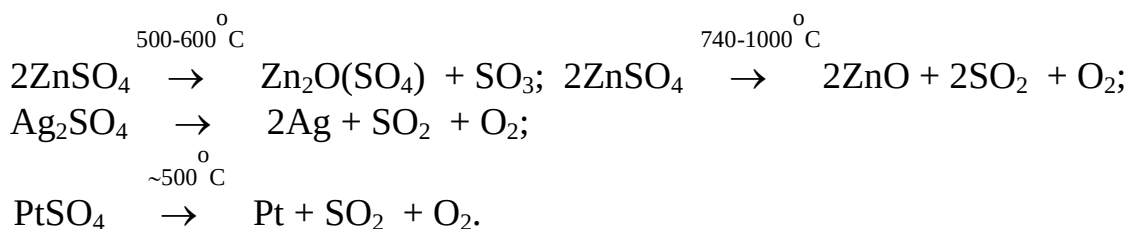
6) Кислі сульфати утворюються при обробці середніх сульфатів розрахованою кількістю або надлишком конц. H₂SO₄:



По відношенню до нагрівання сульфати поведуться неоднаково. Безводні сульфати лужних металів плавляться та киплять при високих температурах без розкладу. Сульфати лужноземельних металів розкладаються при червоно-білому калінні, наприклад:

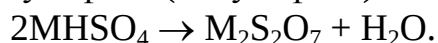


Сульфати менш активних металів розкладаються при нижчих температурах:



Тобто термічна стійкість сульфатів збільшується із зростанням активності металу.

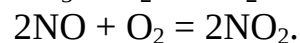
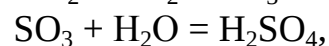
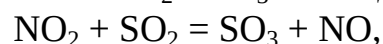
Гідросульфати при нагріванні виділяють воду та перетворюються на піросульфати (дисульфати):



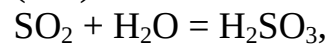
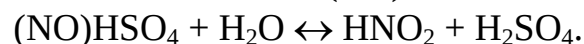
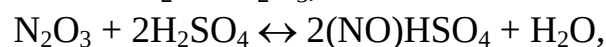
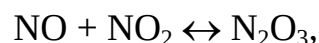
При подальшому нагріванні виділяється SO_3 :



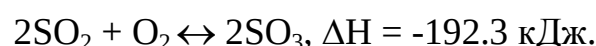
Для промислового добування сірчаної кислоти застосовують два методи: нітрозний та контактний. Вихідним продуктом в обох методах є SO_2 , що утворюється при спалюванні на повітрі сірки або FeS_2 . В нітрозному методі каталізаторами окислення SO_2 в SO_3 є оксиди азоту:



Фактично процес складніший, в ньому бере участь NOHSO_4 – нітрозилсірчана кислота:

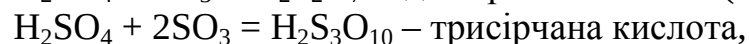


Сучасний метод добування сірчаної кислоти – контактний. Його основою є реакція:



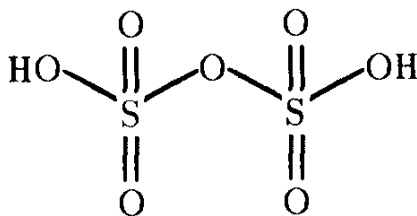
Каталізатори – V_2O_5 або Pt. Добутий SO_3 розчиняють у конц. H_2SO_4 .

Розчин SO_3 в H_2SO_4 має технічну назву олеум, що підкреслює його велику в'язкість (олеум – лат.- масло). У промисловості втробляють олеум із вмістом 20-65 % SO_3 . При розчиненні SO_3 в конц. H_2SO_4 утворюється серія полісірчаних кислот:



Олеум – густа масляниста рідина, що димить на повітрі через виділення SO_3 .

Піросірчана кислота (двосірчана, дисірчана) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ є представником полісірчаних кислот (коли $n=1$). Вона виділяється при охолодженні до кімнатної температури еквімолярних сумішей H_2SO_4 і SO_3 . Рентгенографічно показано, що в іоні $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ атоми сірки пов'язані через кисневий місток:



Кути у кожного атома сірки приблизно тетраедричні.

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - безбарвні кристали, $t_{\text{пл}} 35^\circ\text{C}$, дуже гігроскопічна речовина.

При взаємодії з водою зв'язки $\text{S} - \text{O} - \text{S}$ розриваються і полісірчані кислоти перетворюються на H_2SO_4 :



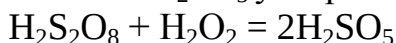
Піросірчана кислота використовується у виробництві різних органічних речовин. Її солі - піросульфати - безбарвні кристалічні речовини, при розчиненні у воді перетворюються на гідросульфати.

Пероксокислоти

Пероксокислоти: H_2SO_5 - пероксосірчана кислота (кислота Каро) та $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - пероксодисірчана кислота (надсірчана кислота). Кислоту $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ добувають електрохімічним окисненням сірчаної кислоти (див. добування H_2O_2) або взаємодією хлорсульфонової кислоти з пероксидом водню:



Кислота H_2SO_5 утворюється при дії 100%-ного пероксиду водню на $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$:



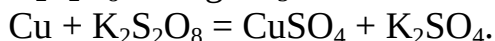
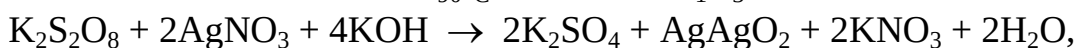
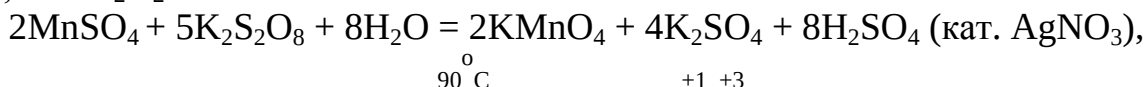
або при гідролізі $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, а також при дії конц. розчину пероксиду водню на сірчану кислоту:



Обидві кислоти H_2SO_5 і $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - безбарвні гігроскопічні кристалічні речовини, легкоплавкі ($t_{\text{пл}} \text{H}_2\text{SO}_5 = 47^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 65^\circ\text{C}$ з розкладом).

Кислота H_2SO_5 одноосновна, оскільки атом водню, зв'язаний з пероксидною групою, практично не відщеплюється. Її солі дуже нестійкі та легко розкладаються.

Пероксосірчані кислоти та їхні солі - пероксосульфати - сильні окисники, сильніші, ніж H_2O_2 :

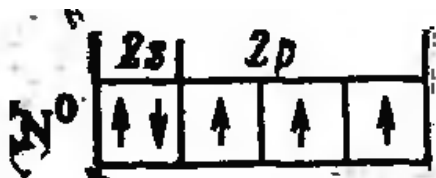


Оскільки залишок пероксиду водню в H_2SO_5 менш заміщений, то H_2SO_5 - ще сильніший окисник, ніж $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Лекція 6

Азот

Будова атома. Відповідно до правила Хунда атом азоту в збудженому стані характеризується трьома $2p$ - електронами з неспареними спинами, які займають p_x , p_y і p_z -орбіталі, при наявності двох спарених електронів $2s$ -орбіталі:



Завдяки трьом неспареним електронам атоми азоту можуть шляхом комбінації з атомами того ж або іншого виду утворити три ковалентні зв'язки. Оскільки найближчі орбіталі при $n = 3$ ($3s$ -, $3p$ - і $3d$ -оболонки) занадто високі за енергією, то у азоту немає можливості промотування з переходом у збуджений стан. Тому максимальне число зв'язків атома азоту в його сполуках дорівнює чотирьом, причому три ковалентні зв'язки можуть бути утворені за обмінним механізмом, а одна - за донорно- акцепторним.

Поширення азоту в природі. Основна маса азоту на Землі зосереджена в атмосфері (78,1 об. % або 75,6 мас. %) у вигляді простої речовини N_2 , що становить близько $4 \cdot 10^{15}$ т.

Неорганічні сполуки азоту не трапляються в природі у великих кількостях. Відомі мінерали у формі нітратів:

$NaNO_3$ - чилійська селітра,

KNO_3 - індійська селітра,

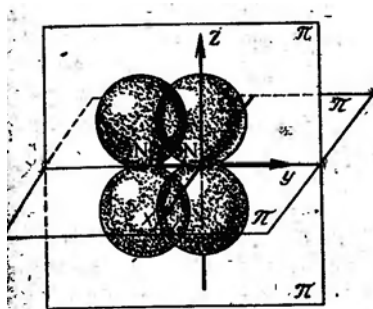
$Ca(NO_3)_2$ - норвезька селітра.

У поверхневих зонах земної кори трапляються також солі амонію. У повітрі зв'язаний азот міститься у вигляді аміаку, що утворюється при гнитті азотовмісних органічних сполук, оксиду азоту NO і діоксиду азоту NO_2 . У вигляді складних органічних похідних азот входить до складу всіх рослинних і тваринних організмів: білкові речовини (протеїни та протеїди, що містять специфічну для макромолекул білків пептидну групу $-CO-NH-$), нуклеїнові кислоти, кінцеві продукти обміну речовин - карбамід і сечова кислота. Зв'язаний азот міститься в нафті (до 1,5 мас. %), кам'яних вугіллях (до 2,5 мас. %). Азот виявлений у газових туманностях і сонячній атмосфері, на Урані та Нептуні та ін.

Будова молекули азоту. Метод ВЗ. Якщо два атоми азоту наближаються один до одного вздовж осі y , то при достатньому зближенні дві $2p_y$ -орбіталі перекриваються з утворенням загальної електронної хмари, розташованої вздовж осі, що з'єднує ядра атомів, тобто утворюється σ -зв'язок:

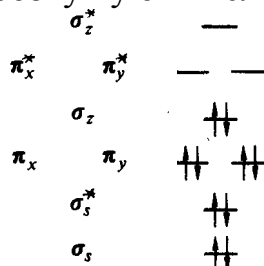


Орбіталі $2p_x$ і $2p_z$ також перекриваються, але з утворенням π -зв'язків, наприклад, для $2p_z$:



Таким чином, в молекулі N_2 є три неоднакові хімічні зв'язки: один σ -зв'язок і два π -зв'язку.

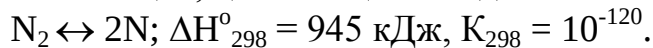
Метод МО. У молекулі N_2 на її орбіталях розміщується 10 електронів: У молекулі азоту 8 зв'язуючих і 2 розпушуючих електрони.



$$N_2 [(\sigma_s^{зв})^2(\sigma_s^{розп})^2(\pi_x^{зв})^2(\pi_y^{зв})^2(\sigma_z^{зв})^2(\pi_x^{розп})^0(\pi_y^{розп})^0(\sigma_z^{розп})^0].$$

Порядок зв'язку = $(8-2) / 2 = 3$.

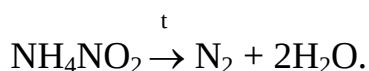
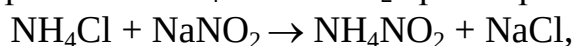
Отже, в молекулі N_2 є потрійний зв'язок. Внаслідок цього молекула азоту виключно міцна, це найміцніша з двохатомних молекул:



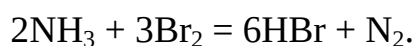
Крім високої міцності, молекула азоту відрізняється виключно малою між'ядерною відстанню ($d_{N-N} = 0.1095 \text{ нм}$). Навіть при 3000 К ступінь дисоціації молекулярного азоту досягає всього лише 0.075%. Внаслідок ендотермічності процесу дисоціації константа рівноваги цього процесу зростає із збільшенням температури. При 4000 К ступінь дисоціації дорівнює 2.9%, при 5000 К - 26%. Тому молекулярний азот в принципі хімічно інертний, але при високій температурі його активність зростає.

Саме міцністю потрійного зв'язку в молекулі N_2 пояснюється широка поширеність вільного азоту в атмосфері. А також те, що більшість простих сполук азоту ендотермічні, навіть якщо вони мають міцні зв'язки, і є досить реакційноздатними. Інертність в молекулярному стані поряд з великою активністю в різних сполуках є характерною особливістю азоту.

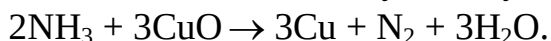
Добування азоту. У лабораторії невеликі кількості N_2 зручно добувати змішанням розчинів NH_4Cl і $NaNO_2$ при нагріванні:



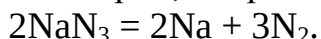
Азот можна також добути окисненням аміаку, наприклад бромом або хлорним вапном:



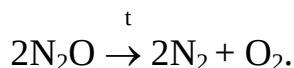
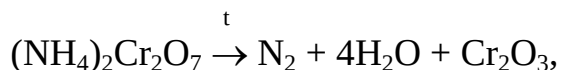
Хімічно чистий азот може бути добутий за реакцією аміаку з оксидом міді(II):



Спектрально чистий азот добувають звичайно термічним розкладанням азидів натрію або барію, наприклад:



Азот утворюється також у реакціях внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення:

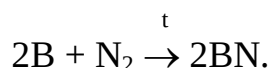
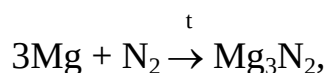
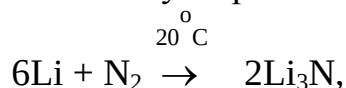


У промисловості азот добувають ректифікацією рідкого повітря. Іншим джерелом добування азоту в техніці служить генераторний газ.

Фізичні властивості. Азот безбарвний в усіх трьох агрегатних станах. За звичайних умов молекулярний азот - газ, що не має смаку та запаху. Завдяки поганій здатності до деформації електронної оболонки сили взаємодії між молекулами N_2 дуже слабкі та не можуть перешкоджати безладному рухові молекул, тому температури плавлення та кипіння азоту дуже низькі; він погано розчинний у воді та органічних розчинниках. Його розчинність у воді 2.23 об. % (0°C), 1.42 об. % (40°C) та 1.32 об. % (60°C). Критична температура азоту -146°C . Рідкий азот не магнітний та не проводить електричний струм.

Хімічні властивості азоту

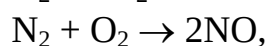
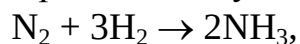
При кімнатній температурі азот реагує лише з літієм. З іншими металами (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ti, U, Th) та неметалами (B, Si) при дуже високих температурах азот також утворює нітриди:



При кімнатній температурі молекула N_2 може також виступати як π -донорний ліганд, утворюючи комплекси з деякими d-елементами: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{N}_2]$ тощо - нітрогенільні комплекси.

Оскільки за електронегативністю азот поступається лише кисню та фтору, то лише у зв'язках з атомами O та F атом N поляризований позитивно.

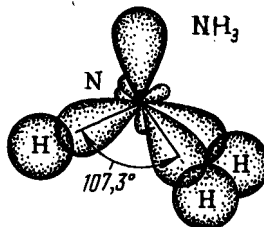
При підвищених температурах та тиску та у присутності каталізаторів азот безпосередньо сполучається з воднем, киснем, вуглецем та іншими елементами:



З галогенами та сіркою азот безпосередньо не сполучається. Не реагує він ні з кислотами-неокисниками, ні з кислотами-окисниками, ні з лугами.

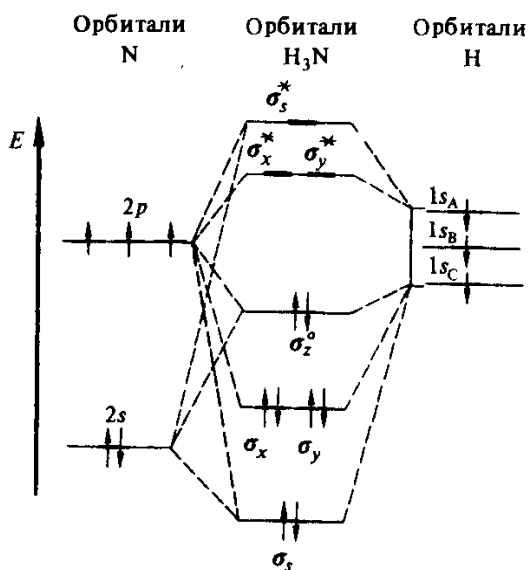
Аміак

Молекула NH_3 має форму тригональної піраміди зі стороною основи 0.16 нм і висотою 0.038 нм ($d_{\text{NH}} = 0.101$ нм, $\angle \text{HNH} = 107.3^\circ$). Відповідно до теорії ВЗ, атом азоту в молекулі NH_3 знаходиться в стані sp^3 -гібридизації. З чотирьох sp^3 -гібридних орбіталей азоту три орбіталі є зв'язуючими і утворюють три σ -зв'язки з трьома атомами водню, а четверта орбіталь зайнята незв'язуючою електронною парою. Незв'язуюча електронна хмара витягнута від ядра атома азоту в напрямку, протилежному від площини, в якій знаходяться атоми водню.



Оскільки електрони зв'язків NH досить сильно зміщені від водню до азоту ($p_{\text{HN}} = 0.28$), а незв'язуюча електронна хмара чітко орієнтована в просторі, то молекула аміаку в цілому характеризується високою полярністю (довжина диполя 0.31 пм, $\mu = 0.49 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

Відповідно до теорії МО, в молекулі аміаку заповнюються три зв'язуючі та одна майже незв'язуюча молекулярні σ -орбіталі:



$$(\sigma_s^{3B})^2 (\sigma_x^{3B})^2 (\sigma_y^{3B})^2 (\sigma_z)^2.$$

Із семи вихідних АТ ($2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -орбіталей азоту та $1s$ -орбіталей трьох атомів водню) виникає сім МО: три σ^{3B} , три $\sigma^{\text{розп}}$ і одна незв'язуюча σ_z .

Відповідно до характеру розподілу електронів по МО молекула NH_3 має три потенціали іонізації (22.4; 15.2 і 10.5 еВ), що відповідає видаленню електрона з одного з трьох заповнених енергетичних рівнів.

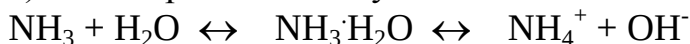
У рідкому аміаку, як і у воді, молекули асоційовані за рахунок водневих зв'язків.

Фізичні властивості. Аміак NH_3 - безбарвний газ із стійким характерним різким задушливим запахом (запах «нашатирного спирту»). Розчинність аміаку у воді більша, ніж всіх інших газів: один об'єм води поглинає при 20°C близько 700 об'ємів

NH_3 , а при 0°C - близько 1200. Аміак токсичний: подразнює слизові оболонки очей та дихальних шляхів. При великому вмісті його у повітрі спостерігається поразка очей, задишка та запалення легенів. ГДК NH_3 у повітрі промислових підприємств становить 20 мг/м^3 .

Хімічні властивості. Аміак є основою, помірно сильним відновним агентом та ефективним комплексоутворюючим агентом по відношенню до катіонів, що мають вакантні зв'язуючі орбіталі.

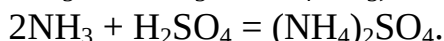
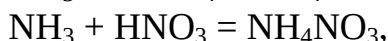
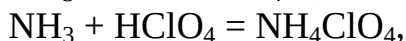
а) Типові реакції аміаку як основи:



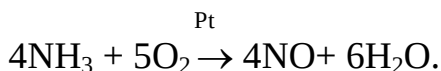
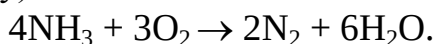
($K_b=1,8\cdot 10^{-5}$, аміак - слабка основа).

Іонна сполука NH_4OH (гідроксид амонію) не існує, при взаємодії іонів NH_4^+ та OH^- утворюються молекули NH_3 та H_2O . З водних розчинів аміаку виділяються стійкі лише при низькій температурі кристалогідрати $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, в яких молекули аміаку та води зв'язані водневим зв'язком.

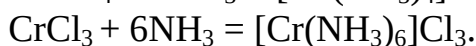
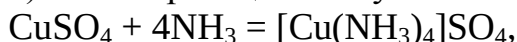
Рівновагу у водному розчині аміаку можна змістити праворуч додаванням кислоти, що призводить до утворення солей амонію:



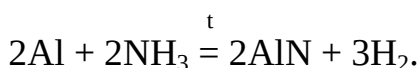
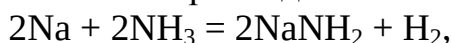
б) Типові реакції аміаку як відновника (він зазвичай окиснюється до вільного азоту):



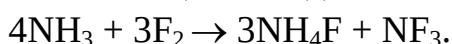
в) Типові реакції аміаку як ліганда з утворенням амінокомплексів:



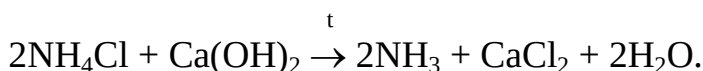
Як окисник аміак виступає дуже рідко (за рахунок зниження ступеня окиснення водню). Так, при високих температурах аміак здатний заміщати свої водні на метал. При цьому добувають аміди, що містять NH_2^- , іміди, що містять NH^- , і нітриди, що містять N^{3-} . Наприклад:



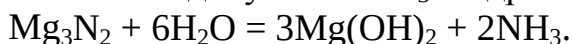
Можливе заміщення водню не лише на метал, але і на неметал:



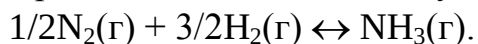
Добування аміаку в лабораторії. Невеликі кількості NH_3 можна добути взаємодією луку із сіллю амонію:



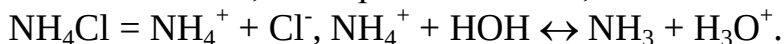
Зручний спосіб добування NH_3 - гідроліз іонних нітридів:



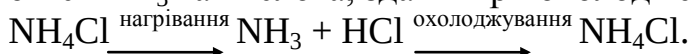
Промисловий синтез аміаку - синтез з азоту та водню (метод Габера - Боша):



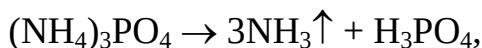
Солі амонію містять іон NH_4^+ . Амонійні солі сильних кислот у воді повністю дисоціюють на іони, і їхні розчини кислі, оскільки відбувається гідроліз за катіоном:



Солі амонію при нагріванні досить легко розкладаються, причому природа кінцевих продуктів термічного розкладу в основному залежить від властивостей утворюючої аніон кислоти. Якщо кислота летка та не є окисником, то при нагріванні виділяються NH_3 та кислота, здатні при охолодженні знов утворити сіль:



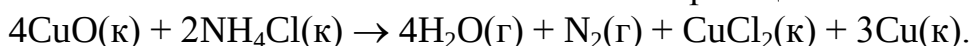
Якщо кислота нелетка та не є окисником, то при розкладі солі амонію виділяються аміак та кислота або кисла сіль:



Якщо кислота є окисником, то замість аміаку виділяються продукти його окиснення, наприклад:



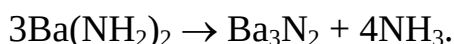
(Рівняння реакцій з утворенням вільного азоту див. у розділі «Добування азоту»). Термічна стійкість солей амонію зростає із збільшенням сили кислоти. Відновна активність солі амонію виявляється також в реакції:



Нітриди

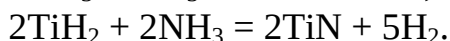
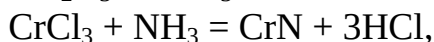
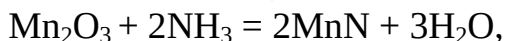
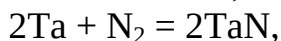
Нітриди - сполуки азоту з металами та позитивнішими неметалами. Нітриди утворюються при заміщенні у молекулі аміаку всіх трьох атомів водню атомами металу або неметалу. За типом хімічного зв'язку нітриди підрозділяють на іонні (солеподібні), ковалентні та металоподібні (із структурою вкорінення).

Іонні нітриди (нітриди лужних та лужноземельних металів, Mg, Zn, Cd, Th) добувають прямою взаємодією вільних елементів або термічним розпадом амідів, наприклад:

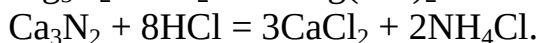
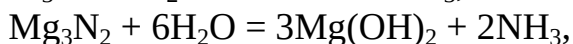
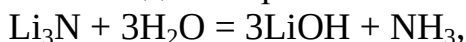


Ковалентні нітриди утворюються при взаємодії з азотом р-елементів (B, Al, Si, Ge, P, S, Se, Te тощо).

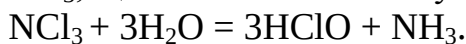
Нітриди із структурою вкорінення зазвичай добувають нагріванням металу в атмосфері азоту або аміаку при 1100-1200 °C. Як початкові речовини можуть застосовуватися оксиди, галогеніди та гідриди перехідних металів:



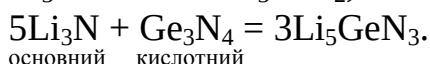
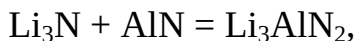
Нітриди, утворені активними металами, вже при кімнатній температурі розкладаються водою та розбавленими мінеральними кислотами:



Ковалентні полімерні нітриди (BN, Si₃N₄ тощо) при кімнатній температурі стійкі до дії води та кислот. З нітридів галогенів у вільному вигляді виділений лише рідкий NCl₃, що є кислотною сполукою:



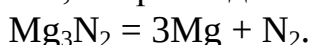
Взаємодія основних нітридів з кислотними призводить до утворення змішаних нітридів:



основний кислотний

Більшість нітридів d-елементів не руйнуються водою та розчинами кислот, розплавленими металами, стійкі проти окиснення на повітрі та дії агресивних газів.

Солеподібні нітриди при високій температурі термічно дисоціюють на складові частини, наприклад:



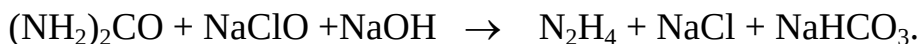
Нітрид хлору легко розкладається з вибухом. Нітриди BN, AlN, Si₃N₄ стійкі і починають розкладатися на елементи лише при температурах вищих 1000 °C.

Гідразин

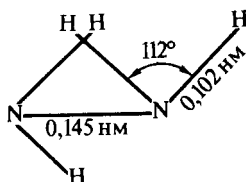
Гідразин N₂H₄ у промисловості добувають обережним окисненням аміаку в концентрованому водному розчині гіпохлоритом натрію (метод Рашига) і окисненням карбаміду:



²⁺
Mn

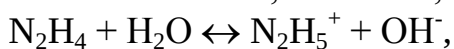


Молекула N₂H₄ складається з двох груп NH₂, повернутих один щодо одного:



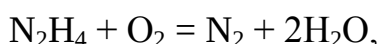
Гідразин - безбарвна димляча рідина із запахом, що нагадує запах аміаку, $t_{\text{пл}} = +1,4^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = +113,5^\circ\text{C}$, змішується з водою та спиртом у всіх співвідношеннях. Отруйний, при нагріванні у присутності O₂ вибухає.

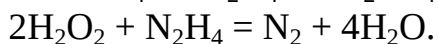
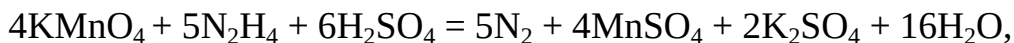
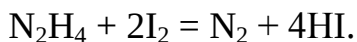
За хімічними властивостями гідразин багато у чому схожий на аміак. N₂H₄ - двоокислотна основа, слабкіша, ніж аміак:



Як і гідроксид амонію, гідроксиди катіонів N₂H₅⁺ та N₂H₆²⁺ як індивідуальні речовини не існують. Відомо два типи солей гідразину, відповідні катіонам N₂H₅⁺ та N₂H₆²⁺, наприклад: [NH₂-NH₃]⁺Cl⁻ та [NH₃-NH₃]²⁺Cl₂⁻. Оскільки гідразин основа слабка, його солі легко гідролізуються.

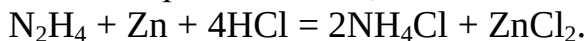
Хоча ступінь окиснення азоту в гідразині (-2) вищий, ніж в аміаку, гідразин є сильнішим відновником, ніж аміак, окиснюється зазвичай до N₂. На відміну від аміаку, гідразин окиснюється не лише киснем, але й повітрям та йодом:





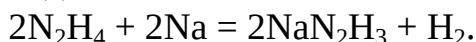
Гідразин відновлює іони благородних металів, наприклад аміачний розчин срібла до вільного металу; переводить мідь(II) у мідь(I).

Відновити гідразин до аміаку або солей амонію можна лише сильними відновниками: атомарним воднем, Sn^{2+} , Ti^{3+} , Zn:



Гідразин, подібно до аміаку, здатний утворювати координаційні сполуки з іонами металів, наприклад $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$.

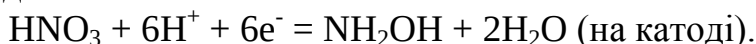
При взаємодії гідразину з активними металами утворюються гідразиніди, наприклад:



Хоча кислотні властивості гідразину більш виражені, ніж у аміаку, гідразиніди у воді повністю гідролізуються.

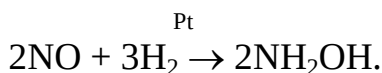
Гідроксиламін

Гідроксиламін NH_2OH - аналог NH_3 , в якому один атом водню заміщений групою OH, - добувають електрохімічним відновленням азотної кислоти зі свинцевим катодом:

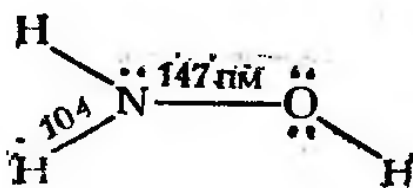


Можна також відновлювати нітрати або нітриту дією SO_2 (Ф. Рашиг).

Інший спосіб - пропускання NO та H_2 крізь суспензію платини (каталізатор) у розбавленій хлороводневій кислоті:



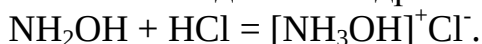
Молекула гідроксиламіну має форму піраміди, у вершині якої знаходиться атом азоту. а в основі розташовуються атоми кисню і водню. Будову молекули можна представити так:



Гідроксиламін - біла гігроскопічна кристалічна речовина, $t_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$, при кімнатній температурі повільно розкладається, вище 100°C вибухає, отруйний, з водою змішується у будь-яких співвідношеннях.

У воді гідроксиламін реагує як слабка основа, проте його основна функція виражена ще слабкіше, ніж у аміаку та гідразину.

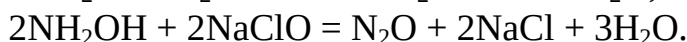
З кислотами дає солі гідроксиламонію, наприклад:



Солі гідроксиламонію - стійкі безбарвні кристалічні речовини, розчинні у воді. Їхні розчини мають кислу реакцію внаслідок гідролізу.

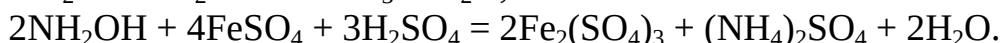
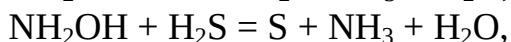
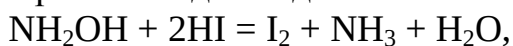
Оскільки ступінь окиснення азоту в гідроксиламіні дорівнює -1, то він може виявляти як відновні, так і окисні властивості. Окисно-відновні властивості гідрокси-

ламіну залежать від реакції середовища. У лужному середовищі він є досить сильним відновником, а в кислому - виразно виявляє властивості окисника. В цілому для гідроксиламіну характерніші відновні властивості. При дії на нього окисників виділяються N_2 , N_2O або HNO_2 . Проте гідроксиламін слабкіший відновник, ніж гідразин:

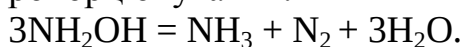


Гідроксиламін відновлює солі золота та ртуті до металів, проте не діє на солі платини. Солі $Cu(II)$ він відновлює до $Cu(I)$, але не до металу.

При взаємодії з відновниками NH_2OH переходить в NH_3 або NH_4^+ :

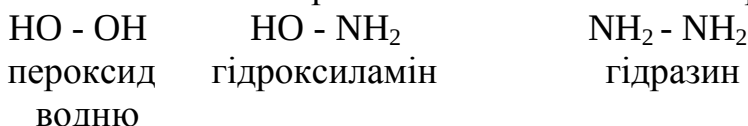


Гідроксиламін легко розкладається (особливо при нагріванні) за механізмом диспропорціонування:



Будучи донором електронних пар, гідроксиламін може служити лігандом у комплексах: $[Zn(NH_2OH)_2Cl_2]$, $[Co(NH_2OH)_6]Cl_3$.

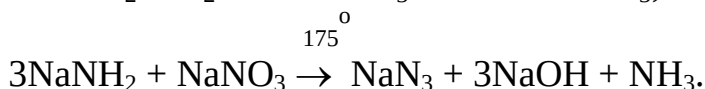
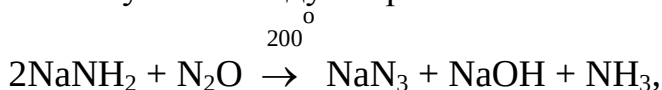
Гідроксиламін займає проміжне положення між пероксидом водню і гідрaziном:



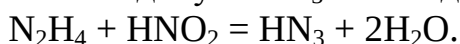
У ряді $H_2O_2 - NH_2OH - N_2H_4$ окислювальна активність падає, а відновна зростає: для H_2O_2 найбільш характерні окислювальні властивості, для N_2H_4 - відновні, а NH_2OH є відновником у лужному середовищі і окисником в кислому.

Азотистоводнева кислота

Азидоводень HN_3 добувають дією фосфорної кислоти на азид натрію NaN_3 , який синтезують з амідю натрію:



Можна добути HN_3 взаємодією гідразину та азотистої кислоти:



Молекула HN_3 має таку будову:

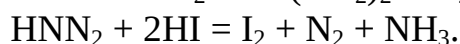
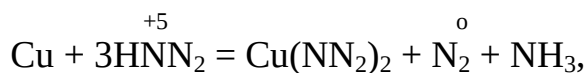
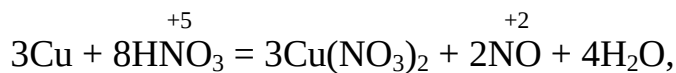


HN_3 - безбарвна летка рідина з різким запахом, $t_{пл.} -80^\circ C$, $t_{кип.} +35.7^\circ C$, розчиняється у воді, отруйна і вибухонебезпечна.

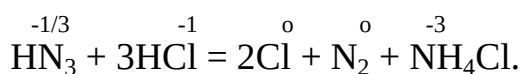
У водному розчині HN_3 - слабка азотистоводнева кислота ($K = 1.8 \cdot 10^{-5}$), що дисоціює на іони H^+ і N_3^- . За силою близька до оцтової, а за розчинністю солей (азидів)

схожа на соляну: ази́ди лужних металів легко розчиняються у воді, ази́ди срібла AgN_3 , свинцю $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ і ртуті HgN_3 важкорозчинні.

Іон NN_2^- проявляє як окислювальні, так і відновні властивості, більш характерні окислювальні властивості. За окислювальними властивостями HNN_2 дуже нагадує HNO_3 , наприклад:

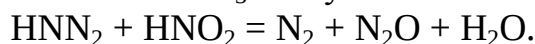


Суміш концентрованих HCl і HN_3 , подібно царській горілці, - сильний окислювач за рахунок виникнення атомарного хлору:

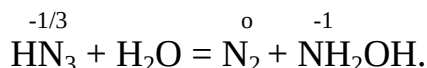


Ця суміш здатна розчиняти навіть благородні метали.

Окислити HN_3 можуть сильні окислювачі, наприклад:

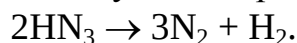


У розведених розчинах азотистоводнева кислота повільно диспропорціонує:



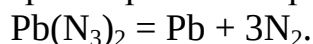
Відомі комплекси перехідних металів, в яких азид-іон N_3^- є лігандом.

Азотистоводнева кислота розкладається на елементи з виділенням енергії. Пари сильно вибухають при зіткненні з нагрітим предметом:



У водному або бензольному розчині ця кислота менш небезпечна.

Ази́ди лужних і лужноземельних металів (крім LiN_3) при повільному нагріванні стійкі аж до температури плавлення і вибухають тільки при швидкому нагріванні до високої температури. Ази́ди важких металів зазвичай вибухові. Ази́ди міді та ртуті вибухають при кімнатній температурі. Ази́ди свинцю, барію, срібла сильно вибухають при нагріванні і при ударі:



На цьому ґрунтується використання азиду свинцю в детонаційних капсулах.

Лекція 7

Кисневі сполуки азоту

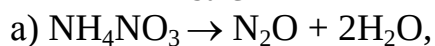
В оксидах різного складу азот проявляє ступінь окислення від +1 до +5: оксид азоту (I) N_2O , оксид азоту (II) NO , оксид азоту (III) N_2O_3 , оксид азоту (IV) NO_2 , оксид азоту (V) N_2O_5 . Всі оксиди азоту, крім N_2O_5 , - ендотермічні сполуки. Разом з тим всі оксиди - міцні сполуки, що пов'язано з наявністю в їхніх молекулах міцних кратних зв'язків $N = O$ або $N = N$. Для всіх оксидів азоту зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу позитивна, що говорить про неможливість прямого сполучення азоту з киснем за звичайних умов. Винятком є NO , бо $\Delta S > 0$ і при температурах порядку $6000-7000^\circ C$ ΔG стає негативним, тобто при цих температурах стає можливим перебіг реакції синтезу оксиду азоту (II) з елементів.

Всі оксиди азоту - ковалентні сполуки. Лише N_2O_5 у твердому стані складається з іонів NO_2^+ і NO_3^- . За винятком N_2O , всі оксиди азоту надзвичайно отруйні.

Оксиди азоту

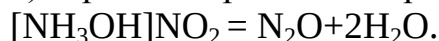
Оксид азоту(I) N_2O . Добування:

$250^\circ C$



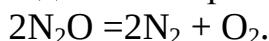
б) відновлення нітритів та нітратів,

в) термічний розклад нітриту гідроксиламонію

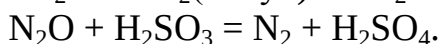
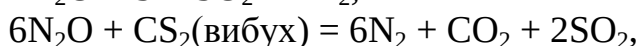
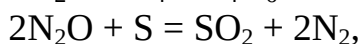
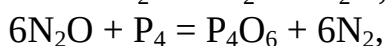
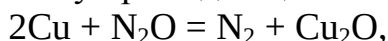


N_2O - несолетворний оксид, він не реагує ні з водою, ні з кислотами, ні з лугами. Проте відома кислота $H_2N_2O_2$ - азотнуватиста, в якій азот також має ступінь окиснення +1.

Оксид азоту(I) хімічно малоактивний. При звичайній температурі не реагує навіть з галогенами, лужними металами та озоном. При температурах вищих $500^\circ C$ розкладається за реакцією:



Тому при підвищених температурах N_2O діє як сильний окисник:



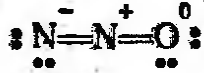
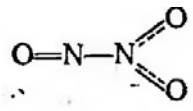
N_2O може бути відновлений не тільки до N_2 , але і до NH_2OH (у розчині Sn^{2+}), і до NH_3 (у розчині Ti^{3+}).

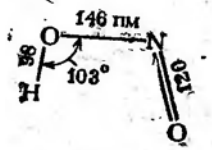
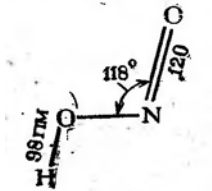
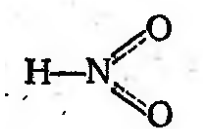
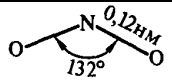
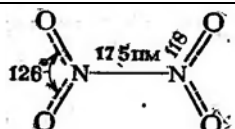
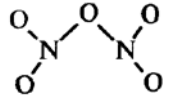
З сильними окисниками N_2O виявляє себе як відновник:

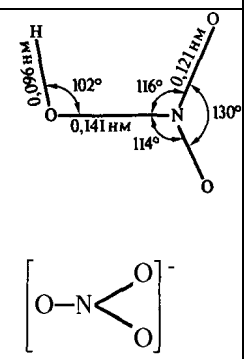


При температурах вищих $700^\circ C$ одночасно із розкладом N_2O перебігає його диспропорціонування:

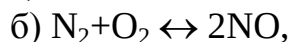
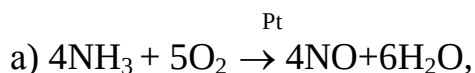


Ст.ок.	Сполука	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$	ΔG , кДж/моль	Фізичні властивості	Хімічна будова молекули
+1	N_2O оксид азоту(I)	-91°C	-88.5°C	+104.1	Безбарвний газ із слабким приємним запахом та солодкуватим смаком, розчинність у воді 0.63 об. у 1 об. H_2O	 $\mu = 0.05 \cdot 10^{-29}$ Кл·м
+2	NO оксид азоту(II)	-163.6°C	-151.6°C	+81	Безбарвний газ, розчинність 0.08 об. NO в у об. H_2O (298 К)	 0.115 нм $\mu = 0.02 \cdot 10^{-29}$ Кл·м
+3	N_2O_3 оксид азоту(III)	-100°C	$+3.5^\circ\text{C}$ (разл.)	+140.5	Синя рідина, блакитна тверда речовина	

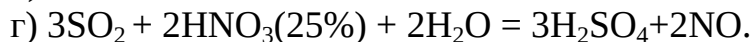
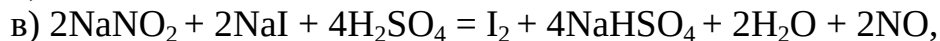
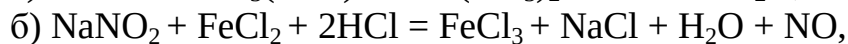
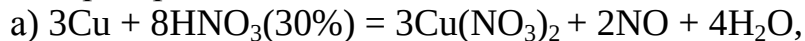
	HNO_2 азотиста кислота	Стійка лише у вод- ному розчині		-42.59(цис) -44.65 (транс)		 цис  транс 
+4	NO_2 оксид азоту(IV)	-11.2°C	+22°C	+51.5	Газ бурого кольору з характерним запа- хом	
	N_2O_4			+98.5	Бєбарвний газ	
+5	N_2O_5 оксид азоту(V)	+33°C (субл.)	+41°C (розкл.)	+114.2	Біла кристалічна ре- човина	$[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ 

	HNO_3	-41.59°C	$+82.6^\circ\text{C}$		Безбарвна рідина, димить на повітрі, $\rho=1.52 \text{ г/см}^3$, змішується з водою у всіх співвідношен- нях	

Оксид азоту(II) NO. Добування:
промислове:

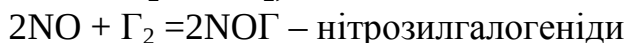
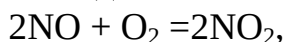


лабораторне:

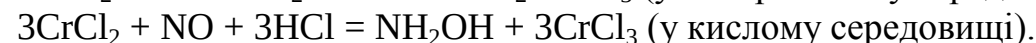
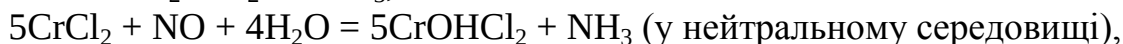
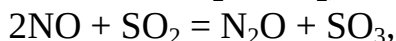
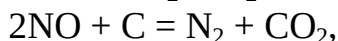
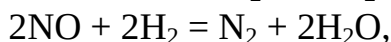
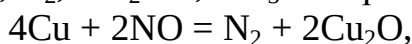


NO - несолетворний оксид, не реагує з водою та не утворює жодної кислоти. Його водний розчин нейтральний та інертний по відношенню до гідроксидів лужних металів.

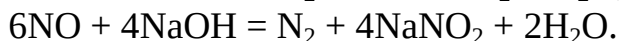
Оксид азоту(II) - хімічно активна сполука, для якої характерна окисно-відновна подвійність. Під дією сильних окисників він окиснюється, а під дією сильних відновників - відновлюється.



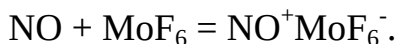
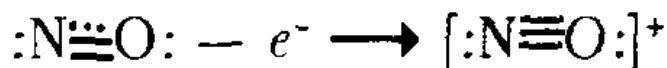
При нагріванні NO окиснює багато речовин (C, P, S, SO₂, H₂, метали). Залежно від відновної здатності партнера та умов проведення процесів NO відновлюється до N₂O, N₂, NH₂OH, NH₃. Наприклад:



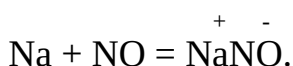
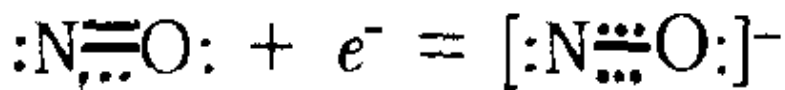
У розчинах лугів NO диспропорціонує за двома паралельними напрямками:



Оксид азоту(II) має неспарений електрон, який порівняно легко відщеплюється, при цьому образуються нітрозил (нітрозоній) -іон NO⁺:



При взаємодії з найбільш активними металами у рідкому аміаку NO приєднує електрони, тобто сам виступає як окисник:

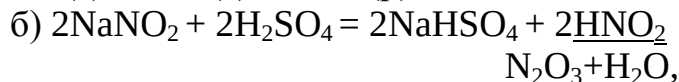
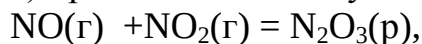


Похідні NO^- нестійкі. Молекули NO здатні входити до внутрішньої сфери комплексів деяких перехідних металів - нітрозильних комплексів. Наприклад:

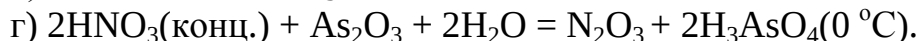
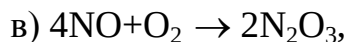


Оксид азоту(III) N_2O_3 . Добування:

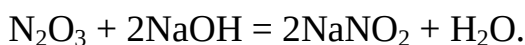
а) при охолодженні суміші NO та NO_2



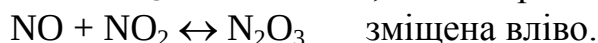
охолодження



N_2O_3 є ангідридом азотистої кислоти. Легко поглинається лугами, утворюючи нітрит:

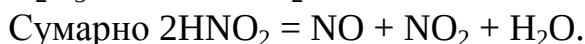


N_2O_3 малостійкий, навіть при 25°C рівновага реакції

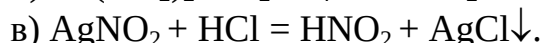
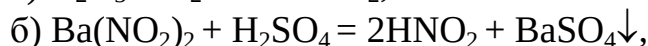
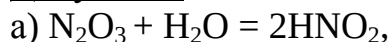


Азотиста кислота

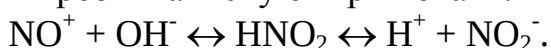
Азотиста кислота HNO_2 відома лише у розбавленому водному розчині та у газовій фазі. При концентрації розчину вона розпадається:



Добування:

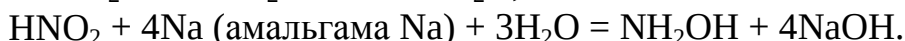
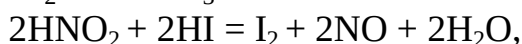


Азотиста кислота є амфолітом з сильніше вираженою кислотною функцією, в її водних розчинах існують рівноваги:



Як кислота HNO_2 - електроліт середньої сили, по силі лише трохи перевершує оцтову кислоту. Дисоціація з утворенням NO^+ та OH^- відбувається незначною мірою та посилюється у дуже кислих розчинах. Підтвердженням основної функції HNO_2 є можливість утворення похідних нітрозилу NO^+ .

Ступінь окиснення азоту в HNO_2 є проміжним, тому азотиста кислота виявляє окисно-відновну подвійність. Найбільш характерні для неї окисні властивості, відновлюється зазвичай до NO , а при дії сильних відновників може утворювати N_2O , N_2 , NH_2OH и NH_3 :



Сильні окисники (наприклад, $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2) переводять азотисту кислоту в азотну:



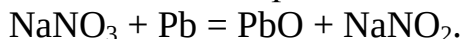
При нагріванні та дії сильних кислот відбувається процес диспропорціонування:



Солі азотистої кислоти – нітрити – можна добути пропусканням еквімолекулярної суміші оксидів азоту(II) та (IV) у розчин лугу:

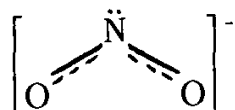


або відновленням нітратів такими відновниками, як вугілля, свинець, залізо та ін.:



Таким шляхом не можна добути нітрити важких металів, які при порівняно низьких температурах розкладаються на оксид металу, NO та NO₂. Нітрити натрію NaNO₂ та калію KNO₂ можна добути також розкладом нітратів.

Нітрит-іон має кутову структуру внаслідок sp²-гібридизації атома азоту:



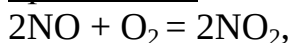
На відміну від азотистої кислоти, нітрити цілком стійкі. Подібно до аніона NO₂, більшість їх безбарвні. Нітрити лужних металів добре розчинні у воді. Гірше розчиняється нітрит срібла AgNO₂. Всі солі азотистої кислоти отруйні.

Як і HNO₂, нітрити мають і окисну, і відновну активність. У розчинах вони поступово окиснюються, перетворюючись на нітрати.

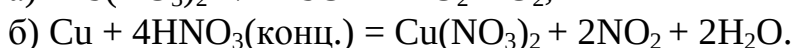
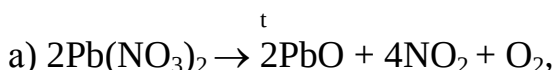
Нітрит-іон має донорні властивості та може функціонувати як ліганд при утворенні комплексних сполук, причому зв'язування NO₂⁻ може відбуватися або через азот, або через кисень. При координації через азот утворюються нітрокомплекси, наприклад [Co(NH₃)₅NO₂]²⁺, а при координації через кисень - нітритні комплекси, наприклад [Co(NH₃)₅ONO]²⁺.

Оксид азоту(IV) NO₂. Добування:

промислове



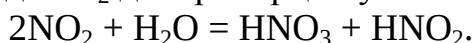
лабораторне



Молекула NO₂ має велику схильність до димеризації:



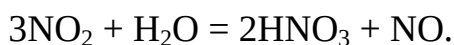
У воді NO₂ диспропорціонує:



При цьому утворюється суміш двох кислот: азотної та азотистої. У присутності надлишку кисню у воді утворюється лише азотна кислота:



Оскільки азотиста кислота дуже нестійка та швидко розкладається з утворенням HNO₃ та NO, то практично взаємодія NO₂ з водою, особливо з теплою, йде згідно з рівнянням:

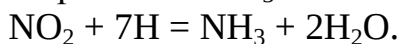


Якщо розчиняти оксид азоту(IV) у лугах, то утворюється суміш нітритів та нітратів:



Оксид азоту(IV) хімічно активний, є сильним окисником; у його атмосфері згорають вугілля (до CO₂), сірка (до SO₂), фосфор (до P₂O₅), деякі органічні речовини.

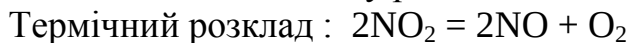
Зазвичай NO_2 відновлюється до NO , але енергійними відновниками він може бути перетворений і в NH_3 :



У рідкому діоксиді азоту розчиняються такі малоактивні метали, як мідь, з утворенням нітратів:

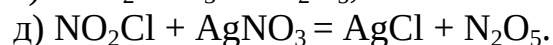
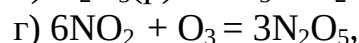
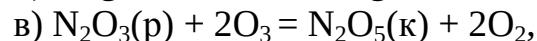
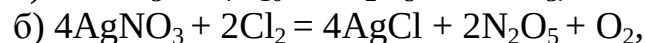
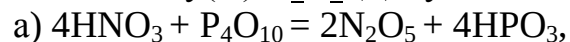


N_2O_4 входить до складу різноманітних комплексних сполук.



починається вище 150°C , а повний розклад настає вище 600°C .

Оксид азоту(V) N_2O_5 . Добування:



N_2O_5 - кислотний оксид, бурхливо реагує з водою, утворюючи азотну кислоту:



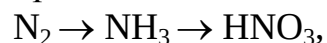
отже, він є ангідридом азотної кислоти. Оксид азоту(V) - сильний окисник, багато реакцій за його участю перебігають вельми бурхливо. За звичайних умов поступово, а при нагріванні з вибухом розкладається:



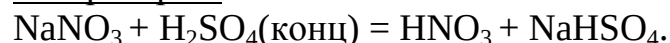
Азотна кислота

Добування:

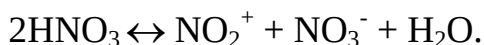
промислове:



лабораторне:

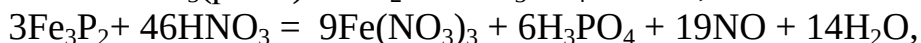
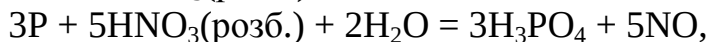
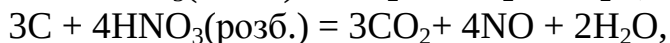
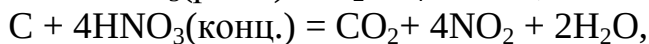
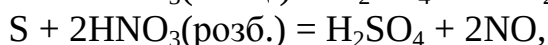
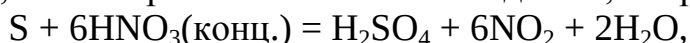


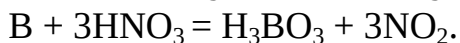
Азотна кислота HNO_3 у чистому стані самоіонізована та містить іони NO_2^+ та NO_3^- :



Проте власна іонізація рідкого HNO_3 незначна. Її розчини - дуже сильна кислота, по силі поступається лише хлорній кислоті HClO_4 .

Азотна кислота має сильно виражені окиснювальні властивості, є одним з найенергійніших окисників як у безводному стані, так і в розчинах (концентрованих та розбавлених). Склад продуктів відновлення азотної кислоти залежить від природи відновника, концентрації кислоти та температури. Азотна кислота окиснює багато неметалів до похідних вищого ступеня окиснення: сірку - до H_2SO_4 , вугілля - до CO_2 , фосфор - до H_3PO_4 . При цьому концентрована азотна кислота відновлюється до NO_2 , а більш розбавлена - зазвичай до NO , наприклад:



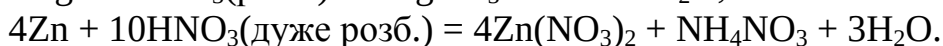
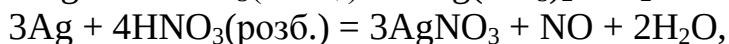
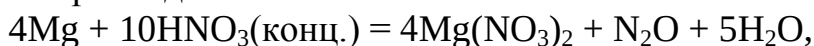


HNO_3 активно взаємодіє з металами, ступінь відновлення при її взаємодії з металами істотно залежить від активності металу і концентрації кислоти.

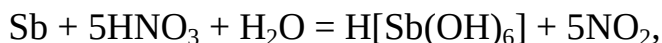
Продукти відновлення азотної кислоти металами

Метал	Основний продукт відновлення кислоти
<u>Стійкі</u> Au, Zr, Nb, Ta, W, Rh, Ir, Pt	пасивуються
<u>Конц. HNO_3</u> Be, Al, Ti, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Th	
Ін. важкі метали (Cu, Ag, Cd, Hg, Pb)	
Лужні, лужноземельні, Mg, Zn та інші активні метали	
<u>Розб. HNO_3</u> Важкі метали (Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Bi, Mn, Fe, Co, Ni)	NO
Лужні, лужноземельні, Mg, Zn, Al, Sn	NH_3 (NH_4NO_3)

Наприклад:



При взаємодії конц. HNO_3 з оловом та стибієм замість солей утворюються нерозчинні кислоти:



β-олов'яна

кислота

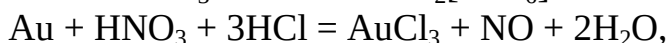
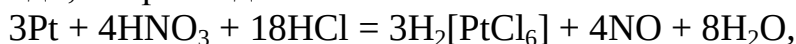
Азотна кислота руйнує тваринні та рослинні тканини. Кипіння азотної кислоти супроводжується її частковим руйнуванням:

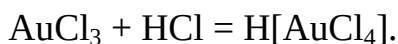


Суміш одного об'єму концентрованої HNO_3 та трьох об'ємів концентрованої HCl називається «царською горілкою». Вона є сильнішим окисником, ніж HNO_3 . Її сильна окиснювальна дія зумовлена утворенням атомарного хлору та нітрозилхлориду, який також є сильним окисником:



Вона розчиняє золото та платинові метали (Ru, Os, Pd, Pt), які не розчиняються у азотній і тим більше у соляній кислоті. Метали при цьому переходять в комплексні хлориди, наприклад:

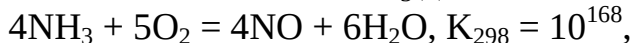




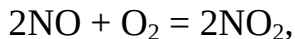
Не реагують з царською горілкою тантал та ніобій.

Промислове виробництво HNO_3 складається з таких стадій:

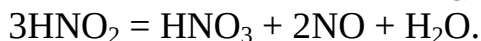
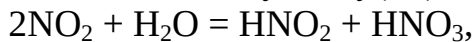
1) каталітичне окислення NH_3 до NO киснем повітря на платиновому каталізаторі:



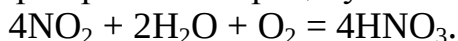
2) окислення NO в NO_2 киснем повітря:



3) поглинання оксиду азоту(IV) водою:



Сумарне рівняння процесу:



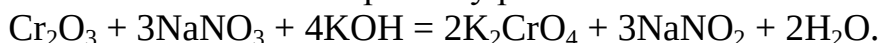
Азотна кислота застосовується для добування мінеральних добрив, вибухових речовин, органічних барвників, пластмас. Крім того, вона використовується у виробництві сірчаної кислоти камерним способом, при відділенні золота від срібла при гравіюванні по міді, у фармацевтичній промисловості. На виробництво добрив використовується приблизно 75% одержуваної в промисловості азотної кислоти, для виробництва вибухових речовин - 15%, для інших цілей - 10%. Азотна кислота - один з основних продуктів багатотонажної хімічної промисловості.

Солі азотної кислоти - нітрати - добувають дією HNO_3 на метали, оксиди, гідроксиди або карбонати.

У кислих водних розчинах нітрати є слабкішими окисниками, ніж HNO_3 , а у нейтральних взагалі не мають окиснювальних властивостей. У лужному розчині нітрати можуть бути відновлені до NH_3 цинком та алюмінієм:



Сильними окисниками нітрати є у розплавах:

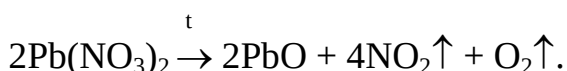


При нагріванні нітрати розкладаються, причому характер розпаду залежить від іона металу. Розклад йде тим повніше, чим пасивніший метал, катіон якого входить до складу нітрату.

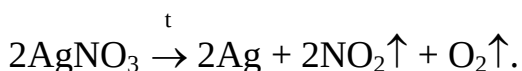
Нітрати дуже активних металів, розташованих у ряді стандартних електродних потенціалів лівіше Mg , відщеплюють кисень та переходять у нітрити:



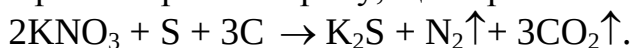
Нітрати металів, розташованих у ряді стандартних електродних потенціалів від Mg до Cu , відщеплюють O_2 і NO_2 та переходять в оксиди:



Нітрати металів, розташованих правіше Cu , за рахунок внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення перетворюються на вільний метал, NO_2 та O_2 :



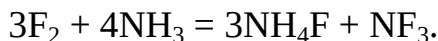
Окиснювальна дія нітратів на речовини за рахунок відщеплення кисню виявляється і при горінні чорного пороху, що перебігає за схемою:



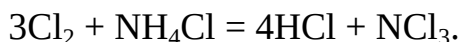
Побічними продуктами цієї реакції є K_2CO_3 , K_2SO_4 , KNO_2 , CO та SO_2 .

Галогеніди азоту

Відомі всі галогеніди азоту NF_3 . Трифторид NF_3 добувають взаємодією фтору з аміаком:



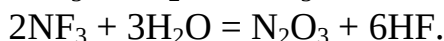
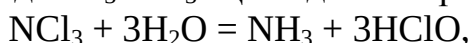
Тріхлорид NCl_3 утворюється при пропусканні газоподібного хлору в міцний розчин NH_4Cl :



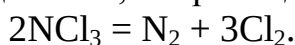
При дії йоду на міцний розчин NH_3 виділяється темно-коричневий осад «йодистого азоту»:



Тригалогеніди азоту є продуктами заміщення воднів аміаку на галоген. Їхня стійкість падає у ряді $\text{NF}_3 - \text{NCl}_3 - \text{NI}_3$. У сполуках NCl_3 та NI_3 ступінь окиснення азоту дорівнює -3 , а в NF_3 він дорівнює $+3$. Тому NF_3 відрізняється за властивостями від NCl_3 і NI_3 . Це видно на прикладі взаємодії їх з водою:



NF_3 характеризується достатньою стійкістю, тоді як NCl_3 та NI_3 з вибухом розкладаються, наприклад:



Азотні добрива

Назва добрива	Хімічний склад	N, мас. %
Амонійна селітра (нітрат амонію)	NH_4NO_3	35
Вапняно- амонійна селітра	$\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$	15.6
Сульфат-нітрат амонію (сульфонітрат)	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	25.5-26.5
Сульфат амонію	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20.5-21
Хлорид амонію	NH_4Cl	26.5
Гідрокарбонат амонію	NH_4HCO_3	17.7
Аміак рідкий	NH_3	82.3
Натрієвая селітра (нітрат натрію)	NaNO_3	16.5
Кальцієвая селітра (нітрат кальцію)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	17
Сечовина(карбамід)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46.6
Цианамід кальцію	CaCN_2	35
Карбамідоформ	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CH}_2\text{O}$	31
Аміачна вода	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	16-20
Аміакат	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$	45
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_3$	
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3$	

Лекція 8 Фосфор

Будова атома. За кількістю валентних електронів фосфор є аналогом азоту. Однак як елемент третього періоду він суттєво відрізняється від азоту - елемента 2-го періоду. Відмінність обумовлена тим, що у фосфору в утворенні зв'язків можуть брати участь d-орбіталі. При промотуванні електрона на одну з 3d-орбіталей у атома фосфору з'являються 5 неспарених електронів, що забезпечують ковалентність, рівну 5. Крім того, вільні 3d-орбіталі можуть брати участь в утворенні ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом, акцептуючи електронні пари партнерів-донорів. Тому максимальне к.ч. фосфору шість. Найбільш характерний для фосфору sp^3 -гібридний стан (к.ч. 4), можливі також типи гібридизації sp^3d (к.ч. 5) і sp^3d^2 (к.ч. 6). sp - і sp^2 -гібридні стани орбіталей фосфору, на відміну від азоту, нестійкі. За величиною відносної електронегативності фосфор поступається фтору, кисню, хлору, азоту та сірці. Тому в порівнянні з азотом для фосфору негативна поляризація менш характерна. Найхарактерніший ступінь окиснення фосфору +5. Всі похідні фосфору, що містять фосфор в ступенях окиснення менше + 5, проявляють себе як відновники. Разом з тим сполуки фосфору (+5) окислювачами не є. Кисневі сполуки фосфору стійкіші, ніж аналогічні сполуки азоту.

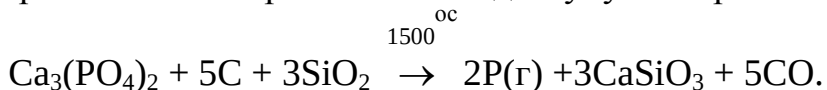
Поширення фосфору в природі. Фосфор - один з нечисленних елементів, природні сполуки якого складаються з одного ізотопу (^{31}P).

На відміну від азоту фосфор трапляється в природі лише у вигляді сполук, що містяться в мінералах та організмах. Відповідно до його стійкого ступеня окиснення фосфор трапляється в основному у вигляді фосфатів, тобто сполук, що містять іон PO_4^{3-} . Сполуки фосфору утворюють не менше 190 мінералів, найважливішими з яких є фосфати кальцію:

апатит $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, X - фтор, хлор, гідроксил,
фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а також
монацит CePO_4 .

Фосфор входить до складу рослин, організмів тварин і людини. Мінеральна частина костей складається в основному з гідроксилапатиту, емаль зубів містить гідроксилапатит з домішкою фторапатиту. У живих організмах містяться фосфоліпіди (наприклад, лецитин у нервовій і мозковій речовині), фосфопротеїди (ферменти), різні ефіри ортофосфорної кислоти. Фосфор входить до складу м'язів, крові, молока. У всіх живих організмах містяться нуклеїнові кислоти, до складу яких входить фосфор. Вміст фосфору в людському організмі становить близько 1 % від його маси.

Добування фосфору. У техніці фосфор у вільному вигляді добувають відновленням фосфатних гірських порід вуглецем (коксом) і оксидом силіцію (піском) в електричних печах при 1500°C без доступу повітря:



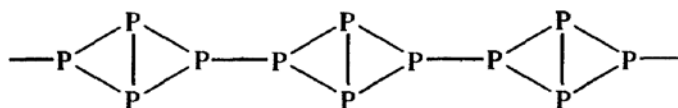
Алотропні модифікації. Відомі три головні алотропні модифікації фосфору - біла, червона та чорна; кожна з них поліморфна, тому всього відомо 11 модифікацій, які розрізняються за властивостями.

Властивості	Білий фосфор	Червоний фосфор	Чорний фосфор
-------------	--------------	-----------------	---------------

Забарвлення	Біле	Від червоного до фіолетового	Сіро-чорне
Твердість	Воскоподібний	Твердий	Відносно м'який
Запах	Часниковий	Не має	Не має
Густина, г/см ³	1.83	2.36	2.67
t _{пл} , °C	44	620	587
t _{кип} , °C	287		
t _{сублім} , °C	≈60	Вище 400	Вище 400
Розчинність	Мало в H ₂ O, спирті, добре в CS ₂ , CCl ₄ , бензолі, ефірі	Нерозчинні в H ₂ O, CS ₂ , CCl ₄ , бензолі	
Люмінесценція	Є	Немає	Немає
Характер модифікації	Неметалеві		Металевий
Реакційна здатність	Висока	Середня	Низька
Самооокиснення	На повітрі у темряві світиться	Не світиться	Не світиться
Токсичність	Отруйний	Не отруйний	Не отруйний

У рідкому та розчиненому стані, а також у парах при температурах нижчих 1000°C стійкі молекули P₄, що мають форму тетраедра. Пари фосфору конденсуються, утворюючи рідкий *білий фосфор*, який перетворюється у твердий білий фосфор. Він має молекулярну кристалічну решітку, що складається з тетраедричних молекул P₄, d_{р-р} = 0.221 нм, валентні кути PPP 60°, E_{р-р} = 200 кДж/моль. Така структура спричинює його низьку температуру плавлення, високу леткість, велику розчинність у неполярних розчинниках. Оскільки кут PPP дуже малий, зв'язки характеризуються значною напруженістю, що спричинює високу хімічну активність білого фосфору. Білий фосфор - найбільш багата енергією модифікація, тобто найменш стійкий.

Червоний фосфор добувають нагріванням білого фосфору без доступу повітря у закритій посудині при 280 - 340 °C протягом близько 50 годин. Червоний фосфор - полімерна речовина, що складається з пірамідально зв'язаних атомів:

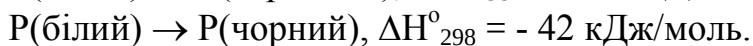
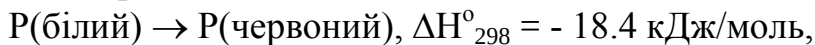


Полімерна структура спричинює погану розчинність та велику твердість червоного фосфору порівняно з білим. Червоний фосфор являє собою суміш кількох модифікацій, що відрізняються довжиною молекул.

Чорний фосфор - найстійкіша форма фосфору - утворюється з білого фосфору при біля 1.2 ГПа та 200°C або при тривалому нагріванні білого фосфору при 400°C у присутності каталізатора - найдрібніших краплин ртуті. За зовнішнім виглядом та властивостями нагадує графіт, напівпровідник (ΔE = 0.133 eV). Його кристалічна решітка складається з «ребристих» (гофрованих) шарів атомів, відстань між якими

368 пм. Відстань між сусідніми атомами 0.218 нм, $\angle \text{PPP} = 99^\circ$, при цьому кожен атом фосфору зв'язаний з трьома сусідніми ковалентними зв'язками. Два зв'язки витрачаються всередині шару і один - для зв'язку з атомом фосфору сусіднього шару, причому зв'язки всередині шару набагато міцніші (а відстань коротша), ніж зв'язки між атомами сусідніх шарів.

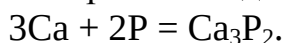
Оскільки зв'язки Р-Р в молекулі P_4 внаслідок малої міцності досить легко розриваються, при зберіганні білий фосфор переходить у стабільніші полімерні модифікації, наприклад:



Хімічні властивості фосфору

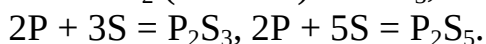
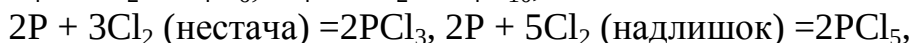
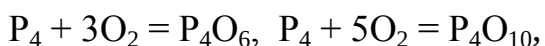
Вільний фосфор надзвичайно активний. Його хімічна активність значно вища, ніж у азоту. Фосфор виявляє неметалічні властивості, проте в цілому він менш неметалевий, ніж азот. Хімічна активність фосфору залежить від алотропної модифікації, в якій він перебуває. Найбільш активний білий фосфор, червоний і особливо чорний фосфор хімічно набагато стійкіші.

Фосфор виявляє і відновні, і окисні властивості. Окиснювальну функцію він виявляє при взаємодії з металами, при цьому утворюються фосфіди:



З воднем фосфор безпосередньо не взаємодіє.

Характерніші для фосфору відновні властивості. Як відновник він виступає у реакціях з активними неметалами: киснем, галогенами, сіркою, а також із сильними окисниками. Залежно від кількості окисника утворюються сполуки зі ступенем окиснення +5 або +3.

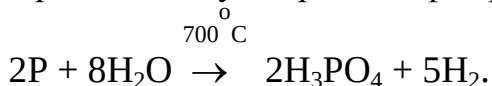


Можливо також утворення продуктів P_4S_x ($x = 3-7$).

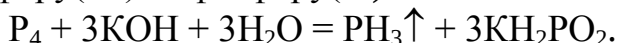
Фосфор не реагує з кислотами-неокисниками, взаємодіє з концентрованою HNO_3 :



При сильному нагріванні фосфор реагує з водою:



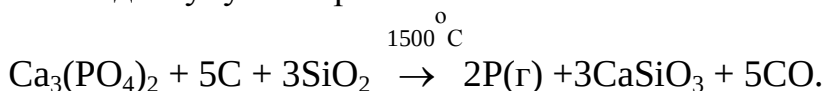
У розчинах лугів при нагріванні фосфор диспропорціонує, утворюючи сполуки фосфору(+1) та фосфору(-3):



Ця реакція перебігає тільки з білим та світло-червоним фосфором.

Добування фосфору

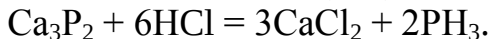
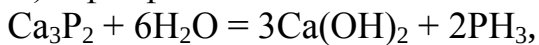
У техніці фосфор у вільному вигляді отримують відновленням фосфатних гірських порід вуглецем (коксом) і оксидом кремнію (піском) в електричних печах при 1500°C без доступу повітря:



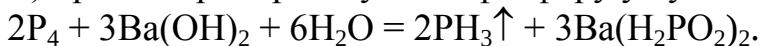
Водневі сполуки фосфору

На відміну від азоту, фосфор практично не взаємодіє з воднем. Фосфін PH_3 добувають непрямим шляхом:

а) з фосфідів:

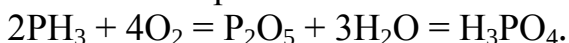


б) при диспропорціонуванні фосфору у лужному середовищі при нагріванні:

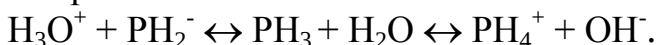


Молекулу фосфіну можна вважати аналогом молекули аміаку. Вона також має форму тригональної піраміди, $d_{\text{PH}} = 0.142$ нм. Однак валентний кут HPH значно менше, ніж у аміаку (93.7° в PH_3 проти 107.3° в NH_3). Це означає зменшення частки участі s-хмар в утворенні гібридних зв'язків у разі PH_3 . Крім того, зв'язки P-H менш міцні, ніж зв'язки NH, а дипольний момент PH_3 значно менший ($0.18 \cdot 10^{-29}$ Кл·м), ніж у молекули NH_3 . Донорні властивості PH_3 незрівнянно слабкіші, ніж донорні властивості NH_3 . Мала полярність молекул PH_3 і слабка донорна активність призводять до того, що водневий зв'язок між молекулами PH_3 практично не проявляється ні в рідкому, ні в твердому станах.

Фосфін - безбарвний надзвичайно отруйний газ з неприємним запахом гнилої риби. Фосфін дуже мало розчинний у воді, розчин має нейтральну реакцію. PH_3 займається на повітрі:



Фосфін - набагато слабкіша основа, ніж аміак. У його водному розчині встановлюється рівновага:



PH_3 поводить себе як слабкий ідеальний амфоліт.

Електронодонорні властивості фосфін виявляє лише при дії на нього найсильніших донорів протонів - найсильніших безводних кислот (HClO_4 , HI , HBr , HCl):



При цьому утворюються солі фосфонію - похідні іону PH_4^+ , аналогічні солям амонію, але значно менш стійкі. У воді вони повністю гідролізуються з утворенням фосфіну та галогеноводню. Особливо енергійно солі фосфонію розкладаються лужними розчинами:



Термічна стійкість галогенідів фосфонію зростає при посиленні кислотних властивостей відповідного галогеноводню.

Фосфін та солі фосфонію - дуже сильні відновники. Фосфін відновлює іони багатьох металів: золота, срібла, міді, свинцю тощо.

Дифосфін P_2H_4 утворюється як побічний продукт при добуванні PH_3 розкладанням фосфідів активних металів водою або кислотами. Дифосфін за структурою молекули аналогічний гидразину.

Дифосфін - безбарвна летка рідина ($t_{\text{пл}} = -99^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 65.2^\circ\text{C}$), важче води і розчиняється в ній, на повітрі самозаймається з утворенням P_2O_5 .

На відміну від гідразину P_2H_4 не проявляє основних властивостей, з кислотами не взаємодіє. Так само як і гідразин, дифосфін - сильний відновник. При нагріванні і при зберіганні на світлі розкладається з утворенням фосфору і фосфіну.

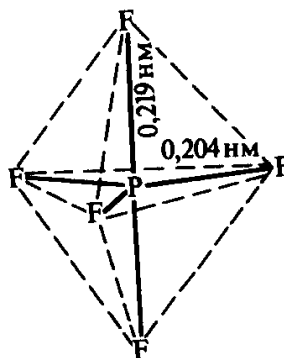
Галогеніди фосфору

Фосфор взаємодіє з галогенами дуже активно. Відомі два ряди галогенідів: тригалогеніди PG_3 і пентагалогеніди PG_5 . Йодид PI_5 не утворюється через просторові труднощі. Практично важливі сполуки фосфору з хлором.

Кращий спосіб добування галогенідів фосфору – пряме галогенування елемента у вільному вигляді.

Молекула тригалогенідів фосфору PG_3 , як і PH_3 , являє собою тригональну піраміду з sp^3 -гібридним атомом фосфору в вершині ($d_{P-G} = 0.155 - 0.255$ нм, $\angle GPG \sim 100^\circ$), мають вільну електронну пару. Полярність молекул в ряді $PF_3 - PCl_3 - PBr_3 - PI_3$ зменшується. Тригалогеніди фосфору мають молекулярні решітки.

Сполуки складу PG_5 в газовій фазі мають форму тригональної біпіраміди з трьома атомами галогену, рівномірно розташованими по екватору, і по одному атому на кожному полюсі і атомом фосфору в стані sp^3d -гібридизації в центрі:



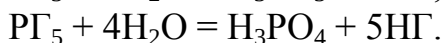
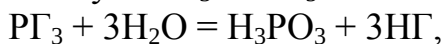
Відповідно до стійких значень координаційних чисел фосфору (V) у кристалічному стані PCl_5 і PBr_5 мають іонну структуру: $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ та $[PBr_4]^+Br^-$. Катіон PX_4^+ є тетраедром, а аніон PCl_6^- - октаедром.

За звичайних умов PF_3 (т.пл. $-151.5^\circ C$, т.кип. $-101.4^\circ C$) газ, PCl_3 т.пл. $-90.3^\circ C$, т.кип. $75.3^\circ C$) і PBr_3 (т.пл. $-40.5^\circ C$, т.кип. $173.5^\circ C$) - рідини, PI_3 (т.пл. $61^\circ C$, при кипінні розкладається) - легкоплавка тверда речовина. PI_3 червоний, решта тригалогенідів фосфору безбарвні.

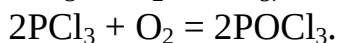
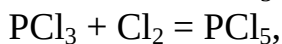
PF_5 (т.пл. $-93.7^\circ C$, т.кип. $-84.6^\circ C$) - газ, PCl_5 (т.субл. $159^\circ C$) та PBr_5 (т.пл. $106^\circ C$) - тверді речовини. PBr_5 червоного чи жовтого кольору, а PF_5 і PCl_5 безбарвні.

На відміну від вибухонебезпечних галогенідів азоту, галогеніди фосфору стійкіші, причому PG_3 стійкіші, ніж PG_5 . І для галогенідів фосфору(III), і для галогенідів фосфору(V) стійкість зменшується з ростом атомного радіусу галогену.

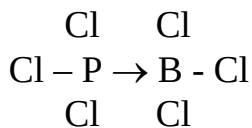
Сполуки PG_3 та PG_5 є галогенангідрідами відповідних кислот:



Окисниками PG_3 переводяться у похідні P^{+5} :

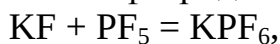


Тригалогеніди фосфору здатні виявляти донорні властивості завдяки наявності неподіленої електронної пари у фосфорі. Так, при взаємодії PCl_3 і BCl_3 утворюється тверда легкоплавка речовина $\text{PCl}_3\cdot\text{BCl}_3$:

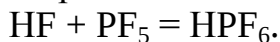


PF_3 і PCl_3 можуть виступати як ліганди у комплексах d-елементів. Наприклад, PF_3 утворює нейтральні комплекси $[\text{W}(\text{PF}_3)_6]$ і $[\text{Mn}(\text{PF}_3)_{10}]$. У подібних комплексах за рахунок неподіленої електронної пари фосфору утворюється σ -зв'язок, а потім завдяки наявності у тригалогенідів вільних d_π -орбіталей - дативний зв'язок за участю d-електронів атома металу. Отже, PF_3 і PCl_3 виступають у функції сильної основи Льюїса.

Навпаки, PF_5 і PCl_5 поведуться як дуже сильні кислоти Льюїса. PF_5 приєднує іон F^- і утворює стійкий комплексний аніон PF_6^- . У неводних розчинах він взаємодіє з основними фторидами:

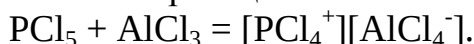


а з рідким HF дає гексафторофосфорну кислоту

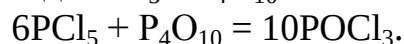


Вільний HPF_6 нестійкий, а його водні розчини - дуже сильна кислота типу HClO_4 .

Можлива реакція:



Оксогоалогеніди фосфору (фосфорилгалогеніди) мають загальну формулу $\text{PO}\Gamma_3$, де Γ може бути F, Cl, Br. Дуже важливим є POCl_3 , який виходить при гідролізі PCl_5 при нестачі води, окислюванні PCl_3 киснем (рівняння наведені вище), а також при взаємодії PCl_5 з P_4O_{10} :



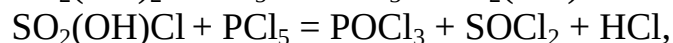
Молекули $\text{PO}\Gamma_3$ мають форму викривленого тетраедра ($d_{\text{PO}} = 0.145$ нм, $d_{\text{PF}} = 0.152$ нм, $d_{\text{PCl}_3} = 0.199$ нм, $\angle\text{ГРГ} \sim 100^\circ$):

Молекули $\text{PO}\Gamma_3$ полярні ($\mu = 0.6 \cdot 10^{-29} - 1.2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

За звичайних умов POF_3 (т.пл. -39°C) - газ, POCl_3 (т.пл. 1°C , т.кип. 107°C) - рідина і POBr_3 (т.пл. 56°) - тверда речовина.

Реакції $\text{PO}\Gamma_3$ дуже схожі на реакції $\text{P}\Gamma_5$.

PCl_5 і POCl_3 легко відщеплюють хлор і є зручними хлоруючими агентами, наприклад:



Ці речовини мають задушливий запах та отруйні.

Кисневі сполуки фосфору

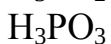
Оксиди

Кисневі кислоти



фосфорнуватиста

P_4O_6 оксид фосфору(III)

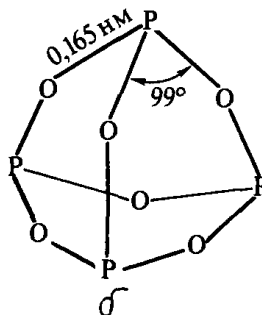


(орто)фосфориста

(P ₂ O ₄) _n P ₄ O ₁₀ оксид фосфору(V)	(HPO ₂) _n	метафосфориста
	H ₄ P ₂ O ₅	пірофосфориста
	H ₄ P ₂ O ₆	фосфорнувата
	H ₃ PO ₄	(орто)фосфорна
	(HPO ₃) _n	метафосфорні
	H ₃ P ₃ O ₉	триметафосфорна (циклічна)
	H ₄ P ₄ O ₁₂	тетраметафосфорна (циклічна)
	H ₄ P ₂ O ₇	пірофосфорна
	H ₅ P ₃ O ₁₀	трифосфорна (ациклічна)
	H ₆ P ₄ O ₁₃	тетрафосфорна (ациклічна)
	H ₃ PO ₅ , H ₄ P ₂ O ₈	пероксофосфорні

Оксид фосфору(III)

Звичайна форма P₂O₃ має молекулярну ґратку, у вузлах якої знаходяться димерні молекули P₄O₆.

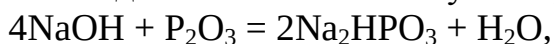


Оксид фосфору(III) - біла кристалічна речовина, схожа на віск, легкоплавка ($t_{пл} = 23,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 175,4\text{ }^{\circ}\text{C}$), летка, розчинна у сірковуглеці та бензолі, дуже отруйна.

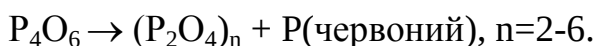
За хімічною природою оксид фосфору(III) є ангідридом фосфористої кислоти:



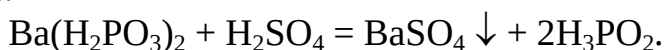
При взаємодії з основними сполуками утворюються відповідні солі цієї кислоти:



Оксид фосфору(III) має сильно виражені відновні властивості. При кімнатній температурі стійкий по відношенню до кисню. При сильному нагріванні P₄O₆ розпадається:



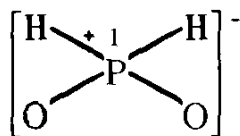
Фосфорнуватиста кислота H₃PO₂. Найменший позитивний ступінь окислення фосфору +1 спостерігається у фосфорноватистій (гіпофосфористій) кислоті H₃PO₂. Найзвичайнішим способом добування її солей є кип'ятіння білого фосфору з гідроксидами лужних або лужноземельних металів. Якщо як луг використовувати гідроксид барію і потім додати до розчину розраховану кількість сірчаної кислоти, то сульфат барію випадає в осад, а в розчині залишиться вільна фосфорнуватиста кислота:



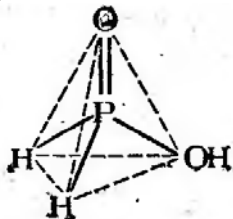
Іншим способом її добування є окислення йодом водних розчинів фосфіну:



У всіх кислотах фосфор знаходиться в sp^3 -гібридному стані, його координаційне число 4 досягається за рахунок атомів O, в першу чергу, і атомів H, які входять до внутрішньої сфери, якщо кисню недостатньо для координаційної насичення фосфору. У разі фосфорноватистої кислоти внутрішня сфера така:

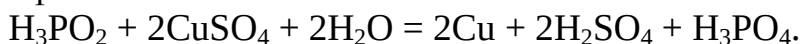


Молекула H_3PO_2 має таку будову:

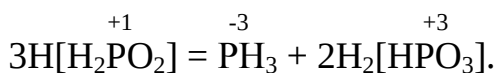


H_3PO_2 - за звичайних умов безбарвна кристалічна речовина (т.пл. 26.5°C), добре розчинна у воді.

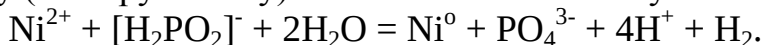
Фосфорноватиста кислота не має ангідриду. Як видно зі структури $\text{H} [\text{H}_2\text{PO}_2]$, вона одноосновна. H_3PO_2 - сильна кислота ($K = 8.5 \cdot 10^{-2}$). І сама фосфорноватиста кислота, і її солі гіпофосфіти є найсильнішими відновниками, окислюються до ортофосфатів:



Окисних властивостей сполуки фосфору (I) практично не проявляють, але при нагріванні вони диспропорціонують:

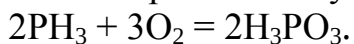


Солі фосфорноватистої кислоти - гіпофосфіти - також добре розчиняються у воді, як і кислота, вони сильні відновники. Їх застосовують як відновники при хімічному (безструмовому) нікелюванні і кобальтуванні металевих виробів:

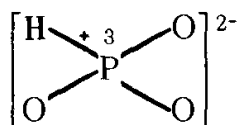


Ортофосфориста кислота

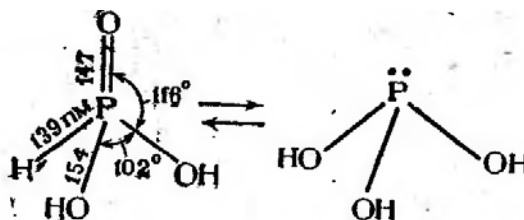
Ортофосфориста, або просто фосфориста кислота H_3PO_3 , утворюється при взаємодії P_4O_6 з холодною водою, при гідролізі PCl_3 (PI_3) та при окисненні фосфіну сухим киснем при низькому тиску:



Відповідно до к.ч. фосфору 4

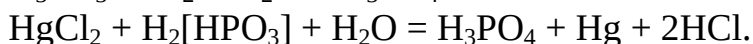
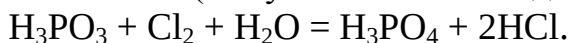


За хімічною будовою ортофосфориста кислота являє собою викривлений тетраедр, в центрі якого знаходиться sp^3 -гібридний атом фосфору. А вершини зайняті двома гідроксильними групами і атомами водню і кисню:



За звичайних умов ортофосфориєва кислота - безбарвна гігроскопічна кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 74\text{ }^{\circ}\text{C}$), добре розчиняється у воді.

Ортофосфориєва кислота $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ – двоосновна кислота середньої сили. Це досить сильний (але у більшості випадків повільно діючий) відновник:



Чисті розчини фосфориєвої кислоти стійкі до окиснювальної дії кисню повітря, але сліди йоду прискорюють окиснення.

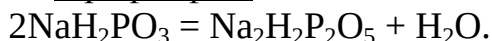
Активні метали у кислому розчині відновлюють H_3PO_3 до PH_3 .

При нагріванні H_3PO_3 диспропорціонує:



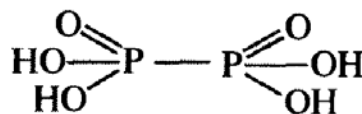
Ортофосфориєва кислота утворює солі двох видів: одно- та двохзаміщені ортофосфіти. Їх добувають взаємодією P_4O_6 з лугами. Як і фосфориєва кислота, її солі – сильні відновники.

При нагріванні однозаміщених фосфітів утворюються солі пірофосфориєвої кислоти - пірофосфіти:

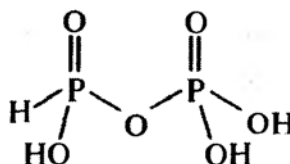


Фосфорнувата кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ утворюється при повільному окисненні вологого білого фосфору у повітрі поряд з P_2O_3 і P_2O_5 . Її солі добувають при окислюванні червоного фосфору гіпохлоритом натрію або пероксидом водню в конц. розчині NaOH . Вільна кислота у вигляді $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворюється дією H_2SO_4 на її барієву сіль або дією сірководню на її свинцеву сіль.

Тоді як у всіх кислотах, молекули яких містять декілька атомів фосфору, міститься зв'язок P-O-P, у молекулі фосфорнуватої кислоти атоми фосфору зв'язані один з одним безпосередньо:



Вільна кислота - кристалічна речовина з температурою плавлення 70°C . Це чотирьохосновна кислота середньої сили ($K_1 = 6.4 \cdot 10^{-3}$), за звичайних умов не виявляє ні окисних, ні відновних властивостей за рахунок фосфору (+4). Має лише слабкі відновні властивості, окислюється до фосфорної кислоти під дією дуже сильних окислювачів, наприклад KMnO_4 . При зберіганні фосфорнувата кислота перетворюється на ізомерну їй триосновну фосфористифосфорну

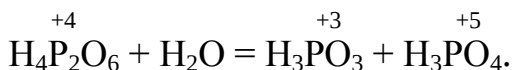


Цю ізополікислоту добувають за реакцією

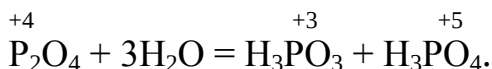


Її солі називаються фосфітофосфатами.

При нагріванні розчинів фосфорнувата кислота диспропорціонує:



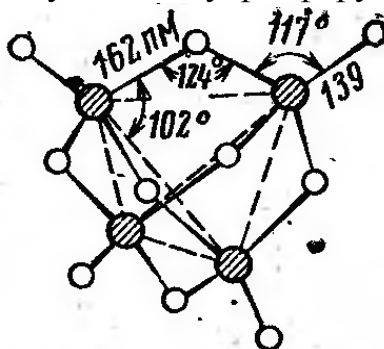
Розчини солей фосфорнуватої кислоти - гіпофосфатів - у воді цілком стійкі. З них добре розчиняються у воді лише солі лужних металів. Ангідрид фосфорнуватої кислоти невідомий. Відома сполука P_2O_4 , але вона при взаємодії з водою подібно N_2O_4 диспропорціонує:



Оксид фосфору (V)

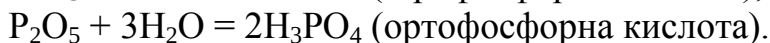
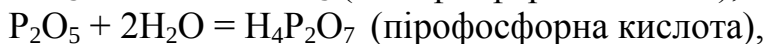
Оксид фосфору(V) P_2O_5 добувають спалюванням фосфору у присутності повітря або кисню або окисненням оксиду фосфору(III).

У пароподібному стані молекули оксиду фосфору (V) мають склад P_4O_{10} .



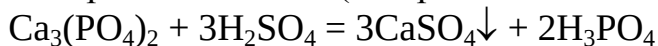
P_4O_{10} - кислотний оксид. Його найважливішою характерною властивістю є здатність жадібно поглинати вологу. Він є найефективнішим зі всіх відомих осушувачів, віднімає воду навіть від HNO_3 з утворенням N_2O_5 та від H_2SO_4 з утворенням SO_3 .

Взаємодія P_4O_{10} з водою призводить до утворення фосфорних кислот різного складу залежно від кількості води та інших умов:



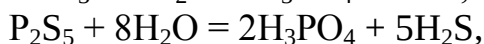
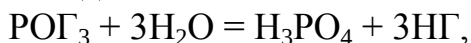
Ортофосфорна кислота

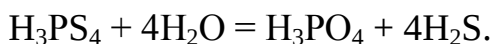
Ортофосфорна, або просто фосфорна кислота - H_3PO_4 . Її добувають з фосфориту дією сірчаної кислоти (екстракційний метод):



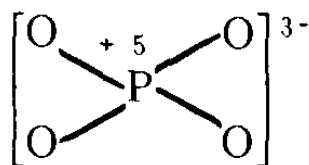
або термічним методом – взаємодією з водою оксиду P_2O_5 , добутого спалюванням фосфору. Зручний лабораторний спосіб добування – окиснення фосфору азотною кислотою.

Ортофосфорна кислота – кінцевий продукт гідролізу всіх сполук фосфору(V), наприклад:

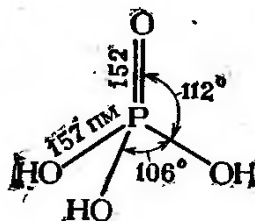




К.ч. фосфору 4 досягається лише за рахунок кисню:



Молекула ортофосфорної кислоти має форму викривленого тетраедра (sp^3 -гібридизація атома фосфору), в якому всі вершини зайняті гідроксильними групами, а четверта - атомом кисню:



Чиста ортофосфорна кислота - безбарвна кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 42,35^\circ\text{C}$), що розпливається на повітрі, змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. На відміну від інших похідних фосфору H_3PO_4 не отруйна.

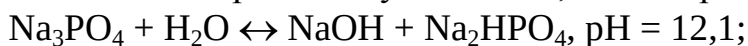
Ортофосфорна кислота слабкіша за сірчану та азотну кислоти, це триосновна кислота середньої сили. У неводних дуже кислих середовищах фосфорна кислота виявляє амфотерність, наприклад при взаємодії з безводною сірчаною кислотою:



На відміну від HNO_3 , H_3PO_4 не чинить окиснювальної дії. Відновлення до фосфору можливе лише при дуже високій температурі (вище 2000°C).

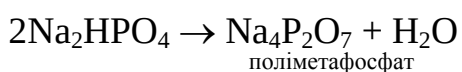
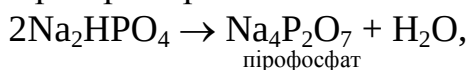
Ортофосфорна кислота утворює солі трьох видів. Похідні аніонів PO_4^{3-} називаються фосфатами, HPO_4^{2-} - гідрофосфатами і H_2PO_4^- - дигідрофосфатами. Солі ортофосфорної кислоти зазвичай добувають, змішуючи фосфорну кислоту та гідроксид або карбонат відповідного металу у певних масових співвідношеннях.

Дигідрофосфати розчинні у воді, а решта всіх солей ортофосфорної кислоти, окрім фосфатів лужних металів та амонію, нерозчинні у воді. Розчинні у воді фосфати піддаються гідролізу, причому рН середовища при переході від середньої солі до кислої закономірно знижується. Так, для 1% розчинів:



На відміну від нітратів фосфати окиснювальних властивостей не виявляють.

При прожарюванні кислих солей може відбуватися відщеплення води:



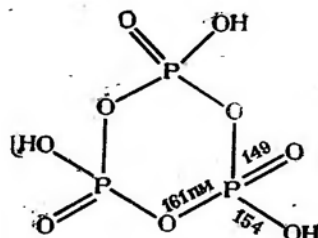
Середні ортофосфати при нагріванні не розкладаються, крім $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$.

Поліфосфорні кислоти

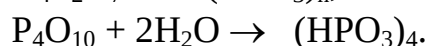
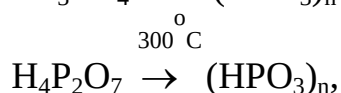
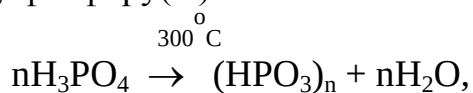
Поліфосфорні кислоти мають загальну формулу $\text{nP}_2\text{O}_5 \cdot \text{mH}_2\text{O}$. Поліфосфати з відкритим ланцюгом називають поліфосфатами, а циклічні поліфосфати - метафос-

фатами. Поліфосфати зазвичай містять від 2 до 10 атомів фосфору у ланцюзі. Точна формула метафосфатів $M_n^I(PO_3)_n$, де $n = 3, 4$ і більше. Відповідно формула метафосфорних кислот $(HPO_3)_n$. До кислот даного ряду відносяться триметафосфорна $H_3P_3O_9$, тетраметафосфорна $H_4P_4O_{12}$, гексаметафосфорна $H_6P_6O_{18}$.

Триметафосфорна кислота має будову

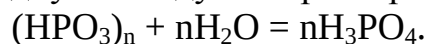


Метафосфорні кислоти $(HPO_3)_n$ утворюються при нагріванні ортофосфорної або пірофосфорної $H_4P_2O_7$ кислот, а також при додаванні малої кількості води до оксиду фосфору(V):



Триметафосфорна, тетраметафосфорна кислоти і так далі - кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Метафосфорні кислоти отруйні.

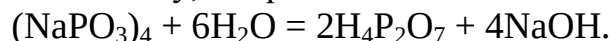
Полімерні метафосфорні кислоти - це сильні або середньої сили кислоти. При кімнатній температурі повільно, а при кип'ятінні швидко метафосфорні кислоти приєднують воду та перетворюються на ортофосфорну кислоту:



Солі метафосфорних кислот метафосфати добре розчинні у воді. При сильному нагріванні метафосфатів відбувається послідовне відщеплення P_4O_{10} :



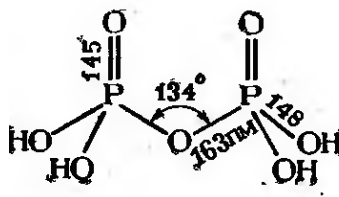
Метафосфати, як похідні сильніших в порівнянні з ортофосфорною кислот, гідролізуються меншою мірою, ніж ортофосфати. Проте їх гідроліз супроводжується розпадом циклу, наприклад:



Пірофосфорна (дифосфорна) кислота $H_4P_2O_7$. Пірофосфорну кислоту добувають нагріванням ортофосфорної кислоти при $200^\circ C$:



Пірофосфорна кислота - перший член ряду кислот з ланцюжковими аніонами, які мають загальну формулу $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$. Пірофосфат-іон побудований з двох тетраедрів $[PO_4]$ із загальним атомом кисню. Кислота має будову:

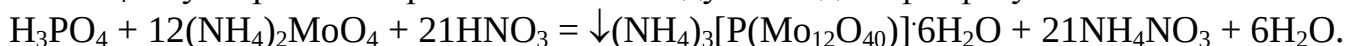


Ця кислота є білою кристалічною речовиною з точкою плавлення 61 °С, добре розчинна у воді. Вона є дещо сильнішою кислотою, ніж ортофосфорна. При її нагріванні відбувається відщеплення води з утворенням метафосфорної кислоти, а при дії води на $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ вона поступово перетворюється на ортофосфорну кислоту:



Солі пірофосфорної кислоти називаються пірофосфатами, або дифосфатами. Хоча кислота є чотирьохосновною, відомо лише два ряди її солей: середні солі $\text{M}_4^1\text{P}_2\text{O}_7$ та двозаміщені кислі солі $\text{M}_2^1\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Аналітичні методи ідентифікації фосфорних кислот. 1) При реакції фосфорних кислот з AgNO_3 випадають осади: Ag_3PO_4 – жовтий, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та AgPO_3 – білий. 2) $(\text{HPO}_3)_n$ зсїдає яєчний білок, H_3PO_4 та $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – не зсїдають. 3) Якісною реакцією на іон PO_4^{3-} є утворення яскраво-жовтого осаду молібденофосфату амонію:

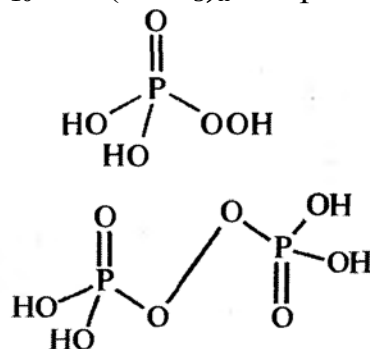


Фосфорні добрива

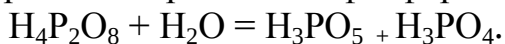
Назва добрива	Хімічний склад	P_2O_5 , мас. %
Суперфосфат порошкоподібний	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	14-19
Суперфосфат гранульований	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	19.5-22
Суперфосфат концентрований	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	45-48
Преципітат (гідрофосфат кальцію)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25-35
Фосфоритне борошно	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	22-30
Простий суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Пероксофосфорні кислоти

Відомі дві фосфоровмісних пероксокислоти: пероксомонофосфорна (моноадфосфорна) кислота H_3PO_5 і пероксодифосфорна (дінадфосфорна) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$. Вони утворюються при взаємодії P_4O_{10} або $(\text{HPO}_3)_n$ з пероксидом водню і мають будову:



Кислотні властивості яскравіше виражені у $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$, що є сильною кислотою, а окислювальна активність вища у H_3PO_5 . Пероксодифосфорна кислота гідролізується з утворенням пероксомонофосфорної та ортофосфорної кислот:



Солі пероксофосфорних кислот у твердому стані цілком стійкі. Наприклад, анодним окисленням гідрофосфату калію K_2HPO_4 добувають сіль $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$, яка лише при 340°C виділяє кисень і перетворюється на $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Фосфати, поліфосфати та пероксофосфати лужних металів входять до складу миючих засобів.

Лекція 9

Підгрупа арсену

Поширення арсену, стибію та бісмуту в природі. Вміст у земній корі арсену, стибію та бісмуту порівняно невеликий. Вони трапляються в окисненому стані, головним чином у вигляді сульфідних мінералів. Оскільки бісмут є пасивним металом, то інколи трапляється і у вільному вигляді. Арсен входить до складу більш ніж 120 мінералів, стибій - 100, а бісмут - 70 мінералів. Основний мінерал арсену -

FeAsS - арсенопірит (міспікель), головний компонент руди - арсенового колчедану.

Крім того, арсен утворює мінерали

As₂S₃ - аурипігмент (жовтий),

As₄S₄ - реальгар (червоний),

FeAs₂ - лелінгіт, арсеновистий колчедан,

CoAs₂ - смальтин,

CoAsS - кобальтин,

Ni₂As₂ - нікелін (червоний нікелевий колчедан),

NiAs₂ - хлоантит,

Ag₃AsS₂ – прустит,

FeAsO₄·2H₂O – скородит.

Найпоширенішими мінералами стибію є

Sb₂S₃ - антимоніт, стибніт - основа сурм'яного блиску,

Sb₂O₃ - валентиніт (біла сурм'яна руда, сурм'яний цвіт),

Sb₂O₄ - сервантит,

Sb₂O₄·H₂O - стибіоканіт,

3Sb₂S₃·Sb₂O₃ - кермезит,

Ag₃SbS₃- піраргірит,

Cu₃SbS₃ - тетраедрит,

Cu₃PbSbS₃ - бурноніт.

Характерними мінералами бісмуту є

Bi₂S₃ - бісмутиніт - основа бісмутового блиску,

Bi₂O₃ - бісмїт (бісмутова вохра),

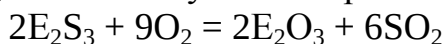
Bi₂Te₂S - тетрадимїт.

Кисневмісні природні сполуки більш характерні для стибію та бісмуту, ніж для арсену. Вони утворюються внаслідок вивітрювання та часткового окиснення сульфідних форм у верхніх частинах рудних тіл. Сульфїди арсену більш стійкі до окиснення.

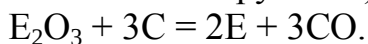
Часто арсен, стибій та бісмут пов'язані із сульфїдами таких елементів, як Cu, Pb, Ag, Zn. Так, сульфїди арсену часто супроводжують цинкову обманку та пірит.

Арсен входить до складу всіх рослинних і тваринних організмів. У людському організмі його особливо багато в печінці (від 2 до 12 мг на 1 кг).

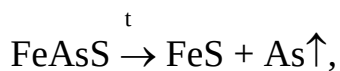
Добування арсену, стибію та бісмуту. Ці елементи у вільному стані добувають, піддаючи випалу на повітрі їхні природні сульфїди:



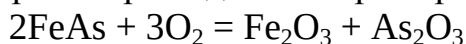
с подальшим відновленням вугіллям, воднем або металом (наприклад, у випадку стибію залізною стружкою):



Арсен добувають також термічним розкладом арсенопіриту або лелінгіту:

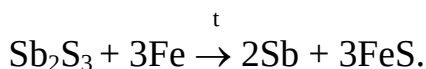


Утворений арсенід заліза прожарюють:



і відновлюють до вільного арсену.

Сурму та бісмут добувають сплавкою сульфідів із залізом:



Більшу частину бісмуту виділяють при переробці свинцевих і мідних руд як побічний продукт.

Чисті арсен і стибій утворюються при розкладі їхніх водневих сполук.

Фізичні властивості. У ряді N - P - As - Sb - Bi чітко спостерігається посилення металевих ознак простих речовин. Так, у цьому ряді зростає стійкість металевих модифікацій і падає стійкість неметалевих. Як і фосфор, арсен та стибій трапляються у кількох алотропних модифікаціях.

Основні алотропні модифікації арсену - жовта, сіра та чорна. Найстійкіша за звичайних умов та при нагріванні. металева форма сірого арсену. Сірий арсен утворює шарувату кристалічну решітку ромбоєдричного типу, що утворюється атомами, сполученими у площинні розгалужені макромолекули, подібно чорному фосфору. Кожен атом утворює три пірамідальні ковалентні зв'язки з трьома найближчими сусідами (2.51 Å) у межах одного гофрованого шару (к.ч. 3) та має три більш віддалені сусіди (3.15 Å) у наступному шарі. Стійка модифікація арсену утворює сіро-сталеву кристалічну масу без запаху з металевим блиском на свіжому зломі, але злом швидко тьмяніє. Сірий арсен крихкий, що спричинене шаруватою структурою; він легко розтирається у ступці у порошок. При нагріванні під нормальним тиском він сублімує без плавлення при 633°. Металевий арсен нерозчинний у сірководневодні та інших розчинниках. На відміну від інших модифікацій, сірий арсен характеризується електронною провідністю, проте меншою, ніж у металів (4 % електропровідності срібла).

При швидкій конденсації пари арсену на охолодженій рідким азотом поверхні утворюється неметалева малостійка модифікація - жовтий арсен. Жовтий арсен - кристали кубічної сингонії, ізоморфні білому фосфору. У вузлах кристалічної молекулярної решітки знаходяться тетраедричні молекули As₄. Жовтий арсен - пластинчасті кристали, м'які, як віск. Схожість жовтого арсену з білим фосфором проявляється також у сильному часниковому запаку, який випускає жовтий арсен.

Перетворення жовтого арсену у сірий звичайно перебігає через стадію утворення чорного арсену, також схожого на аналогічну модифікацію фосфору. Чорний арсен - склоподібна аморфна речовина, дуже тверда та крихка з густиною 4.7 г/см³,

має напівпровідникові властивості ($\Delta E = 1.2$ eV). При 290°C він перетворюється на звичайний сірий арсен.

Густина пари арсену до 800°C відповідає формулі As_4 , вище 1700° - As_2 , а вище 2000° існують лише одноатомні молекули арсену. Пари арсену безбарвні.

Відомі три основні алотропні модифікації стибію - металева, жовта та чорна. Найстійкіша металева форма сріблясто-білого кольору, що має макроскопічну кристалічну структуру (гексагональні кристали, ізоморфні кристалам арсену). У шаруватій решітці стибію, подібній решітці арсену, кожен атом має три найближчих сусідні атоми (на відстані $2.87 \text{ \AA}$) і три більш віддалених атоми (на відстані $3.37 \text{ \AA}$). Металева форма стибію має сильний металевий блиск, проте відрізняється крихкістю та значно гірше проводить тепло та електричний струм, ніж звичайні метали.

Жовтий стибій утворюється при окисненні зрідженого SbH_3 при -90° повітрям або киснем, що містить озон. Містить тетраедричні молекули Sb_4 . Жовтий стибій ще менш стійкий, ніж жовтий арсен, вже при 50°C перетворюється на звичайний металевий стибій.

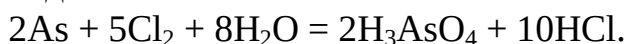
Чорний стибій добувають конденсацією пари стибію на охолоджених підкладках. Він аморфний; як і чорний арсен, має напівпровідникові властивості ($\Delta E = 0.12$ eV), проте зберігає їх лише до 0°C . При нагріванні переходить у металевий стибій.

Для бісмуту поліморфні модифікації невідомі. Бісмут - блискучий метал сріблястого кольору з ледве помітним рожевим відтінком на зломі. Має таку ж кристалічну решітку, як стибій та арсен, яким він ізоморфний (кожен атом решітки має три найближчих сусідні атоми на відстані $3.10 \text{ \AA}$ та три більш віддалені на відстані $3.47 \text{ \AA}$). Бісмут - одна з небагатьох речовин, густина яких у рідкому стані більша, ніж у твердому. Бісмут менш крихкий, ніж стибій, але також легко розбивається при ударі молотка. Бісмут має невелику електричну провідність (1.4 % електропровідності срібла). Має найменшу для металів магнітну сприйнятливість.

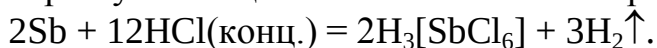
Хімічні властивості арсену, стибію та бісмуту

За звичайних умов металеві модифікації арсену, стибію та бісмуту не окиснюються киснем повітря та стійкі по відношенню до води. При нагріванні на повітрі всі вони згоряють з утворенням оксидів типу E_2O_3 . В атмосфері кисню арсен може утворювати і вищий оксид As_2O_5 , стибій - Sb_2O_4 , бісмут - лише Bi_2O_3 . Вищий оксид стибію Sb_2O_5 може бути добутий окисненням стибію в атмосфері озонованого кисню. Арсен, стибій та бісмут реагують безпосередньо та швидко з галогенами, сіркою та деякими іншими неметалами. З сіркою утворюються сульфіді складу E_2S_3 , з галогенами – галогеніди EX_3 , для сурми крім того EX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

У ряді напруг As , Sb та Bi розташовані між воднем та міддю. Тому водню з кислот вони не витісняють, але можуть бути переведені у розчин дією окисників, наприклад:



Сурма реагує з конц. соляною кислотою за рахунок комплексоутворення:



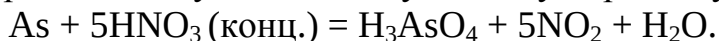
Концентрована гаряча сірчана кислота окиснює арсен, стибій та бісмут до ступеня окиснення +3; для арсену утворюється оксид:



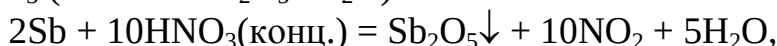
стибій та бісмут за тих самих умов утворюють сульфати:



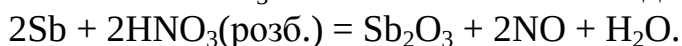
У цьому виявляється збільшення металевих рис від As до Bi. Збільшення металевості виявляється і у відношенні до азотної кислоти. Арсен поводить себе як неметал, утворюючи вищу кисневмісну кислоту - арсенову:



Стибій з конц. HNO_3 дає нерозчинний гідроксид, званий метастибатною кислотою: HSbO_3 (точніше $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):



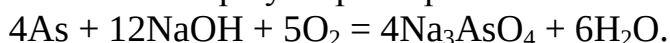
а розбавленою HNO_3 він окиснюється лише до оксиду стибію(III):



Бісмут пасивується у сильноконцентрованій HNO_3 , а у розбавленій, окиснюючись до Bi^{3+} , переходить у нітрат, тобто поводить себе як метал:

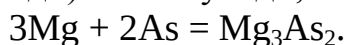


З розчинами сильних лугів As, Sb та Bi не взаємодіють. Стибій та бісмут стійкі і по відношенню до розплавів лугів, тоді як арсен при сплавленні з лугами у присутності кисню повітря утворює арсенати:



Отже, неметалеві властивості у арсену виражені слабо, а у стибію та бісмуту - ще слабкіше.

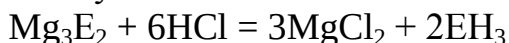
Елементи підгрупи арсену безпосередньо не взаємодіють з воднем, вуглецем та азотом. Стибій та бісмут, крім того, не реагують з силіцієм, германієм та фосфором. При взаємодії з металами у більшості випадків утворюються інтерметалеві сполуки; лише з дуже активними металами IA і IIA груп вони дають арсеніди, антимоніди (стибіди) та бісмутиди, аналогічні нітридам та фосфідам:



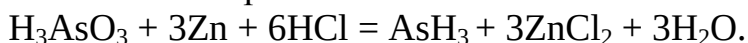
Водневі сполуки арсену, стибію та бісмуту

Властивість	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$D_{\text{ЕН}}, \text{нм}$	0.101	0.142	0.152	0.171
$\angle \text{НЕН}$	107.3°	93.7°	92°	91°
$E_{\text{ЕН}}, \text{кДж/моль}$	380	323	281	256
$\mu \cdot 10^{29}, \text{Кл} \cdot \text{м}$	0.49	0.18	0.07	0.04
$\Delta H_{\text{f}298}^\circ, \text{кДж/моль}$	-46.19	+5.4	+66.4	+144.6
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-77.8	-133.8	-116	-88
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-33.35	-87.42	-62	-18

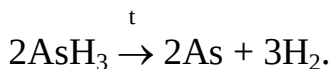
Водневі сполуки арсену, стибію та бісмуту загальної формули EH_3 - арсин, стибін, бісмутин можна добути лише непрямим шляхом: обробкою кислотами відповідних сполук з активними металами:



або відновленням кислих розчинів арсену, стибію або бісмуту електропозитивними металами або електролітично:



Арсин утворюється при відновленні будь-яких сполук арсену воднем у момент виділення. На цьому заснована реакція Марша. Для проведення реакції Марша у досліджуваний розчин вводять цинк та соляну кислоту. Газову суміш ($\text{AsH}_3 + \text{H}_2$) направляють у скляну трубку, яку нагрівають. Безпосередньо за зоною нагріву утворюється блискучий чорний наліт арсену - «арсенове дзеркало»:

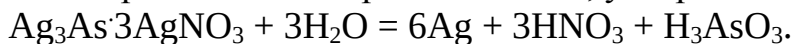


Аналогічну реакцію дають і сполуки стибію. Відрізнити «арсенове дзеркало» від «стибієвого дзеркала» можливо дією сильних окисників (HNO_3 , NaClO): арсен розчиняється з утворенням іона AsO_4^{3-} , а стибій переходить у білий осад $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Арсин має сильні відновні властивості. У концентрованому розчині AgNO_3 він утворює жовтий осад:



Цей осад через деякий час розкладається, утворюючи чорне металеве срібло:



На цьому заснована реакція Гутцайта.

За звичайних умов арсин, стибін та бісмутин - безбарвні газоподібні речовини з часниковим (AsH_3) або схожим на сірководневий (SbH_3) запахом, мало розчинні у воді, надзвичайно отруйні. Арсин - найотруйніша зі всіх сполук арсену, ГДК у повітрі $0,1 \text{ мг/м}^3$, при 5 мг/м^3 людина гине миттєво.

Внаслідок слабкості електронодонорних властивостей водневї сполуки елементів підгрупи арсену основних властивостей не мають, вони не взаємодіють з водою та на відміну від NH_3 та PH_3 не утворюють з кислотами солей.

Через нестабільність негативного ступеня окиснення водневї сполуки арсену та його аналогів виявляють високу відновну активність, яка послідовно зростає у ряді NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3 . Арсин здатний відновити навіть фосфористу кислоту H_3PO_3 до фосфорнуватистої H_3PO_2 , хоча фосфориста кислота сама є досить енергійним відновником:



AsH_3 та SbH_3 , будучи підпалені на повітрі, згоряють з утворенням води та відповідних оксидів.

Відповідно до посилення металевого характеру від арсену до бісмуту стійкість у ряді AsH_3 - SbH_3 - BiH_3 зменшується. AsH_3 та SbH_3 легко розкладаються на елементи при нагріванні, а BiH_3 розкладається вже у момент добування.

Сполуки миш'яку, сурми і бісмуту в ступені окиснення +3

Ступінь окиснення +3 у миш'яку та його аналогів проявляється у галогенідах EG_3 , оксидах E_2O_3 , сульфідах E_2S_3 . У ступені окиснення +3 атоми As, Sb і Bi зберігають незв'язуючу електронну пару, їхні координаційні числа 3, 4, 5 і 6. Їм відповідають структурні одиниці у вигляді тригональної піраміди, викривленого тетраедра, тетрагональної піраміди і викривленого октаедра.

Оксиди та гідроксиди E(III)

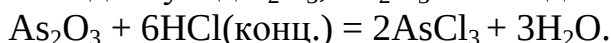
Оксиди E_2O_3 добувають прямою взаємодією простих речовин, Sb_2O_3 - також окисненням стибію розбавленою HNO_3 , а Bi_2O_3 - термічним розкладом $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
Колір	білий	білий	жовтий
T.пл., °C	274	656	820
T.кип., °C	460	1456	1010 (субл.)
ΔH _{f,298} ⁰ , кДж/моль	-653	-699	-578
ΔG _{f,298} ⁰ , кДж/моль	-574	-619	-498
Розчинність у воді, моль/л	9·10 ⁻²	3·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁸

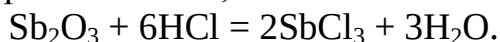
As₂O₃ слабо амфотерний, з переважанням кислотних властивостей. Він розчиняється у воді з утворенням арсеністої кислоти:



На відміну від P₂O₃, As₂O₃ взаємодіє також з галогеноводневими кислотами:



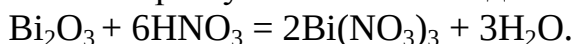
Sb₂O₃ - амфотерний оксид з деяким переважанням основних властивостей. У воді практично не розчиняється, але здатний взаємодіяти із соляною кислотою з утворенням солей, в яких стибій виступає як катіон Sb³⁺:



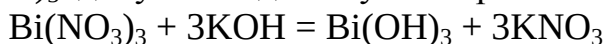
Реагує також з розчинами лугів. Взаємодія As₂O₃ та Sb₂O₃ з розчинами лугів приводить до утворення відповідно гідроксоарсенатів(III) та гідроксостибатів(III):



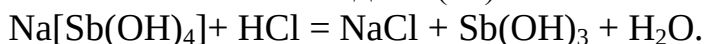
Bi₂O₃ має переважно основні властивості. У воді не розчиняється, з лугами практично не реагує. Легко взаємодіє з кислотами з утворенням солей бісмуту(III):



Гідрокси́ди. Арсеніста кислота утворюється при розчиненні As₂O₃ у воді. Гідрокси́ди Sb(III) та Bi(III) у воді практично не розчиняються, тому осадки Sb(OH)₃ та Bi(OH)₃ добувають дією лугів на розчини солей E(III):



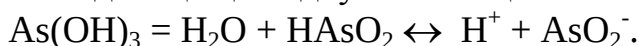
або кислот на аніонні похідні E(III):



Для арсеністої кислоти, яка є амфотерною з переважанням кислотних властивостей, у розчинах встановлюється рівновага продуктів дисоціації за кислотним та основним типом:



Кислотна дисоціація відбувається ще і за іншим типом:

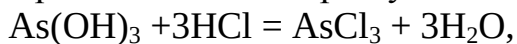


H₃AsO₃ - ортоарсеніста кислота, HAsO₂ - метаарсеніста кислота.

Арсеніста кислота відома лише у розчинах та є слабкою кислотою. Основна дисоціація виражена ще меншою мірою:

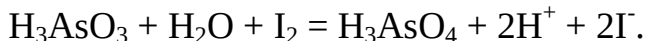


Арсеніста кислота реагує з сильними кислотами та з лугами:



$K[As(OH)_4]$ є однією з солей арсенистої кислоти, званих арсенітами. При їхній дегідратації або добуванні у розплаві вони утворюють мета-форму ($KAsO_2$). Відомі і орто-арсеніти типу K_3AsO_3 .

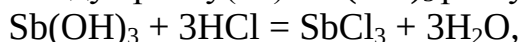
Арсен у ступені окиснення +3 виявляє відновні властивості: H_3AsO_3 - відновник у багатьох реакціях, арсеніти також є сильними відновниками, у нейтральному та лужному середовищі похідні As^{+3} легко переходять у стабільніші похідні As^{+5} . Наприклад, H_3AsO_3 у нейтральному середовищі може відновити йод до йодид-іону, хоча I^- є достатньо сильним відновником:



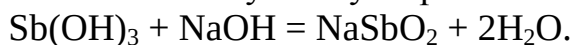
У кислому середовищі відновна здатність похідних As^{+3} помітно послаблена, перевести їх у стан з вищим ступенем окиснення можна лише при дії сильних окисників, наприклад:



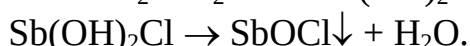
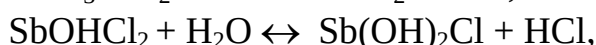
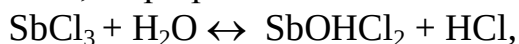
Гідроксид стибію(III) (стибітна кислота) - білий нерозчинний у воді пластівчастий осад змінного складу $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ (умовно приймають $Sb(OH)_3$). У водному середовищі поступово перетворюється на Sb_2O_3 . $Sb(OH)_3$ - амфотерна сполука з переважанням основного характеру. Кислотні властивості гідроксиду стибію(III) виражені значно слабкіше, ніж у H_3AsO_3 , а основна функція виражена сильніше, ніж у гідроксиду арсену(III). $Sb(OH)_3$ реагує як з кислотами, так і з лугами:



При сплавленні з лугами утворюються метаанімоніти:



Оскільки $Sb(OH)_3$ - дуже слабка основа, її солі існують лише у сильноокислих розчинах, а при розбавленні водою гідролізуються, наприклад:

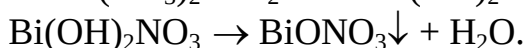
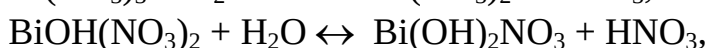


хлорид стибілу

(антимонілу)

Похідні Sb^{+3} до типових відновників не відносяться, проте у лужному середовищі можуть бути окиснені до Sb^{+5} .

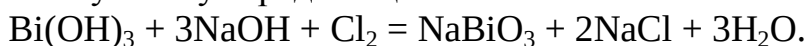
Для гідроксиду бісмуту(III) характерні основні властивості. Це сильніша основа, ніж $Sb(OH)_3$, тому солі Bi^{3+} менш гідролізовані у розчинах, ніж солі Sb^{3+} . Проте схильність солей Bi^{3+} до гідролізу досить сильна, при цьому утворюються похідні бісмутилу (оксосоли):



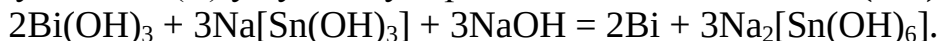
нітрат бісмутилу

Кислотні властивості $Bi(OH)_3$ виражені так слабо, що виявляються лише у незначній розчинності цього гідроксиду у дуже концентрованих розчинах сильних лугів. Так, було виявлено існування в розчині нестійких гідроксобісмутатів(III) $K_5[Bi(OH)_8]$.

Відновні властивості для $\text{Bi}(\text{OH})_3$ не характерні. Він може бути окиснений лише у сильнолужному середовищі та найсильнішими окисниками:



Сполуки олова(II) у лужному середовищі відновлюють $\text{Bi}(\text{OH})_3$ до металу:



Таким чином, у ряді As-Sb-Bi основні властивості гідроксидів $\text{E}(\text{OH})_3$ посилюються, а відновні властивості E^{III} послабляються.

Сполуки миш'яку, сурми і бісмуту в ступені окислення +5

У ряді As(V) - Sb(V) - Bi(V) стійкість сполук в цілому падає, причому в зміні властивостей спостерігається внутрішня періодичність: ступінь окислення +5 найхарактерніша для Sb, менш характерна для As і нестійка у Bi.

Для бісмуту(V) добутий лише фторид BiF_5 , для миш'яку (V) і сурми (V), крім того, відомі оксиди E_2O_5 , сульфід E_2S_5 , а для сурми - ще й хлорид SbCl_5 .

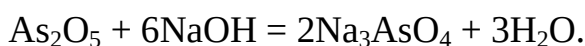
Оксиди та гідроксиди E(V)

Оксид арсену(V) As_2O_5 (арсеновий ангідрид) може бути добутий зневодненням при 120°C арсенової кислоти H_3AsO_4 , яка утворюється при дії на арсен або As_2O_3 сильних окисників.

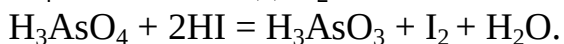
Оксид арсену(V) - склоподібна речовина білого кольору, що розпливається на повітрі. При нагріванні до 500°C розкладається на As_2O_3 та O_2 . As_2O_5 - кислотний оксид, досить добре розчиняється у воді з утворенням арсенової кислоти:



При сплавленні з оксидами металів та лугами утворюються відповідні солі арсенової кислоти:

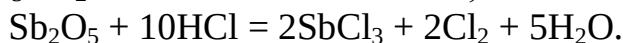


Арсенова кислота H_3AsO_4 , на відміну від арсенистої кислоти, існує не лише у розчині, але може бути виділена в чистому вигляді. З розчинів кристалізується $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - білі кристали, добре розчинні у воді. Це триосновна кислота середньої сили, по силі приблизно рівна фосфорній. Як і фосфорна кислота, арсенова існує у кількох формах (орто-, піро-, мета-). На відміну від фосфорної кислоти у кислих розчинах H_3AsO_4 є помірно сильним окисником. Так, у кислому середовищі H_3AsO_4 окиснює HI до I_2 :



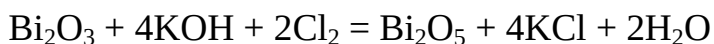
Солі арсенової кислоти - арсенати - як правило, є похідними орто-форми.

Гідратований оксид стибію(V) $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ випадає в осад при дії на стибій концентрованої HNO_3 . Є білою аморфною речовиною, нерозчинний у воді, є слабкою кислотою. Форму H_3SbO_4 називають стибатною кислотою. У кислому середовищі $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ є сильним окисником, окиснює навіть HCl до вільного хлору:

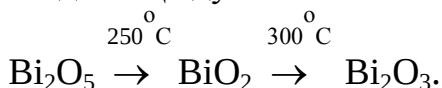


Солі стибатної кислоти - стибати - відповідають гексагідроксистибатній кислоті $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Наприклад, нагріванням $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з розчином KOH можна добути гексагідроксоантимонат(V) калію $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Відповідна натрієва сіль малорозчинна у воді, її утворення є аналітичною реакцією на Na^+ .

Оксид бісмуту(V) червоно-коричневого кольору можна добути взаємодією Bi_2O_3 з O_3 ; взаємодією Bi_2O_3 з хлором при нестачі луку

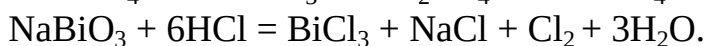


або шляхом електролізу суспензії Bi_2O_3 у концентрованому розчині лугу з платиновим анодом. Це дуже нестійка сполука, легко розкладається:



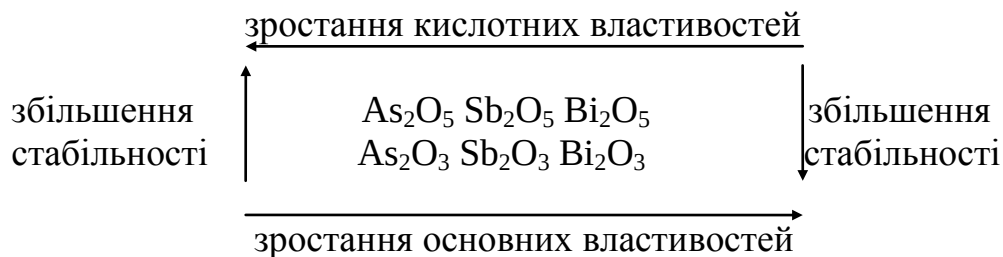
Bi_2O_5 є кислотним оксидом, але відповідну кислоту виділити не вдається. Проте добути солі метабісмутової кислоти HBiO_3 - бісмутати, що відповідають формулам M^+BiO_3 (від жовтого до фіолетового кольору).

Сполуки Bi^{+5} - у кислому та лужному середовищах сильні окисники, що по окисній здатності перевершують сполуки Sb^{+5} :



Таким чином, у ряді Bi^V - Sb^V - As^V посилюються кислотні властивості при одночасному збільшенні стабільності похідних.

Отже, порівнюючи стабільність і кислотно-основні властивості оксидів і гідроксидів арсену та його аналогів, можна скласти загальну схему:



Галогеніди підгрупи арсену

Відомо два ряди галогенідів підгрупи арсену: $\text{E}\Gamma_3$ та $\text{E}\Gamma_5$. З $\text{E}\Gamma_5$ вивчені лише EF_5 і SbCl_5 .

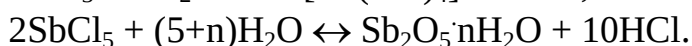
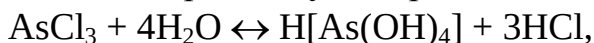
Для всіх галогенідів арсену та його аналогів характерні три основні типи хімічних реакцій: термічна дисоціація, гідроліз та комплексоутворення.

а) Термічна дисоціація найбільш характерна для пентагалогенідів:

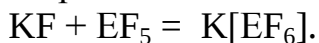


Дисоціація тригалогенідів менш помітна.

б) Усі галогеніди арсену, стибію та бісмуту тією або іншою мірою схильні до гідролітичного розкладу. Наприклад:

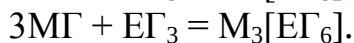
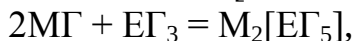
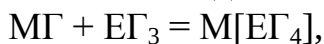


в) Усі галогеніди елементів підгрупи арсену схильні до реакцій комплексоутворення. Вони здатні утворювати і катіонні комплекси, і ацидокомплекси. Пентагалогеніди є кращими комплексоутворювачами, ніж тригалогеніди, для $\text{E}\Gamma_5$ характерніше утворення ацидокомплексів, наприклад:



Комплексоутворююча здатність SbF_5 виражена сильніше, ніж у відповідних похідних арсену та бісмуту (вторинна періодичність).

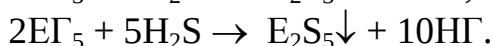
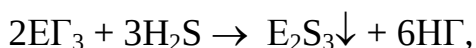
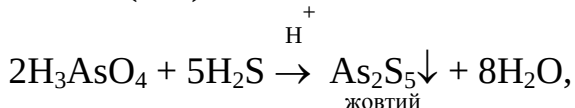
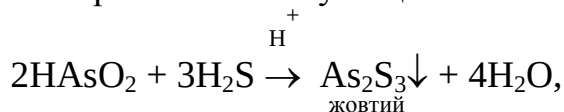
Для тригалогенідів характерніші катіонні комплекси, $[\text{As}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, $[\text{Bi}(\text{NO})_4]\text{Cl}_3$ тощо. Крім того, EG_3 утворюють і ацидокомплекси при взаємодії з основними галогенідами:



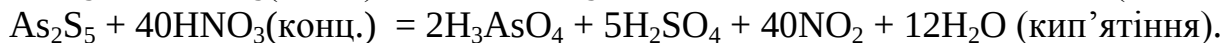
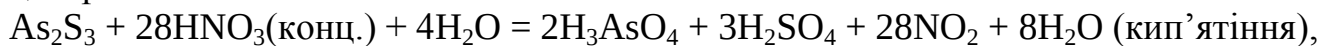
Окрім перелічених типів хімічних реакцій, для нижчих галогенідів характерні реакції диспропорціонування.

Сульфіди та тіосоли підгрупи арсену

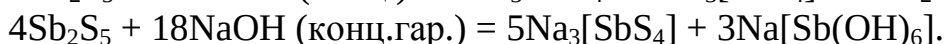
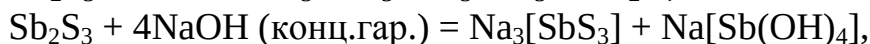
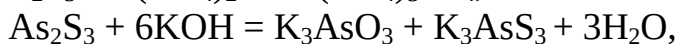
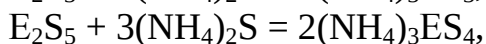
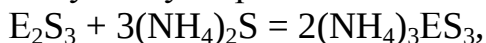
При взаємодії елементарних As, Sb, Bi з сіркою утворюються сульфіди As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , Bi_2S_3 . Сульфіди утворюються також при дії сірководню на розчинні сполуки цих елементів у кислому середовищі:



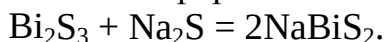
Жовті As_2S_3 та As_2S_5 , оранжеві Sb_2S_3 та Sb_2S_5 , чорно-бурий Bi_2S_3 – тверді речовини, нерозчинні у воді та кислотах, що не є окисниками. Вони розчиняються у концентрованих кислотах-окисниках:



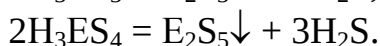
Сульфіди арсену та стибію легко розчиняються у присутності основних сульфідів та при дії лугів з утворенням солей тіокислот:



Bi_2S_3 з основними сульфідами взаємодіє лише при сплавленні, при цьому утворюються мета-форми тіосолей бісмуту:



Тіокислоти – це кислоти, в яких кисень заміщений на сірку. Тіосоли арсену, стибію та бісмуту цілком стійкі у твердому стані та у розчині. На відміну від своїх солей, тіокислоти H_3ES_3 та H_3ES_4 невідомі, при добуванні вони розпадаються на відповідні сульфіди металів та сірководень:



Тому при підкисленні розчину тіосолі відповідний сульфід випадає в осад, наприклад:



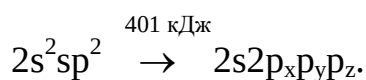
Лекція 10 Елементи IVA групи Вуглець

Особливості електронної будови атома вуглецю. Атом вуглецю в незбудженому стані має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$. При цьому два валентні р-електрони, відповідно до правила Хунда, не спарені, а два валентні s-електрони спарені:



У цьому стані вуглець може утворити два ковалентні зв'язки за обмінним механізмом за рахунок двох неспарених електронів і один ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом за рахунок однієї вакантної 2р-орбіталі. Отже, у незбудженому стані вуглець максимально триковалентний.

Оскільки на зовнішньому енергетичному рівні є вакантна р-орбіталь, то можливе збудження атома вуглецю з промотуванням одного з s-електронів зовнішнього енергетичного рівня на цю р-орбіталь:



Таким чином, атом вуглецю у збудженому стані має чотири неспарені електрони і в зовнішньому електронному шарі відсутні як вільні атомні орбіталі, так і неподілені електронні пари. Отже, на відміну від всіх інших елементів (окрім водню), в атомі вуглецю число валентних електронів дорівнює числу валентних орбіталей. Це одна з основних причин великої стійкості зв'язку С-С (енергія зв'язку С-С дорівнює 374.5 кДж/моль) і винятковій схильності вуглецю до утворення гомоланцюгів, причому міцність зв'язку С-С майже не залежить від загальної довжини ланцюга; тому вуглецеві атоми здатні з'єднуватися в ланцюги дуже великої довжини з числом ланок порядку сотен і навіть тисяч, а також утворювати циклічні структури. Гомоланцюги, що містять зв'язок С-С, бувають найрізноманітніших типів: лінійні, розгалужені, зшиті.

У переважній більшості сполук вуглець чотиривалентний. Координаційне число атома вуглецю може дорівнювати 4 (sp^3 -гібридизація, оточення тетраедричне), 3 (sp^2 -гібридизація і π -зв'язок, плоска трикутна будова), 2 (sp -гібридизація і два π -зв'язки, лінійна структура). Таким чином, вуглець здатний давати кратні (подвійні і потрійні) зв'язки.

Оскільки вуглець займає середнє положення у шкалі електронегативностей, то він здатний утворювати ковалентні зв'язки з атомами елементів періодичної системи, що стоять від нього зліва (у тому числі Н), справа (О, N, галогени) і знизу (Si, Ge, Sn, Pb).

Всі ці чинники зумовлюють існування величезного числа сполук вуглецю і фундаментальну роль цього елемента в розвитку форм життя. Відомо близько п'яти мільйонів вуглецевмісних сполук, тоді як число сполук, що не містять вуглецю, відносно невелике (близько трьохсот тисяч). В даний час синтезують близько 250 тисяч нових сполук вуглецю щорік. Більшість сполук вуглецю відносяться до ор-

ганічних речовин, до їх числа входять біологічно важливі речовини: білки, вуглеводи, жири, нуклеїнові кислоти тощо. До неорганічних сполук вуглецю відносять найпростіші з них: оксиди, сульфіді, вугільну кислоту, карбонати, карбіді, ціаніди і деякі інші.

Поширення вуглецю в природі. Вуглець - тринадцятий елемент за поширеністю на Землі (у літосфері, атмосфері та гідросфері). Із загального числа атомів земної кори на частку вуглецю доводиться лише 0.15 %, а маса вуглецю становить 0,35 % маси земної кори. Вуглець у природі перебуває як у вільному стані, так і у вигляді численних сполук. Вільний вуглець трапляється у кристалічному стані у вигляді алмазу та графіту. У вигляді оксиду CO_2 він входить до складу повітря (~0,03 об. %, або 0.012 мас. %, що в перерахуванні на вуглець становить 600 млн. т). Але основна маса вуглецю (близько $3 \cdot 10^{16}$ т) зосереджена в земній корі у вигляді різних мінералів. Багато солеподібних мінералів мають узагальнену формулу MCO_3 , де М - метал у ступені окиснення +2. Найпоширенішими з таких мінералів є

CaCO_3 - кальцит (вапняк, мармур, крейда, вапняний шпат),

MgCO_3 - магнезит,

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ - доломіт,

FeCO_3 - сидерит (залізний шпат),

ZnCO_3 - смітсоніт (цинковий шпат), галмей,

SrCO_3 - стронціаніт,

BaCO_3 - вітерит,

MnCO_3 - родохрозит (марганцевий шпат, малиновий шпат),

PbCO_3 - церусит (біла свинцева руда),

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ - малахіт.

У районах з посушливим кліматом трапляються водоймища із підвищеним вмістом соди Na_2CO_3 . У розчиненому стані в більшості природних вод містяться гідрокарбонати кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і магнію $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, у всіх природних водах міститься також і CO_2 у розчиненому стані.

Відомі мінерали глибинного походження - карбіді складу M_mC_n . Вуглець входить до складу нафти, антрациту, кам'яного та бурого вугілля, сланців, природного газу, торфу, бітумів, а також до складу тканин всіх живих організмів.

Алотропні модифікації. Зараз відомі п'ять алотропних модифікацій вуглецю: алмаз, графіт, карбін, фулерени та нанотрубки, а також аморфні форми вуглецю. Графіт та алмаз були виявлені у природі давно, а карбіни, нанотрубки та фулерени вперше синтезовані у лабораторіях, і відомості про їхню наявність у природі отримані в останні десятиліття. Алмаз, графіт та карбін є нескінченними системами з регулярною структурою. Фулерени, на відміну від них, - сімейство індивідуальних, поліедричних молекул, що мають замкнену структуру.

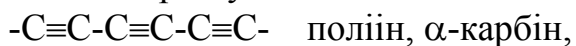
Відповідно до характерних гібридних станів орбіталей атоми вуглецю можуть об'єднуватися у полімерні утворення координаційної (sp^3), шаруватої (sp^2) та лінійної (sp) структури. Цьому відповідають три алотропні модифікації: алмаз, графіт і карбін.

Кристали алмазу належать до кубічної гранецентрованої системи; у решітці алмазу кожен атом вуглецю тетраедрично оточений чотирма іншими атомами вуглецю на відстані 1.54 Å, ця відстань дорівнює відстані між атомами вуглецю, зв'язаними

простим ковалентним зв'язком. Кути між зв'язками C-C становлять по 109° . Відомі також кристали алмазу, що мають гексагональну решітку. Безперервна тримірна сітка ковалентних зв'язків, яка в алмазі характеризується найбільшою міцністю, визначає його найважливіші властивості. У алмазу дуже невелике значення ентропії - лише $2.4 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$. Алмаз - безбарвна, прозора кристалічна речовина. Показник заломлення має незвичайно високе значення: для червоного світла $n=2.497$, а для фіолетового світла $n=2.465$. Це визначає сильний блиск алмазу. Алмаз - найтвердіша зі всіх відомих речовин (слово «алмаз» у перекладі з арабської значить «найтвердіший»), проте досить крихка. Алмаз погано проводить теплоту та електричний струм ($\Delta E = 5.7 \text{ eV}$), оскільки всі електрони міцно зв'язані у вуглецевих зв'язках, проте він електризується при терті. Алмаз хімічно інертний.

Графіт - шарувата кристалічна речовина з гексагональною структурою. Через sp^2 -гібридизацію атомних орбіталей атоми C утворюють один з одним по три σ -зв'язки, що лежать в одній площині під кутом 120° . В результаті виникає плоска сітка, що складається з правильних шестикутників, у вершинах яких знаходяться ядра атомів вуглецю. Найближчі сусіди кожного атома розташовані у тій самій площині на відстані $1.42 \text{ \AA}$, а відстань між двома паралельними площинами дорівнює $3.34 \text{ \AA}$, що становить приблизно суму ван-дер-ваальсівських радіусів та вказує, що сили взаємодії між шарами відносно невеликі. Хімічний зв'язок між атомами вуглецю у шарах аналогічний зв'язкам у бензолі: крім σ -зв'язків, утворених sp^2 -гібридними орбіталями, існують делокалізовані π -зв'язки. Відстані C-C у бензолі ($1.40 \text{ \AA}$) та у графіті майже однакові. Міцність хімічних зв'язків у площині макромолекули (167 кДж/моль) значно більша, ніж між шарами (17 кДж/моль). Значення ентропії графіту становить $5.74 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ - більше, ніж у алмаза. Графіт непрозорий, має сіро-чорний колір та металевий блиск, здається жирним на дотик, досить м'який, легко ділиться на лусочки. М'якість та маслянистість графіту можна пояснити ковзанням шарів, з яких він складається, один стосовно іншого. Густина графіту нижча від густини алмазу. Графіт - найбільш тугоплавка з простих речовин; він має високу теплопровідність, електропровідний, у цьому він нагадує метали. Теплопровідність та електропровідність графіту, як і його металевий блиск, зумовлений наявністю делокалізованих зв'язків. Властивості графіту різко анізотропні. Так, теплопровідність графіту у напрямку площини шарів дорівнює $4.0 \text{ Дж/(см}\cdot\text{с}\cdot\text{К)}$, а у перпендикулярному напрямку - $0.79 \text{ Дж/(см}\cdot\text{с}\cdot\text{К)}$. Електричний опір графіту у напрямку шарів у 10^4 разів менший, ніж у перпендикулярному напрямку. Хімічно графіт декілька активніший від алмазу.

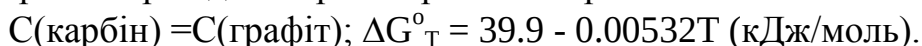
Карбін був добутий при каталітичному окисненні ацетилену (В.В. Коршак, А.М. Сладков, В.І. Касаточкін, 1963 р.). Пізніше він був знайдений у природі. Гексагональна решітка карбіну збудована з прямолінійних ланцюгових макромолекул, в яких кожен атом вуглецю утворює по два σ -зв'язки за рахунок гібридних sp -орбіталей, а інші два p -електрони беруть участь в утворенні двох π_{p-p} -зв'язків. Відомі два типи карбіну: один з них містить потрійні та прості зв'язки, що чергуються:



а інший характеризується наявністю лише подвійних зв'язків:



Відстань між ланцюгами у карбіну менша (2.95 Å), ніж між шарами графіту. Ентропія карбіну більша, а густина менша, ніж у графіту та алмазу. Карбін - чорний дрібнокристалічний порошок, напівпровідник ($\Delta E = 1$ eV). Під впливом світла його електрична провідність різко зростає. Карбін - найбільш стабільна форма вуглецю:



При нагріванні до 800°C карбін перетворюється у графіт. Теплота згоряння карбіну (-360 кДж/моль) менша, ніж у графіту (-393 кДж/моль), тут позначається ефект спряження π -зв'язків. Відмінність полііну від полікумулену доведено як фізичними (зокрема, спектральними) методами, так і хімічними (зокрема, при озонуванні поліін перетворюється у щавлеву кислоту HOOC-COOH , а полікумулен - в угільну кислоту H_2CO_3).

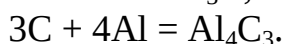
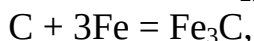
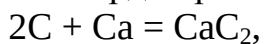
Активоване вугілля. Пориста маса вугілля, отримана в результаті випалу без доступу повітря органічних матеріалів (дерево, кістка, кров, фруктові кісточки, цукор, горіхова шкарлупа) з наступною обробкою перегрітою водяною парою, яка видаляє смолисті речовини, що заповнюють пори вугілля, називається активованим вугіллям.

Активоване вугілля містить величезні кількості пор і тому має дуже велику поверхню (1 г вугілля має поверхню 800 м²), внаслідок чого має дуже високу здатність адсорбувати багато газів, пари й розчинені речовини (зокрема, пахучі й барвники). Речовини, на поверхні яких відбувається поглинання інших речовин, називаються адсорбентами. Адсорбція – це концентрування різних речовин на поверхні розділу двох систем (тверда – рідина, тверда – газ, рідина – газ, рідина – рідина). Активоване вугілля застосовується як адсорбент, зокрема, у харчовій промисловості. В 1915 р. акад. М.Д. Зелінський розробив протигаз, дію якого засновано на адсорбції отруйних речовин активованим вугіллям.

Хімічні властивості вуглецю

Внаслідок полімерної будови всіх модифікацій вуглецюта великої енергії зв'язку між атомами при звичайній температурі елементарний вуглець вельми інертний і вступає в реакції тільки з дуже енергійними окисниками. Але при достатньо високих температурах він стає хімічно активним по відношенню до більшості металів і багатьом неметалів. Карбін більш реакційноздатний, ніж алмаз і графіт. Найбільш інертною формою вуглецю є алмаз.

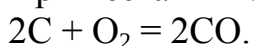
При дуже високій температурі вуглець взаємодіє з більшістю металів з утворенням твердих розчинів або карбідів:



При нагріванні на повітрі вуглець енергійно взаємодіє з киснем:



При нестачі кисню утворюється СО:

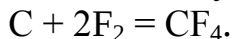


Алмаз та графіт згоряють лише у кисні при нагріванні до 700-800 °С.

У протилежність сильному екзотермічному процесу утворення CO_2 , реакція вуглецю з сіркою є ендотермічною:

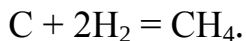


З галогенів вуглець безпосередньо реагує лише зі фтором:

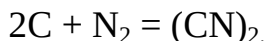


На відміну від алмазу графіт взаємодіє з киснем та фтором при нижчих температурах.

При нагріванні у присутності каталізатора (дрібно роздроблений Ni) вуглець взаємодіє з воднем з утворенням метану:



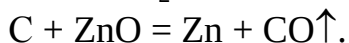
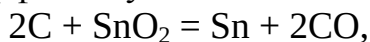
При високих температурах вуглець безпосередньо сполучається з азотом, утворюючи дициан:



При дуже високих температурах вуглець взаємодіє із силіцієм та бором. Не вступає в реакцію із фосфором. Алмаз стійкий до дії кислот і лугів. Графіт розчиняється у концентрованих розчинах кислот-окислювачів – сірчаної та азотної:

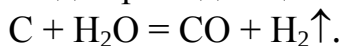


Вуглець виявляє відновні властивості. Оксиди багатьох металів при взаємодії з аморфним вуглецем відновлюються до металів, наприклад:



Такий метод добування металів - карботермія - широко використовується в металургії.

Вода при підвищеній температурі відновлюється вуглецем до H_2 :



Суміш $\text{CO} + \text{H}_2$ називається водяним газом.

Сполуки вуглецю з металами та неметалами

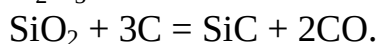
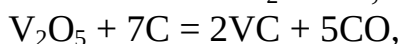
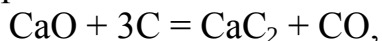
Карбіди

Карбіди – сполуки вуглецю з елементами, що мають меншу, ніж він, електронегативність

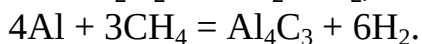
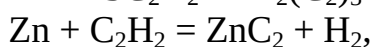
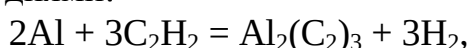
Карбіди ділять на три групи: 1) іонно-ковалентні (солеподібні), 2) ковалентні, 3) металеві. Іонно-ковалентні карбіди утворюють головним чином, активні s- і р-метали та d-метали I і II груп. Солеподібні карбіди утворюють іонну кристалічну ґратку, що складається з катіонів металу та різноманітних аніонів вуглецю, похідних метану (аніон C^{4-} , метаніди, наприклад, Be_2C , Al_4C_3), ацетилену (етину, аніон C_2^{2-} , ацетиленіди, етиніди, наприклад, Na_2C_2 , K_2C_2 , CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 , Cu_2C_2 , Ag_2C_2), алилену (аніон C_3^{4-} , наприклад, Mg_2C_3). У цих сполуках зв'язок проміжний між іонним та ковалентним, причому ковалентна складова зв'язку відносно мала. Незважаючи на те, що іонно-ковалентні карбіди є частково ковалентними, два елементи – B і Si, будучи сусідами вуглецю у періодичній системі елементів, близькі до нього за розміром атомів і величині електронегативності, дають повністю ковалентні сполуки B_4C і SiC . Як найпростіший ковалентний карбід можна розглядати метан CH_4 .

У ряді $F - O - N - C$ підвищується схильність до утворення сполук з делокалізованим зв'язком, аж до металевої. Металевими є карбіди d-елементів IV – VIII груп. Вони, як правило, є сполуками змінного складу. У вузлах щільно впакованих ґраток перебувають атоми металу, а атоми вуглецю займають октаедричні порожнечі ґраток. Часто структури цих карбідів аналогічні структурі тих металів, з яких вони отримані, тому їх можна віднести до інтерметалічних сполук.

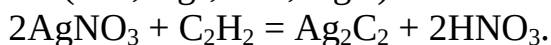
Зазвичай карбіди добувають при сильному нагріванні відповідних елементарних речовин або їхніх оксидів з вуглецем:



Іноді використовують і інші методи синтезу, зокрема, взаємодію металів з вуглеводнями:



Ацетіленіди утворюються при пропусканні ацетилену крізь розчини солей деяких металів (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+}):



Часто один елемент дає кілька карбідів.

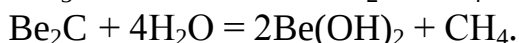
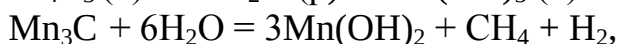
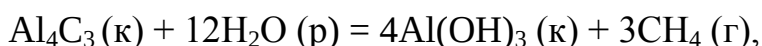
Іонно-ковалентні карбіди – безбарвні прозорі кристалічні речовини, при звичайній температурі не проводять електричний струм.

Ковалентні карбіди характеризуються дуже високою твердістю, тугоплавкістю та хімічною інертністю.

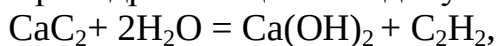
Оскільки у карбідах d-елементів IV – VIII груп зв'язок близький до металевого, ці карбіди мають фізичні властивості, подібні до фізичних властивостей металів: металевий блиск, дуже велика твердість (7-10, частіше 9-10 за шкалою Мооса, наприклад WC_2 має твердість близьку до алмазу), високі температури плавлення, звичайно більш високі, ніж температури плавлення вихідних металів (наприклад, т.пл. Zr $1852^\circ C$, а т.пл. ZrC $3580^\circ C$). Це найбільш тугоплавкі з відомих речовин, їхні температури плавлення лежать у межах $2000-4200^\circ C$. Змішаний карбід $4TaC + ZrC$ має найвищу відому температуру плавлення ($4400^\circ C$). Металеві карбіди проявляють високу електричну провідність, що зменшується з підвищенням температури. Вони здатні утворювати з металами слави типу твердих розчинів.

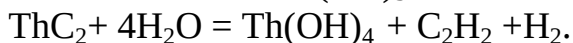
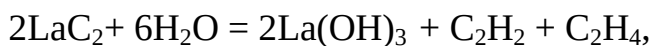
Оскільки іони вуглецю не можуть існувати в розчині, солеподібні карбіди вже при звичайній температурі розкладаються водою або розбавленими кислотами, утворюючи вуглеводні (іноді у суміші з H_2).

При гідролізі або реакціях з розбавленими кислотами метанідів утворюється метан:



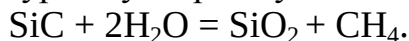
При гідролізі ацетіленідів утворюється ацетилен:





Mg_2C_3 , в структурі якого містяться іони C_3^{4-} , з водою дає головним чином $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$.

Ковалентні карбіди (B_4C та SiC) характеризуються дуже високою твердістю, тугоплавкістю та хімічною інертністю. SiC (карборунд) піддається лише високотемпературному гідролізу вище 1300°C :

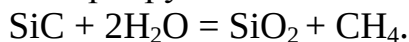


Металоподібні карбіди складу MC (TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC), M_2C (Mo_2C , W_2C) мають велику хімічну стійкість, не реагують з водою та кислотами. HfC , NbC і TaC не реагують навіть з царською горілкою, розчиняються лише у суміші HF з HNO_3 . Карбіди складу Cr_2C_3 та M_3C (Mn_3C , Fe_3C , Co_3C , Ni_3C) термічно та хімічно менш стійкі. Вони розкладаються водою та розбавленими кислотами, виділяючи суміш вуглеводнів (навіть рідкі та тверді вуглеводні, а у разі Fe_3C вільний вуглець) та водень. Таким чином, ці карбіди є проміжними між типовими іонними карбідами і карбідами впрядження.

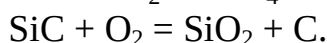
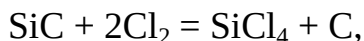
Карбид кремнію (карборунд) SiC , подібно до алмазу і графіту, утворює дві кристалографічні модифікації – кубічну і гексагональну. Різниця в тому, що в SiC половина атомів вуглецю заміщена на атоми кремнію. Кожен атом вуглецю знаходиться у центрі тетраедра, утвореного атомами кремнію, а кожен атом кремнію – у центрі тетраедра, утвореного атомами вуглецю.

Карбид кремнію – безбарвні кристали. Оскільки кристалохімічна будова SiC забезпечується міцними ковалентними зв'язками, карборунд має високу твердість – 9.5 за шкалою Мооса, що дещо менше, ніж в алмазу, оскільки зв'язок $\text{Si} - \text{C}$ слабкіший, ніж $\text{C} - \text{C}$. Карборунд характеризується високою зносостійкістю (кубічна модифікація) і тугоплавкістю. SiC дуже вогнетривкий, теплопровідний, є напівпровідником.

Хімічно і термічно SiC дуже стійкий. Термічне розкладання на елементи помітно лише при температурі вище 2300°C . Не горить навіть при нагріванні до високої температури, хоча складається з двох елементів, що легко окислюються. На карбид кремнію не діють індивідуальні мінеральні кислоти, хлорат і нітрат калію. Вище 1300°C карборунд піддається високотемпературному гідролізу:



Вище 600°C взаємодіє з хлором, а при 800°C – з киснем:



Сплавлення з лугами у присутності окислювачів призводить до руйнування SiC з виділенням силікатів і карбонатів:



Аналогічно цьому при нагріванні з хроматом свинцю вуглець кількісно перетворюється на CO_2 , а кремній – на SiO_2 . Вище 1000°C карбид кремнію взаємодіє з основними оксидами і розплавами металів, причому з металами утворюються карбіди і силіциди.

З властивостей карборунда найбільш практично важлива його твердість; він широко застосовується для обробки твердих матеріалів. Зокрема, з нього зазвичай

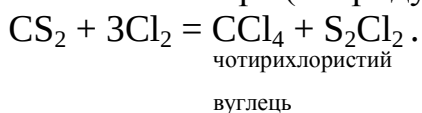
виготовляють круги точильних верстатів, його використовують як шліфувальний порошок. Т.з. силунд, або силіт – палички або трубки з карбіду кремнію - використовуються як опори в електричних печах. Як напівпровідник SiC знаходить вживання у радіотехніці.

Вживання карбідів вельми різноманітне. Вони використовуються як абразивні матеріали (B_4C), вогнетриви (B_4C , TaC), напівпровідникові матеріали (B_4C), поглиначі нейтронів у ядерних реакторах (B_4C), металокерамічні тверді сплави (W_2C , TiC , TaC), як легуючі добавки при добуванні жароміцної сталі. CaC_2 застосовується для добування ацетилену.

Галогеніди вуглецю

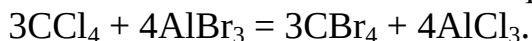
Властивості	CF_4	CCl_4	CBr_4	CI_4
d_{CF} , нм	0.136	0.176	0.194	0.215
E_{CF} , кДж/моль	487	340	285	214
$\Delta H^0_{f, 298}$, кДж/моль	-634	-102.9	79	-
$\Delta G^0_{f, 298}$, кДж/моль	-888	-61	69	261
$t_{пл}$, $^{\circ}C$	-184	-23	94	171 (розкл.)
$t_{кип}$, $^{\circ}C$	-128	77	187	сублім.

Вуглець утворює багато сполук з галогенами, найпростіші з них мають склад CF_4 . Лише CF_4 утворюється при безпосередній взаємодії вуглецю і фтору. Його можна добути також за обінною реакцією між CCl_4 і AgF при $300^{\circ}C$, фторуванням карбіду кремнію і багатьох органічних сполук. Останні тетрагалогеніди вуглецю добувають лише непрямим шляхом. Тетрахлорид добувають хлоруванням CS_2 у присутності каталізатора (хлориду сурми або хлориду марганцю(II)):

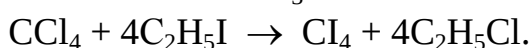


Його можна добути також хлоруванням метану.

Для добування важчих галогенідів застосовують реакцію обміну CCl_4 з відповідним галогенідом алюмінію при $100^{\circ}C$, наприклад:



Тетрайодид можна добути також реакцією:

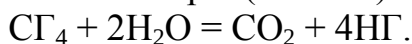


Відповідно до sp^3 -гібридного стану валентних орбіталей вуглецю молекули його галогенідів CF_4 мають структуру тетраедра.

Незважаючи на полярність кожного зв'язку внаслідок симетричної будови молекули CF_4 не мають дипольного моменту.

CF_4 – газ, CCl_4 – негорюча важка рідина з характерним запахом, CBr_4 – блідо-жовта, CI_4 – світло-червона тверді речовини. Всі ці сполуки у воді практично нерозчинні, не розчиняються в органічних розчинниках. CF_4 не отруйний, CCl_4 досить токсичний.

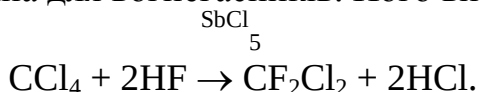
У міру збільшення довжини і ослаблення міцності зв'язку С – Г у ряді CF_4 - CCl_4 - CBr_4 - CI_4 стійкість сполук знижується і зростає хімічна активність. Так, тетрафторид CF_4 виявляє виняткову міцність, тетрахлорид CCl_4 менш тривкий, а відповідні сполуки з бромом і йодом розкладаються вже при нагріванні, причому тетрайодид CI_4 розкладається ще до початку кипіння. При кімнатній температурі всі CG_4 не взаємодіють з водою. Гідроліз перебігає лише при високій температурі у присутності каталізаторів (металів):



Ця реакція з водою свідчить про кислотну природу тетрагалогенідів вуглецю. Хоча тетрахлорид дещо менш стійкий, ніж тетрафторид, він не розкладається лугами і кислотами. Вивчено хлорування оксидів (NiO , CuO , ZnO , CdO , HgO , MgO , CaO , TiO_2 , Nb_2O_5 тощо) при взаємодії з CCl_4 .

Практичне вживання мають CF_4 і CCl_4 . CF_4 , як і інші фторовмісні сполуки вуглецю, зокрема CF_2Cl_2 , застосовують як фреони – робочі речовини в холодильних машинах та установках.

CCl_4 застосовується як негорючий розчинник органічних речовин, а також рідина для вогнегасників. Його використовують для добування фреону CF_2Cl_2 :

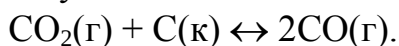


Лекція 11

Кисневі сполуки вуглецю

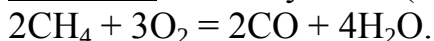
Оксид вуглецю(II)

Оксид вуглецю(II) (чадний газ) утворюється при згорянні вуглецю або його сполук при нестачі кисню, а також внаслідок взаємодії оксиду вуглецю(IV) з розжареним вугіллям:

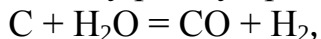


Рівновага цієї реакції нижче 400°C практично зміщена у бік утворення CO_2 , вище 1000°C – у бік утворення CO .

У техніці оксид вуглецю(II) добувають окисненням метану:

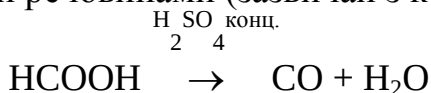


Велику роль у промисловості відіграє реакція

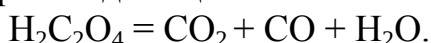


причому еквімолярну суміш CO та H_2 називають водяним газом.

У лабораторії CO добувають при взаємодії мурашиної кислоти з водовіднімаючими речовинами (зазвичай з конц. H_2SO_4 , P_2O_5):



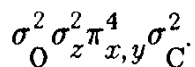
або розкладом щавлевої кислоти:



Для відокремлення CO від CO_2 суміш газоподібних продуктів пропускають крізь розчин гідроксиду барію, що поглинає лише CO_2 .

CO за хімічною будовою, хімічними та фізичними властивостями проявляє велику подібність до молекулярного азоту. Молекули N_2 та CO ізоелектронні (мають по 14 електронів), мають однакову молекулярну масу, високий порядок зв'язку та

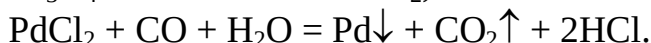
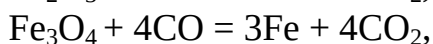
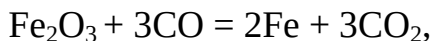
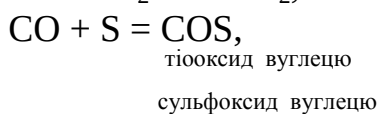
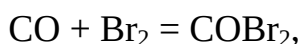
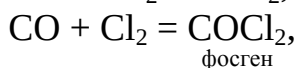
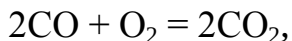
відносяться до найміцніших двохатомних часток ($d_{\text{co}}=1.128 \text{ \AA}$, енергія дисоціації 1069 кДж/моль). У молекулі CO, так само, як і в молекулі N_2 , є потрійний зв'язок. Згідно з теорією МО розподіл валентних електронів по орбіталях такий:



Значення електричного моменту диполя молекули CO незначне ($\mu=0.04 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$). $\Delta H_{298}^{\circ} = -110.9 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_{298}^{\circ} = -137.2 \text{ кДж/моль}$, ентальпія згоряння -283.0 кДж/моль .

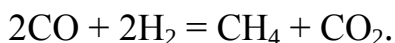
Оксид вуглецю(II) - безбарвний газ, без запаху, має низькі температури плавлення (-205°C) та кипіння ($-191,5^{\circ}\text{C}$). У воді розчиняється погано (2,3 об.% при 20°C , 3,54 об.% при 0°C), набагато краще - у спирті. Оксид вуглецю(II) - отрута: він має властивість з'єднуватися з гемоглобіном крові, подібно до кисню, і тим самим порушує процес сполучення кисню з гемоглобіном в легенях та надходження його до тканин організму. ГДК CO у повітрі $0,02 \text{ мг/л}$.

За звичайних умов оксид вуглецю(II) хімічно вельми інертний. Є несолетворним оксидом. CO - сильний відновник, особливо при високих температурах:

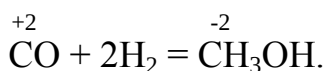


При кімнатній температурі кисень, озон та пероксид водню не окиснюють оксид вуглецю(II). Перманганат калію окиснює його дуже повільно. Лише оксид йоду(V) легко реагує, відновлюючись до йоду.

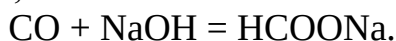
При високих температурах оксид вуглецю(II) взаємодіє з воднем, який також є відновником. Залежно від каталізатора та умов реакції утворюються різні кінцеві продукти. При 300°C та атмосферному тиску у присутності нікелю утворюється метан:



При тій же температурі та тиску у присутності кобальтового каталізатора добувають суміш насичених вуглеводнів (спосіб Фішера - Тропша), використовувану у виробництві синтетичного бензину. При 350°C та $250,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ у присутності каталізатора ZnO , що містить сліди мангану (промотор), у промисловості добувають метиловий спирт:



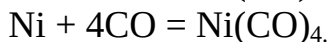
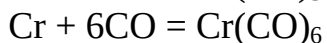
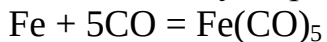
З реакцій приєднання цікава реакція взаємодії CO з їдкими лугами при 200°C та $15,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$:



В результаті утворюється форміат натрію, в якому ступінь окиснення вуглецю +2, як і в оксиді. Таким чином, в цьому випадку оксид вуглецю(II) поводить себе як ангідрид мурашиної кислоти, з якої він і утворюється при відщеплюванні молекули води.

Завдяки неподіленим електронним парам існують комплекси, в яких CO є лігандом: $\text{OsCl}_2 \cdot \text{CO}$, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$, $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Оксид вуглецю(II) при підвищеній температурі та під тиском сполучається з багатьма металами, утворюючи карбоніли металів:

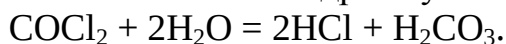


Фосген COCl_2 . Відповідно до sp^2 -гібридного стану валентних орбіталей вуглецю молекула COCl_2 має форму плоского трикутника, $d_{\text{C-Cl}} = 0.175$ нм, $d_{\text{C-O}} = 0.117$ нм, довжина зв'язку C-O дещо більша, ніж довжина подвійного зв'язку C=O . Оскільки зв'язки у молекулі нерівноцінні, молекула COCl_2 полярна ($\mu = 39 \cdot 10^{-29}$ Кл.м).

Фосген – безбарвний газ із слабким запахом вологого сіна, важчий за повітря в 3.5 рази, т.пл. -118°C , т. кіп. $+8^\circ\text{C}$, малорозчинний у воді, дуже токсичний (бойова отруйна речовина). Його можна знешкоджувати за допомогою гашеного вапна:



Фосген повільно гідролізується водою:



Таким чином, фосген – хлорангідрид вугільної кислоти. Його широко використовують в органічному синтезі, зокрема, для здобуття барвників, поліуретанів.

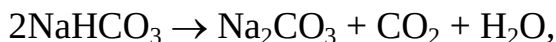
Карбоніли – продукти приєднання CO до атомів металів. Їх відомо більше 1000 (включаючи карбоніли, що містять окрім CO, інші ліганди). Загальна формула карбонілів $\text{M}_x(\text{CO})_y$, наприклад, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Карбоніли є комплексними сполуками, в яких металевий елемент функціонує в нульовому ступені окиснення, а як ліганди виступають молекули CO. Багато карбонілів містять декілька атомів металу в молекулі, причому вони безпосередньо зв'язані один з одним, наприклад $(\text{CO})_5\text{-Mn-Mn-(CO)}_5$. Існують карбоніли, в яких групи CO відіграють роль «містків», що сполучають атоми металу. Хімічні зв'язки у карбонілах утворюються в основному за донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільних орбіталей d-елемента і електронної пари молекули CO, має місце також π -перекривання за дативним механізмом (метал $\rightarrow$ CO).

Карбоніли перехідних металів – рідини або тверді речовини. Вони досить леткі, нерозчинні у воді, але добре розчиняються в багатьох органічних розчинниках. Всі карбоніли – діамагнітні речовини, горючі. Як і оксид вуглецю(II), карбоніли металів токсичні, але їх токсична дія не кумулятивна.

Карбоніли відрізняються хімічною стійкістю, але при нагріванні вище певної температури розкладаються з виділенням CO і металу у дрібнодисперсному стані. Розкладання карбонілів при підвищених температурах – один з методів виробництва надчистих металів і нанесення металевих покриттів. Карбоніли виявляють каталітичні властивості у багатьох важливих хімічних реакціях, зокрема, при синтезі органічних сполук.

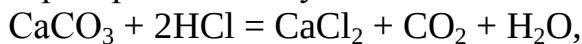
Оксид вуглецю(IV)

Оксид вуглецю(IV) (діоксид вуглецю, вуглекислий газ) у промисловості добувають випаленням вапняку, доломіту або гідрокарбонату натрію:

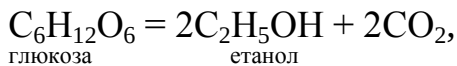


а також при спалюванні вугілля або вуглевмісних мінералів.

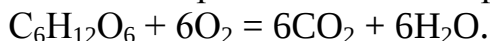
У лабораторії його добувають дією кислот на солі вугільної кислоти:



Великі кількості CO_2 виділяються при спиртовому бродінні:



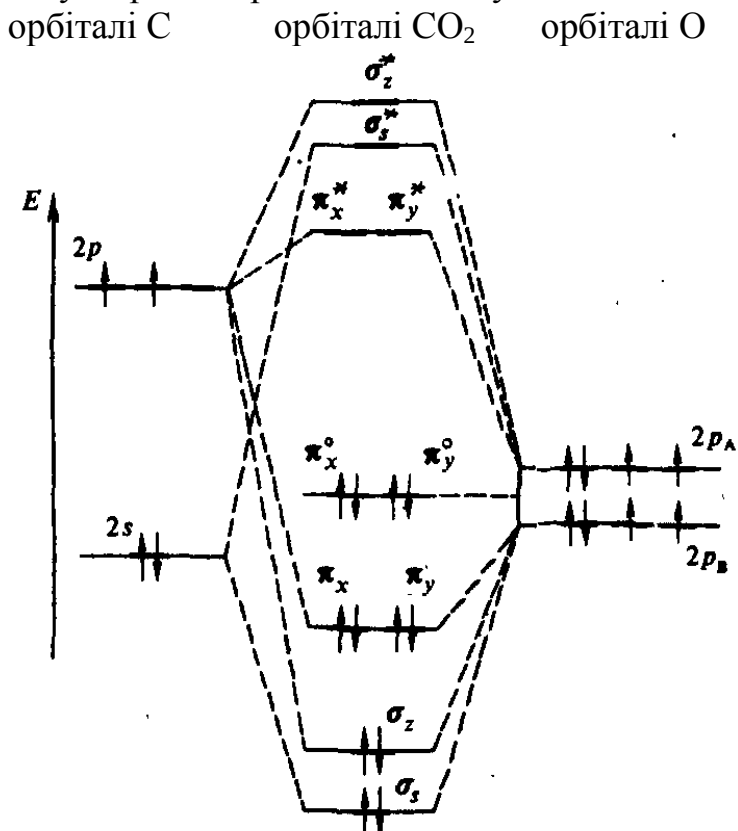
а також внаслідок біологічного окиснення органічних речовин, наприклад при диханні живих організмів і гнитті рослинних та тваринних залишків:



Диоксид вуглецю є постійною складовою частиною повітря, він викидається при вулканічних виверженнях і виділяється з вод багатьох мінеральних джерел.

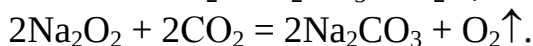
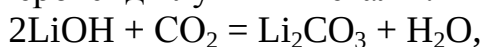
Хімічна будова диоксиду вуглецю визначається sp-гібридизацією центрального атома вуглецю та утворенням додаткових π_{p-p} -зв'язків. Кожний атом кисню зв'язаний з атомом вуглецю двома зв'язками: одним σ -зв'язком та одним π -зв'язком. Відповідно до sp-гібридного стану вуглецю молекула CO_2 має лінійну структуру ($d_{\text{CO}}=0.1162$ нм, $\mu=0$). Дана між'ядерна відстань C-O менша від суми ковалентних радіусів вуглецю й кисню, з'єднаних подвійний зв'язком, звідки можна зробити висновок про наявність деякої частки потрійного зв'язку у CO_2 .

Енергетична схема утворення орбіталей молекули CO_2 :

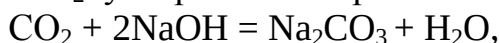


Молекули CO_2 неасоційовані, оскільки донорно-акцепторна взаємодія між молекулами неможлива. У зв'язку із цим і з ковалентним характером зв'язків CO_2 є газом. Він безбарвний, має злегка кислуватий запах та смак, у 1,5 рази важчий за повітря, завдяки чому його можна переливати, як рідину, з однієї посудини до іншої. При кімнатній температурі під тиском близько $60,6 \cdot 10^5$ Па переходить у безбарвну рідину, при охолодженні якої внаслідок випаровування CO_2 частково перетворюється на тверду снігоподібну масу («сухий лід»). Діоксид вуглецю добре розчинний у воді: при тиску 101325 Па та 0°C у 1 л води розчиняється 1713 мл CO_2 , при 15°C - 1 л, при 20°C - 880 мл.

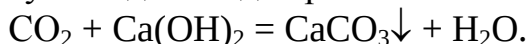
Підвищений вміст CO_2 у повітрі шкідливо діє на дихальну, серцево-судинну й нервову систему. Особливо чутливий до підвищення концентрації CO_2 у вдихуваному повітрі мозок. Припустима концентрація CO_2 у космічних кораблях 0.5 об.%. Для поглинання CO_2 у космічних кораблях і підводних човнах застосовують луги або пероксили лужних металів:



За своєю хімічною природою діоксид вуглецю є кислотним оксидом. При пропусканні CO_2 у воду частина його фізично розчиняється, а інша частина, реагуючи з водою, утворює вугільну кислоту H_2CO_3 . Хоча рівновага цієї реакції сильно зміщена вліво, CO_2 слід вважати ангідридом вугільної кислоти. Він реагує з лугами, при нестачі CO_2 утворюється нормальний карбонат, а при надлишку CO_2 - гідрокарбонат:

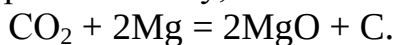


При пропусканні діоксиду вуглецю крізь розчин гідроксиду лужноземельного металу випадає осад нерозчинного карбонату цього металу:

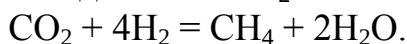


Ця реакція може бути використана для визначення CO_2 .

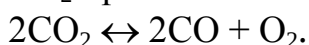
Оскільки вуглець в CO_2 знаходиться у вищому ступені окиснення, то діоксид вуглецю є окисником. При високих температурах він підтримує горіння речовин, у яких спорідненість до кисню вища, ніж у вуглецю, тобто оксиди яких мають теплоту утворення більшу, ніж теплота утворення CO_2 , наприклад, K, Mg, Zn:



Зазвичай CO_2 відновлюється до CO, але іноді переходить у вільний вуглець або карбіди. Так, при підвищених температурах у присутності каталізатора (Ni або CuO) водень відновлює CO_2 в метан:



CO_2 при високій температурі дисоціює:

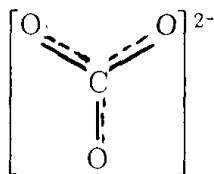


При 1300°C ступінь дисоціації дорівнює 0,1%, при 1500°C - 0,5%, при 2000°C - 7,5%, при 5000°C - 100%. Розкладу CO_2 сприяють УФ випромінювання та електричний розряд.

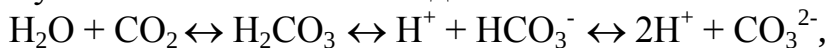
Вугільна кислота

Вугільна кислота H_2CO_3 відома лише у розбавленому водному розчині, у вільному стані не виділена. У вугільній кислоті та її солях аніон CO_3^{2-} по суті являє собою ацидокомплекс, у якому центральний атом вуглецю піддається sp^2 -гібридизації.

По одному р-електрону, що залишаються у всіх атомі, утворюють делокалізовані π_p -зв'язки, що сильно збільшують міцність комплексу. При цьому атом вуглецю перебуває в центрі рівностороннього трикутника, а кисень - по нього вершинах. $d_{C-O}=129$ пм, усі кути по 120° .



Вугільна кислота - слабка двоосновна кислота:

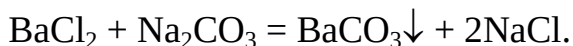


$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.16 \cdot 10^{-7};$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.84 \cdot 10^{-11}.$$

Це позірні константи дисоціації, віднесені до загальної кількості розчиненого CO_2 , а не до дійсної концентрації H_2CO_3 . Осільки молекул H_2CO_3 у розчині мало, то дійсні константи дисоціації набагато більші ($K_1 = 1.3 \cdot 10^{-4}$), і вугільну кислоту можна вважати кислотою середньої сили. Вугільна кислота проявляє типові властивості кислот. У розчинах реагує з лугами й багатьма солями, дає два ряди солей: середні - карбонати, що містять аніон CO_3^{2-} , та кислі - гідрокарбонати, що містять аніон HCO_3^- .

Добути солі вугільної кислоти можна дією діоксиду вуглецю на луги або шляхом обмінних реакцій між розчинними солями вугільної кислоти та солями інших кислот:



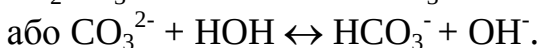
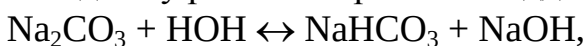
При дії розчинних карбонатів солі, що гідролізуються (Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} тощо) утворюють основні карбонати, а ті, що сильно гідролізуються (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} тощо) дають гідроксиди.

При дії на карбонати діоксиду вуглецю у присутності води утворюються гідрокарбонати:

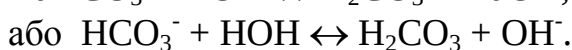
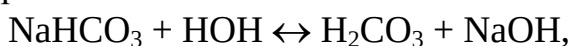


За винятком карбонатів натрію, калію, рубідію, цезію, талію(I) та амонію, більшість середніх вуглекислих солей погано розчинні у воді. На відміну від карбонатів, гідрокарбонати у своїй більшості розчинні у воді.

У водному розчині карбонати піддаються гідролізу, внаслідок чого $pH > 7$:



Гідрокарбонати гідролізуються слабкіше, і реакція розчину близька до нейтральної:



При дії розчинів сильних кислот всі карбонати та гідрокарбонати розкладаються з утворенням оксиду вуглецю(IV), води та солі сильної кислоти.

При нагріванні карбонати розкладаються:

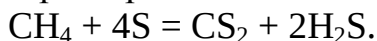


Чим сильніше виражені металеві властивості елементу, тим стійкіший карбонат.

Гідрокарбонати термічно менш стійкі та розкладаються при нижчих температурах, перетворюючись на карбонати:



Сірковуглець CS_2 синтезують з елементів при $750-1000^\circ\text{C}$, а також з метану і пари сірки при $500-700^\circ\text{C}$ із застосуванням силікагелю як каталізатора:



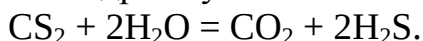
Молекули CS_2 мають структуру, аналогічну структурі молекул CO_2 :



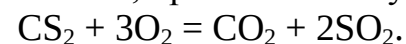
Відповідно до sp-гібридного стану атомів вуглецю молекула CS_2 має лінійну форму. У всіх агрегатних станах молекули CS_2 неасоційовані, він не має електричного моменту диполя.

Сірковуглець CS_2 – летка безбарвна рідина із запахом редьки або прілого сіна, сильно заломлююча світло, важча за воду (густина 1.26), т.пл. -111.9°C , т.кип. $+46.2^\circ\text{C}$. Він майже нерозчинний у воді, є хорошим розчинником багатьох речовин з молекулярною кристалічною ґраткою: неорганічних (бром, йод, сірка, білий фосфор) і органічних (жирів, фарб тощо). Дуже легко займається (температура спалаху нижча 100°C), його пара дуже токсична.

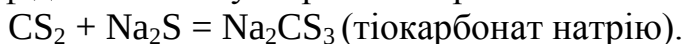
CS_2 гідролізується лише при температурі вище 150°C :



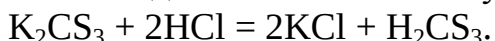
Сірковуглець термодинамічно нестійкий ($H_f^\circ = +122$ кДж/моль). Він легко окислюється, при невеликому нагріванні займається на повітрі:



При взаємодії CS_2 з сульфідами лужних і лужноземельних металів, а також з сульфідом амонію утворюються розчинні тіосоли (солі тіовугільної кислоти):

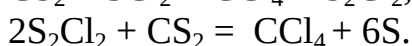
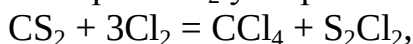


Na_2CS_3 – аналог Na_2CO_3 . Тіокарбонати – жовті кристалічні речовини. При дії на них кислот виділяється вільна тіовугільна кислота:



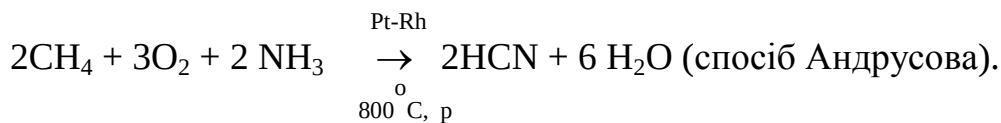
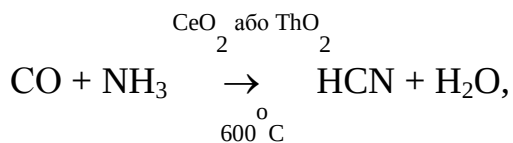
Вона стабільніша за вугільну кислоту і при низькій температурі виділяється з розчину у вигляді жовтої маслянистої рідини, що легко розкладається на H_2S і CS_2 .

З хлором CS_2 утворює тетрахлорид вуглецю:



Сірковуглець використовують для добування CCl_4 , як хороший розчинник. Основна маса CS_2 застосовується у виробництві віскозного шовку, а також як засіб для боротьби із шкідниками сільського господарства. Застосовують як сировину для деяких органічних речовин: прискорювачів вулканізації каучуку, флотореагентів (ксантогенатів); для дезінфекції ґрунту.

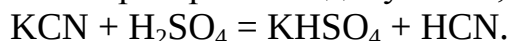
Синільна кислота HCN. У промисловості HCN добувають за каталітичними реакціями:



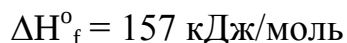
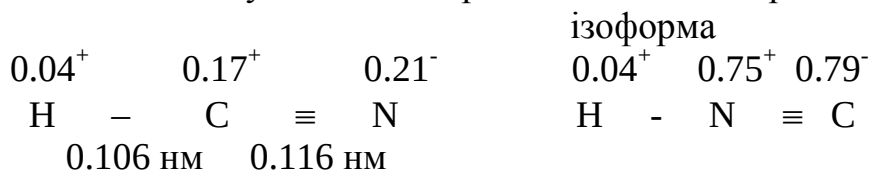
HCN утворюється також при проходженні електричного дугового розряду між графітовими електродами в атмосфері азоту у присутності водню:



У лабораторії HCN добувають, обробляючи ціанід сірчаною кислотою:



Ціановодень складається з молекул двох лінійних ізомерних форм (нормальної та ізоформи), будова яких відрізняється послідовністю зв'язку між атомами. Ці форми знаходяться у динамічній рівновазі і легко переходять одна в одну:



Більша стабільність нормальної форми зумовлена тим, що у неї ефективні заряди на атомах мають менші значення, ніж у ізоформи.

Молекули HCN мають високу полярність ($\mu = 0.96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м); вони асоційовані за рахунок водневого зв'язку.

Ціановодень за звичайних умов є безбарвною рухливою легколеткою рідиною з різким неприємним запахом гіркої мигдалю та роздроблених кісточок від фруктів, які і пахнуть завдяки присутності в них ціановодню. Т.пл. -13.3°C , т.кип. $+25.7^\circ\text{C}$. Змішується з водою, спиртом і ефіром у будь-яких співвідношеннях. Подовжена форма багатьох асоційованих молекул визначає виключно велику діелектричну проникність (107 при 25°C – вище, ніж у води). HCN – сильна неорганічна отрута, ГДК у повітрі $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Смертельна доза – 50 мг HCN, тривалість дії – кілька секунд, ціановодень блокує дихальні ферменти і викликає задуху. Протиотрутою служить 1 % розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і аміак (вдихання пари).

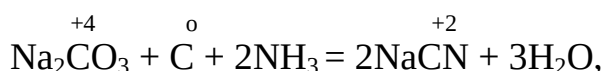
У водному розчині HCN є слабкою кислотою, $K = 2.1 \cdot 10^{-9}$. Схильна до гідролізу (повільно на холоді і швидко при нагріванні):

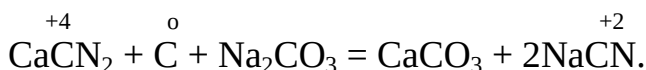


У присутності сильних кислот гідроліз прискорюється. Рідкий HCN нестійкий і у відсутності стабілізаторів полімеризується.

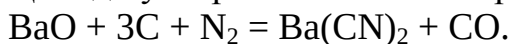
HCN застосовують в органічному синтезі (виробництво органічного скла, пластмас, найлону, акрилонітрилу), як отрутохімікат для обкурювання і як щурячу отруту, для дезинфекції.

Солі синильної кислоти – ціаніди – добувають відновленням вуглецем карбонатів при нагріванні:

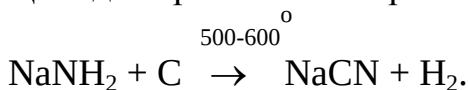




Ціаніди утворюються також в результаті дії вуглецю і азоту на оксиди металів:



Ціанід натрію можна отримати способом Кастнера:



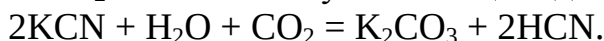
Іонні ґратки мають лише ціаніди лужних металів і талію(I). Ціаніди важких металів мають ковалентний характер.

Розчинні у воді лише ціаніди лужних і лужноземельних металів. Ціаніди важких металів взагалі нерозчинні (окрім $\text{Hg}(\text{CN})_2$). Ціаніди дуже отруйні (смертельна доза 150 мг).

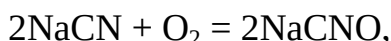
Оскільки синільна кислота є дуже слабкою, ціаніди схильні до сильного гідролізу, внаслідок чого мають лужну реакцію і пахнуть HCN :



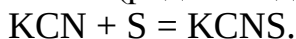
Дією сильніших кислот синільна кислота легко виділяється зі своїх солей. Навіть CO_2 легко витискує HCN з ціанідів:



Будучи похідним вуглецю(II), ціаніди виявляють відновні властивості. При нагріванні їхніх розчинів вони поступово окислюються киснем повітря, утворюючи ціанати:



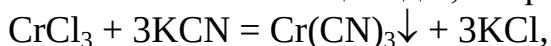
а при сплавленні або кип'яченні розчинів ціанідів з сіркою утворюються солі тіоціанової (родановодневої) кислоти:



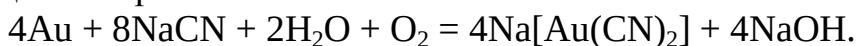
Ціаніди активних металів плавляться без розкладання. Ціаніди важких металів термічно нестабільні, особливо ті, в яких метал знаходиться у високому ступеню окислення.

Ціанід-іон, будучи сильною основою, є прекрасним комплексоутворювачем. Він входить як ліганд до великого числа комплексів d-елементів. У комплексних ціанідах є дативний зв'язок, який зміцнюється в результаті електростатичної взаємодії іонів металу і CN^- , тому комплексні ціаніди у розчинах дуже стабільні.

Загальним методом добування комплексних ціанідів є дія надлишку KCN або NaCN на солі відповідних металів. При цьому спочатку випадають осад простих ціанідів потім розчиняються у надлишку осаджувача внаслідок утворення розчинних комплексних ціанідів, наприклад:



Водні розчини ціанідів калію і натрію у присутності кисню повітря здатні реагувати із золотом і сріблом. На цьому засновано витягання золота з руди за реакцією Багратіона:



Ціаніди застосовують також для приготування гальванічних електролітів, для добування синільної кислоти, червоної кров'яної солі $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, берлінської блакиті $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, для чищення золотих прикрас і коштовних каменів, для

боротьби із шкідниками сільського господарства, для видалення плям від ляпісу AgNO_3 , в органічному синтезі.

Фулерени являють собою замкнені сферичні багатогранники-кластери, цілком побудовані з атомів вуглецю у стані sp^2 -гібридизації, складаються з 12 пентагональних та $(n/2-10)$ гексагональних циклічних багатокутників, де $n > 20$. Молекули фулеренів дуже нагадують за формою футбольні або баскетбольні м'ячі. Першим вивченим фулереном був C_{60} (бакмінстерфулерен), який має симетрію ікосаедру: складається з 12 п'ятикутників та 30 шестикутників. Бакмінстерфулереном його назвали на честь архітектора Р. Бакмінстера Фуллера, який у своїх будинках використовував геодезический купол, побудований за тим самим принципом. Крім C_{60} виділені також інші фулерени: з більшим (C_{70} , C_{76}) та меншим (C_{36}) числом атомів вуглецю в молекулі.



Три способи зображення молекули фулерену C_{60}

Фулерени були виявлені у продуктах конденсації пари графіту при утворенні електричної дуги між двома вугільними електродами в інертній атмосфері. За відкриття фулеренів Х. Крото (Великобританія), Р. Смоллі та Р. Керл (США) у 1996 р. одержали Нобелівську премію з хімії.

Фулерени розчинні у вуглеводнях і галогенозаміщених вуглеводнях і можуть бути розділені хроматографічно на колонці з оксидом алюмінію. Вони мають твердість, термічну стійкість (C_{60} випаровується при $\sim 800^\circ\text{C}$ і сублімує без розкладання), стійкістю до окиснення, здатністю до донорно-акцепторних взаємодій.

Фулерени взаємодіють із лужними металами з утворенням твердих сполук типу K_3C_{60} .

Однією з перших вивчених хімічних реакцій C_{60} була реакція відновлення Берча (гідрування). До суспензії у рідкому $\text{NH}_3/\text{ТГФ}$ в атмосфері аргону додавали металевий літій і через 30 хв додавали бутанол. При низькій температурі продукт являє собою суміш полігідрофулеренів складу від $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$ до $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$, причому переважає $\text{C}_{60}\text{H}_{32}$.

Відомі також реакції окиснення C_{60} галогенами: окиснення газоподібними F_2 і Cl_2 , бромовання рідким Br_2 та у розчині. Такі реакції призводять до утворення повністю галогенизованих продуктів. Йод безпосередньо до C_{60} не приєднується, але утворює продукти впровадження (інтеркалати).

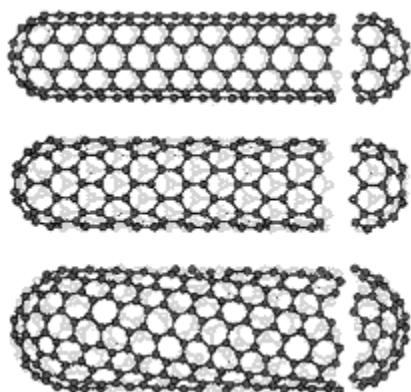
C_{60} – дуже сильний окиснювач. Його оборотне електрохімічне відновлення призводить до утворення чутливих до повітря забарвлених аніонів C_{60}^{n-} ($n = 1-6$).

Фулерени C_{60} і C_{70} вступають до реакції приєднання як електронодефіцитні олефіни із чітко локалізованими подвійними зв'язками. Першим вивченим продук-

том приєднання був $[\text{C}_{60}\text{OsO}_4(\text{NC}_5\text{H}_4\text{Bu})_2]$, добутий обробкою C_{60} надлишком OsO_4 в 4-бутилпіридині.

Можливе впровадження гетероатомів у кластери фулерену. Наприклад, із C_{60} добуті сполуки з бором складу $\text{C}_{60-x}\text{B}_x$: C_{59}B , C_{58}B_2 , C_{57}B_3 , C_{56}B_4 , C_{55}B_5 , C_{54}B_6 . Синтезовані також сполуки із включенням атомів металу до кластерів фулерену, наприклад, LaC_{60} , LaC_{70} , LaC_{74} , LaC_{82} .

Нанотрубки (або тубулени) були вперше отримані в 1991 р. японським вченим Суміо Ідзимо при електродуговому випарюванні графіту в атмосфері аргону. Нанотрубками називають молекулярні структури із графітових шарів, згорнутих у циліндри діаметром близько 1 нм. Поверхня таких трубок «викладена» правильними шестикутниками. Нанотрубки можуть бути моно- і багат шаровими. Відстань між шарами становить 0.34 нм, що відповідає відстані між шарами у графіті. Від способу згортання нанотрубки залежить тип її провідності. Залежно від способу одержання вона може мати металеву або напівпровідниковою провідності.



Лекція 12

Силіцій

Будова атома. Другий типовий елемент IV групи – силіцій – за числом валентних електронів є типовим аналогом вуглецю. Як і у вуглецю, в атома силіцію у незбудженому стані на s-орбіталі знаходяться два спарені електрони, а p-орбіталі мають два неспарені електрони. Проте головне квантове число для валентних електронів атома вуглецю дорівнює 2, а для силіцію – 3. У зв'язку із збільшенням числа електронних шарів порівняно з вуглецем у силіцію більший атомний радіус, менший потенціал іонізації, більша спорідненість до електрона, менша відносна електронегативність і більша поляризованість атома. Збільшення радіусу веде до зниження міцності міжатомних зв'язків, особливо у простих речовинах, унаслідок чого зростає електрична провідність і звужується ширина забороненої зони. Тому вуглець у вигляді алмазу є ізолятором, а силіцій при кімнатній температурі є напівпровідником. У цілому перехід від першого типового елемента до другого свідчить про наростання металічних та послаблення неметалічних властивостей.

Істотна особливість силіцію порівняно з вуглецем – наявність на зовнішньому електронному шарі атома силіцію вакантних 3d-орбіталей. Вакантні 3d-орбіталі можуть брати участь в утворенні зв'язків, що призводить до збільшення валентних можливостей атома силіцію. Тому максимальне к.ч. силіцію дорівнює 6, що відповідає sp^3d^2 -гібридному стану. Проте найбільш характерне к.ч. силіцію дорівнює 4, що відповідає sp^3 -гібридному стану. Як і для інших елементів 3-го періоду, $p\pi$ - $p\pi$ - зв'язування для силіцію не характерне, sp - та sp^2 -гібридні стани рідкісні і, як правило, мало стійкі. Отже, не лише потрійні, але й подвійні зв'язки для силіцію мало характерні. Можливо π -зв'язування за рахунок участі вакантних 3d-орбіталей силіцію і неподілених електронних пар атомів партнерів (O, N, F, Cl). Через додаткове π -зв'язування міцність зв'язків силіцію з киснем, азотом і галогенами вища, ніж відповідних зв'язків для вуглецю. Навпаки, зв'язок атома вуглецю з воднем міцніший, ніж у силіцію, оскільки у водню немає неподіленої електронної пари. Унаслідок малої міцності гомоатомних зв'язків атоми силіцію практично не здатні давати ланцюга. Через меншу відносну електронегативність і більшу металічність силіцію сполуки силіцію з типовими неметалами полярніші порівняно з аналогічними сполуками вуглецю. У найбільш стабільних сполуках силіцій проявляє ступені окиснення +4, 0 та -4. Ступінь окиснення +2 для силіцію мало характерний.

Поширення силіцію. Силіцій є таким само важливим елементом для мінерального, неживого миру, як вуглець для живих організмів. За поширеністю у масових частках він поступається лише кисню, а за поширеністю в атомних частках він посідає третє місце, розташовуючись після кисню та водню. Незважаючи на хімічну інертність, у природі силіцій перебуває лише у зв'язаному стані - у кисневмісних сполуках, утворення яких спричинює значне зниження вільної енергії ($\Delta G^\circ_{SiO_2} = -803$ кДж/моль).

12 % маси земної кори припадає на кремнезем - $SiO_2 \cdot nH_2O$. Кристалічний SiO_2 перебуває у вигляді мінералу кварцу. Добре утворені кристали кварцу, часто із забарвлюючими домішками, являють собою такі мінерали: гірський кришталь (білий,

прозорий), димчастий кварц, або раух-топаз (від сірого до коричневого), рожевий кварц, моріон (чорний), аметист (фіолетовий), цитрин (жовтий), авентурин (червоноуватий). До різновидів кварцу належать водовмісні мінерали: опал, халцедон (агат, карнеол, яшма), кремінь. Кремнезем - основний компонент будь-якого піску. SiO_2 входить до осадової гірської породи - кізельгуру (діатоміт, трепел, інфузорна земля), що утворився із залишків опалових панцирів мікроскопічних організмів - діатомових водоростей. Кварц є основною складовою частиною гранітів, гнейсів, піщаників і морського піску. Кристали SiO_2 містяться в деяких рослинних та тваринних організмах (окремі злаки, очерет, бамбук, кременисті губки та водорості).

До 75 % маси земної кори складають силікати та алюмосилікати. Силікати - солі кремнієвих кислот. Силікати складу $m\text{MO} \cdot n\text{SiO}_2$ називають простими. До них належать

азбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$),
вілеміт $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (Zn_2SiO_4),
авгіти $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$),
талък (жировик, стеатит) $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Силікати складу $m\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ називають складними, з них найпоширеніші алюмосилікати, тобто силікати, до складу яких входить алюміній. До найважливіших алюмосилікатів належать такі:

Польові шпати (складають ≈ 60 % маси земної кори):

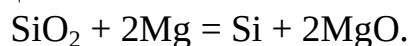
ортотлаз (калієвий польовий шпат) KAlSi_3O_8 ; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;
альбіт (натрієвий польовий шпат) $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;
анортит (вапняний польовий шпат) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;
плагіоклаз (вапняно-натровий польовий шпат).

Глини – водовмісні мінерали, що утворюються при вивітрюванні польових шпатів. Основна складова частина каоліну - каолініт $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, або $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чистий каолін - це біла глина, а каолін з домішкою сполук заліза - звичайна глина.

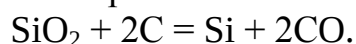
Слюди - прозорі, забарвлені в кольори від білого до чорного кристали, що легко розщеплюються на окремі шари. Основні складові частини слюд:

мусковіт $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$,
біотит $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

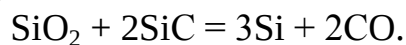
Добування силіцію. У лабораторії силіцій добувають відновленням діоксиду силіцію магнієм:



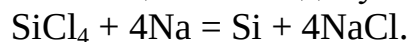
У промисловості для добування силіцію SiO_2 відновлюють вуглецем в електричній печі при $1500-1750^\circ\text{C}$:



Щоб запобігти утворенню SiC , процес ведуть у присутності надлишку кремнезему:



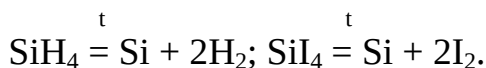
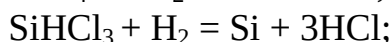
Чистий силіцій можна добути відновленням його хлориду металевим натрієм:



Чистий кристалічний силіцій добувають також відновленням гексафторосилікату калію $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ алюмінієм:

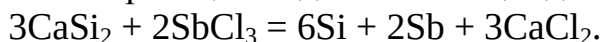


Силіцій високої чистоти (напівпровідниковий) готують відновленням воднем (або парами цинку) сполук $SiCl_4$ або $SiHCl_3$, а також термічним розкладом силану або SiI_4 :



Додатково силіцій очищають зонною плавкою.

Високореакційноздатний силіцій добувають реакцією:

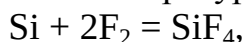


Фізичні властивості. Внаслідок часткової делокалізації зв'язку силіцій має темно-сірий колір та слабкий металевий блиск. Являє собою тверду крихку кристалічну речовину. Як і алмаз, силіцій тугоплавкий. Силіцій не розчиняється в жодному розчиннику, крім деяких розплавлених металів (Ag, Zn, Al, Sn, Pb). При охолодженні з цих розчинів виділяється кристалічний силіцій.

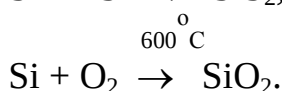
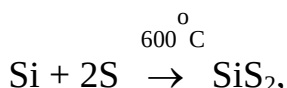
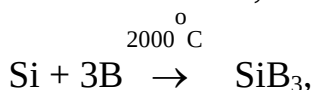
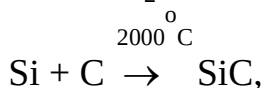
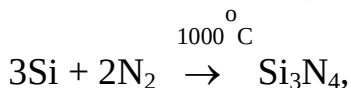
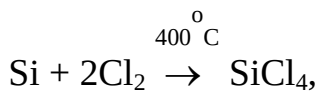
Силіцій являє собою напівпровідник, тобто речовину, електропровідність якого експоненціально зростає з температурою. Власна електропровідність кристалів силіцію високої чистоти з мінімальним числом дефектів кристалічної структури дуже низька. Присутність слідових кількостей домішок та порушення правильності будови, особливо при кімнатній температурі, збільшує провідність.

Хімічні властивості силіцію

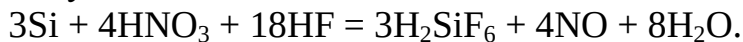
За хімічними властивостями силіцій є неметалом, хоча може виявляти окремі властивості металів. Його хімічна активність сильно залежить від стану його поверхні та розміру частинок. Аморфний силіцій значно легше вступає до хімічної взаємодії, ніж кристалічні компактні зразки. Виключно реакційноздатний розплавлений силіцій. За звичайних умов силіцій досить інертний через міцність його кристалічної ґратки внаслідок полімерної будови та великої енергії зв'язку між атомами. При кімнатній температурі силіцій взаємодіє лише із фтором та розчиненим лугом:



Хімічна активність силіцію виявляється лише при високих температурах:

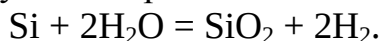


Силіцій не реагує з кислотами та до розчину не переходить, оскільки у кислому середовищі він покривається нерозчинною плівкою SiO_2 та пасивується. Взаємодіє лише з сумішшю азотної та плавикової кислот:

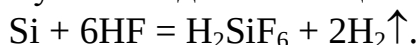


У цій реакції HNO_3 відіграє роль окисника, а HF - комплексоутворюючого середовища. У кислотах окисниках у відсутності комплексоутворюючого середовища силіцій пасивується.

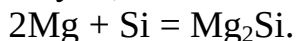
З водою за звичайних умов силіцій не реагує, але при 800°C , як і з вуглецем, відбувається реакція:



Сухий HF діє на силіцій при кімнатній температурі:



У наведених реакціях силіцій виявляє відновні властивості і ступінь його окиснення у продуктах реакції дорівнює +4. При взаємодії з металами силіцій є окисником. По відношенню до металів силіцій поводить по-різному. У деяких розплавлених металах (Ag , Zn , Al , Sn , Pb) силіцій розчиняється та при охолодженні виділяється у вільному вигляді. З іншими металами (Li , ІА група, VІВ група, Cu , Mn , Fe , Co , Ni , Pt) при температурі червоно-білого каління силіцій сполучається, утворюючи сполуки, звані силіцидами:

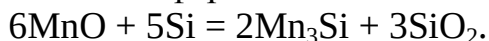


Сполуки силіцію з металами та неметалами

Силіциди – це сполуки силіцію з металами. Силіциди не характерні для лужних металів. З них лише літій дає силіцид Li_6Si_2 . Силіциди зазвичай добувають при безпосередній взаємодії елементарного силіцію з металами або відновленням діоксиду силіцію при великому надлишку відповідного металу ($t \sim 700\text{-}1000^\circ\text{C}$):



Силіциди утворюються також при нагріванні суміші оксидів металів та силіцію в інертній атмосфері:

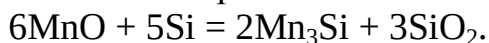


Силіцид кальцію CaSi_2 добувають нагріванням суміші вапна, кремнезему та вугілля в електричній печі.

Більшість силіцидів відносяться до інтерметалевого типу сполук і мають змінний склад, що не відповідає звичайним ступеням окислення елементів.

Силіциди – тверді тугоплавкі речовини. Силіциди літію та лужноземельних металів – напівпровідники. Багато силіцидів d- і f-елементів мають металеву провідність.

Силіциди літію і металів ІА групи хімічно активні, більш менш легко розкладаються водою і особливо кислотами. При цьому утворюються кремневодні, що згоряють на повітрі:

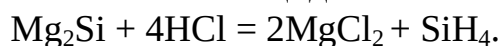


Деякі силіциди відрізняються особливо великою жаростійкістю та стійкістю до дії води і кислот. Так, силіцид заліза FeSi – феросиліцій - використовується для виготовлення кислототривких сплавів. Дісиліцид молібдену MoSi_2 застосовують для виготовлення нагрівачів електропечей. Силіциди застосовують як високотемпера-

турні напівпровідникові матеріали. Ряд силіцидів f-елементів застосовується в атомній енергетиці як поглиначі нейтронів. CaSi_2 – сильний відновник, його застосовують для видалення кисню з розплавленої сталі.

Силани

Силани - водневі сполуки (гідриди) силіцію із загальною формулою $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. На відміну від вуглецю, утворюючого безмежну кількість бінарних сполук з воднем, силіцій утворює лише кілька водневих сполук (до $n = 8$), причому вельми нестійких. Силіцій не реагує з воднем безпосередньо. Силани добувають непрямими методами - дією кислот на силіциди активних металів:

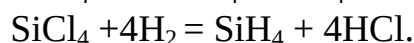


у рідкому NH_3



У цих реакціях, крім великої кількості водню, утворюється суміш SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} та невеликих кількостей Si_5H_{12} та Si_6H_{14} .

Моносилан SiH_4 легше та майже з кількісним виходом добувають відновленням хлориду силіцію(IV) алюмогідридом літію в ефірі або воднем:



Дисилан Si_2H_6 утворюється з гексахлориду за аналогічною реакцією:



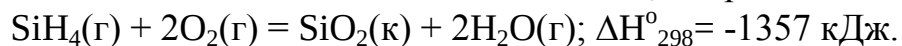
Усі силани безбарвні, мають характерний неприємний запах і токсичні.

За складом та структурними формулами силани аналогічні вуглеводням ряду метану. Велика схожість спостерігається і відносно фізичних властивостей.

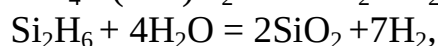
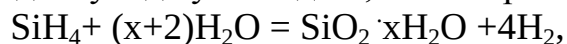
Сполука	Формула	Т.пл., °C	Т.кип., °C	Густина, г/см ³
Метан	CH_4	-182.7	-161.3	0.415(-164°C)
Силан	SiH_4	-185	-111.9	0.68(-185°C)
Етан	C_2H_6	-172	-88.7	0.546(-88°C)
Дисилан	Si_2H_6	-132.5	-14.5	0.686(-25°C)
Пропан	C_3H_8	-189.9	-44	0.585(-44°C)
Трисилан	Si_3H_8	-117.4	52.9	0.743(0°C)
н-Бутан	C_4H_{10}	-135	-0.5	0.602(-0.8°C)
н-Тетрасилан	Si_4H_{10}	-84.3	107.4	0.825(0°C)

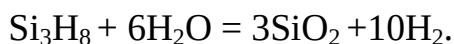
Всі силани безбарвні, мають характерний неприємний запах і токсичні.

Загальна хімічна характеристика вуглеводнів та силанів різко відрізняється. Оскільки зв'язки зв'язи Si-H ($E_{\text{зв}}=323$ кДж) та Si-Si ($E_{\text{зв}}=226$ кДж) слабкіші за зв'язки C-H ($E_{\text{зв}} = 416$ кДж) та C-C ($E_{\text{зв}}=356$ кДж), силани незрівнянно менш стійкі та більш реакційноздатні, ніж відповідні вуглеводні. Всі силани пірофорні, тобто самовільно спалахують на повітрі, тому вони можуть існувати лише за спеціальних умов. Згоряють силани з великим виділенням теплоти, наприклад:

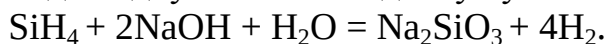


На відміну від вуглеводнів, силани реагують з водою при кімнатній температурі:



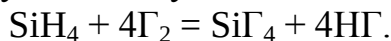


Взаємодія відбувається швидше у лужному середовищі:

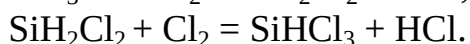
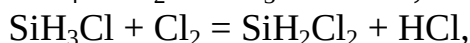
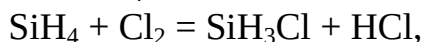


Характер взаємодії силанів з водою та лугами свідчить про кислотний характер гідридів силіцію.

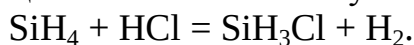
Силани - сильні відновники. З галогенами вже при кімнатній температурі вони реагують з вибухом:



Разом з тетрагалогеносиланами одночасно утворюються інші продукти заміщення водню в SiH_4 на галоген:



Заміщені галогеносилани утворюються також при взаємодії SiH_4 з галогеноводнями:



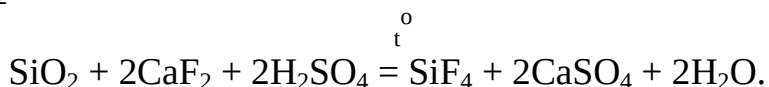
Силани відновлюють KMnO_4 до MnO_2 , похідні Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Легкість термічного розкладу силанів зростає із зростанням числа ланок Si-Si, тому вищі силани розкладаються, а SiH_4 і Si_2H_6 стійкіші.

Сполуки силіцію з галогенами

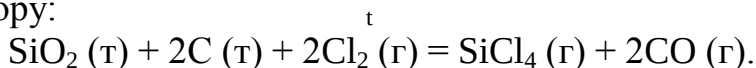
Властивості	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
$d_{\text{SiГ}}, \text{ нм}$	0.155	0.201	0.215	0.243
$\Delta H_{\text{f}, 298}^0, \text{ кДж/моль}$	-1610	-688	-430	-161
$\Delta G_{\text{f}, 298}^0, \text{ кДж/моль}$	-1572	-598	-214	-138
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-95 (возг.)	-70	5.2	120.5
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-	57.5	152.8	287.5
$E_{\text{SiГ}}, \text{ кДж/моль}$	567	382	310	235

Галогеніди силіцію добувають виходячи з простих речовин ($\text{Si} + \text{Г}_2$) та сполук. Тетрафторид добувають дією концентрованої сірчаної кислоти на суміш SiO_2 та CaF_2 :



Значні кількості SiF_4 утворюються як побічний продукт суперфосфатного виробництва.

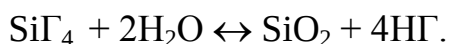
Тетрахлорид силіцію добувають при нагріванні суміші SiO_2 та вуглецю в атмосфері хлору:



Молекули SiГ_4 мають будову тетраедра (sp^3 -гібридизація). Відомі також сполуки $\text{Si}_n\text{Г}_{2n+2}$, що містять ланцюги з атомів кремнію (для F, Br, I $n = 2$, для Cl $n = 2 \div 6$). Молекули SiГ_4 неполярні, галогеніди кремнію не утворюють полімерів.

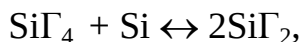
За звичайних умов SiF_4 – газ, SiCl_4 та SiBr_4 – рідини, SiI_4 – тверда речовина; всі вони безбарвні.

Галогеніди силіцію міцніші сполуки, ніж галогеніди вуглецю; проте водою вони розкладаються:



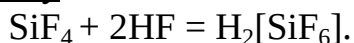
У випадках Cl, Br, I рівновагу практично повністю зміщено праворуч, тоді як у разі F реакція оборотна.

При нагріванні галогенідів SiF_4 з силіцієм вище 1000°C перебігає реакція утворення дигалогенідів:

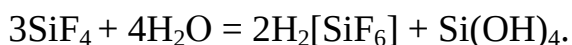


які при охолодженні диспропорціонують з виділенням силіцію.

Галогеніди SiF_4 є кислотами Льюїса та утворюють адукти з донорами електронних пар. Терафторид силіцію при взаємодії з HF утворює гексафторосилікатну кислоту:



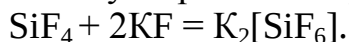
Розчин гексафторосилікатної кислоти добувають також, пропускаючи SiF_4 у воду:



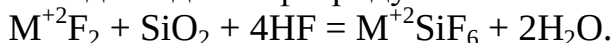
Гексафторосилікатна кислота у вільному стані не виділена, оскільки вона розпадається:



У водному розчині $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ – сильна двоосновна кислота, по силі близька до сірчаної кислоти. Існують малостійкі кристалогідрати з різним вмістом води. На відміну від HF, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ не діє на кварц та скло. Солі гексафторосилікатної кислоти – фторосилікати – утворюються при взаємодії SiF_4 з основними фторидами:



Фторосилікати металів добувають також дією плавикової кислоти на суміш кремнезему та відповідного фториду:



Їх можна добути також при нейтралізації кислоти гідроксидами або карбонатами металів, при дії фтористоводневої кислоти на силікати, які таким шляхом переводять у розчин.

Фторосилікати містять іон $[\text{SiF}_6]^{2-}$, в якому шість атомів фтору розташовані октаедрично навколо центрального атома силіцію (sp^3d^2 -гібридизація). У фторосилікат-іоні к.ч. силіцію дорівнює шести. По відношенню до інших галогенів к.ч. силіцію дорівнює лише чотирьом, тобто для інших галогенів сполуки, що містять аніон SiF_6^{2-} , невідомі. Це пояснюється а) недостатнім для утворення міцних зв'язків перекриттям електронних хмар через великі розміри атомів галогенів Cl, Br, I, б) зменшенням донорної активності при переході від фторид-іона до інших галогенід-іонів.

Більшість фторосилікатів добре розчинні у воді, мало розчинні фторосилікати натрію, калію, рубідію, цезію та барію. Всі фторосилікати отруйні.

Гексафторосилікати термічно більш стійкі, ніж кислота, але при прожарюванні розкладаються на фториди відповідних металів і SiF_4 .

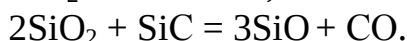
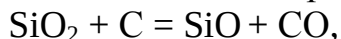
Na_2SiF_6 застосовують для фторування води, як інсектицид, у виробництві кислототривких цементів, емалей тощо. Малорозчинні фторосилікати натрію, калію, кальцію та барію використовують для просочення деревини проти вогню та гниття. Розчинні фторосилікати магнію, цинку, алюмінію та амонію застосовують у будівництві для затвердіння і ущільнення вапновмісних будівельних матеріалів, гекса-

фторосиликат кальцію, що утворюється, робить поверхню будівельного каменю вапняку, мармуру, цегли – водонепроникною.

Кисневі сполуки силіцію

Подібно до вуглецю, силіцій з киснем утворює дві кисневі сполуки: SiO та SiO₂.

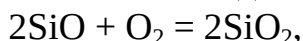
Оксид силіцію(II) (монооксид) SiO у природі не трапляється. Добути його можна відновленням SiO₂ при 1350-1500°C з швидким охолодженням (гартом) пари:



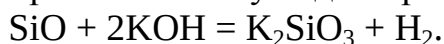
Структурні дослідження показують, що у твердому SiO містяться зв'язки Si-Si і сама структура полімерна.

Твердий оксид силіцію(II) є порошком жовтуватого-коричневого кольору з густиною 2.2 г/см³, не проводить електричного струму і є прекрасним ізоляційним матеріалом.

SiO виявляє відновні властивості: повільно окислюється киснем повітря:



легко розчиняється у водних розчинах лугів:



При повільному охолодженні пари SiO диспропорціонує:



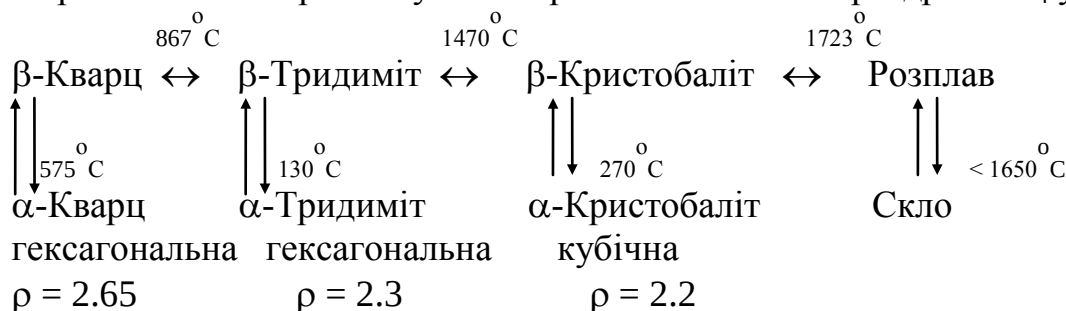
Під технічною назвою монокс SiO застосовується для виготовлення деяких фарб, як електроізоляційний матеріал, а також для фільтрування повітря (затримує мікроби).

Оксид силіцію(IV)

Оксид силіцію(IV) (діоксид) SiO₂ - найбільш характерна та стійка киснева сполука силіцію.

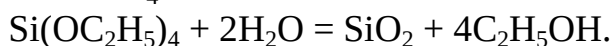
Різні кристалічні модифікації SiO₂ (і силікати) є неорганічними гетероланцюговими полімерами. Їхня кристалічна ґратка складається з атомів силіцію (к.ч. Si = 4), кожен з яких зв'язаний з чотирма атомами кисню простими ковалентними зв'язками, що мають певною мірою іонний характер. Атоми кисню розташовані тетраедрично на однакових відстанях. Кожен атом кисню у свою чергу зв'язаний з іншим атомом силіцію. Таким чином, структурною одиницею є тетраедрична група [SiO₄]⁴⁻. Ці групи можуть, як і атоми вуглецю, з'єднуватися в довгі ланцюги, утворювати цикли.

Діоксид силіцію (кремнезем) SiO₂ має кілька модифікацій, що відрізняються характером взаємного розташування кремнекисневих тетраедрів SiO₄ у просторі.



При охолодженні розплаву SiO₂ утворюється скловидна форма – плавлений кварц, або кварцеве скло. На відміну від кристалічних модифікацій SiO₂ в кварцевому склі структурні одиниці тетраедрів SiO₄ розташовані нерегульовано. Особливо

чисте кварцеве скло виробляють з SiO_2 , добутого гідролізом у газовій фазі етоксисилану або SiCl_4 :



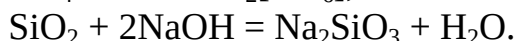
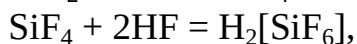
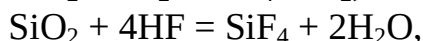
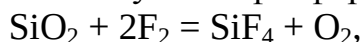
Для цієї ж мети використовують високотемпературне окислення SiCl_4 .

Кварцеве скло має високу стійкість до кислот (виняток становлять плавикова, борна і фосфорна кислоти, воно нестійке і до лугів) і прозоре по відношенню до УФ променів. Коефіцієнт теплового розширення кварцевого скла у 18 разів менший, ніж звичайного скла. Тому посудини з кварцевого скла мають високу термічну стійкість. Тому кварцеве скло застосовують для виготовлення хімічного посуду, апаратури і інструментів для наукових досліджень, при виробництві ртутних ламп та оптичних приладів, призначених для роботи з УФ світлом.

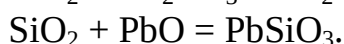
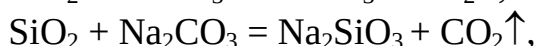
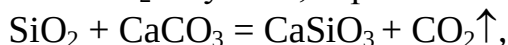
SiO_2 - безбарвна речовина. Як і інші полімерні сполуки силіцію з тримірною сіткою атомних зв'язків, діоксид кремнію дуже твердий, тугоплавкий, нерозчинний у воді та хімічно інертний. Починаючи з 150°C його розчинність у воді зростає, досягаючи 0.25 % при 500°C . Помітно розчиняється у воді, нагрітій під тиском вище 100°C . Кварц має п'єзоелектричні властивості, тобто він здатний деформуватися під дією електричного поля. Тому він використовується у звукозаписній і звуковиробній апаратурі і для генерації ультразвукових коливань. У вигляді піску кремнезем широко застосовується у будівництві для приготування вапняного розчину, виробництві скла, кераміки, цементу, абразивів, фарфору. З деяких різновидів кремнезему (яшми, агата, опалу, гірського кришталю) виготовляють ювелірні вироби.

Хімічна активність модифікацій SiO_2 зростає від кварцу до кристобаліту і особливо кремнезему, добутого обезводненням гелю кремнієвої кислоти.

Звичайні форми SiO_2 не піддаються дії хлору, бромоводню, інертні по відношенню до більшості кислот та металів при звичайній або злегка підвищеній температурі. Проте вони реагують із фтором, плавиковою кислотою та газоподібним HF , розчинами лугів та фосфорною кислотою:



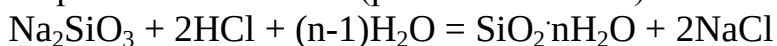
Зазвичай реакцію добування силікатів проводять не у розчині, а шляхом спікання SiO_2 з лугами, карбонатами та оксидами металів:



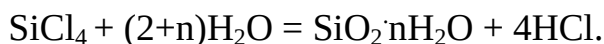
Отже, оксид силіцію(IV) поводить себе як ангідрид силікатної кислоти.

Силікатні кислоти

Оксиду силіцію(IV) відповідають численні кислоти, склад яких можна представити загальною формулою $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Оскільки SiO_2 з водою практично не взаємодіє, силікатні кислоти можуть бути добуті лише непрямим шляхом: при підкисленні водних розчинів силікатів (розчинного скла)



або при гідролізі деяких бінарних сполук силіцію(IV), наприклад SiCl_4 , SiH_4 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$:



Силікатна кислота, що утворюється, виділяється з розчину у вигляді драглистого осаду або залишається у розчині у колоїдному стані.

Полімерні молекули $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ можуть бути як циклічними, так і ланцюговими, але завжди складаються з тетраедрів SiO_4 .

Виділені силікатні кислоти:

$x = 1, y = 1$. $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiO}_3$ - метасилікатна кислота,

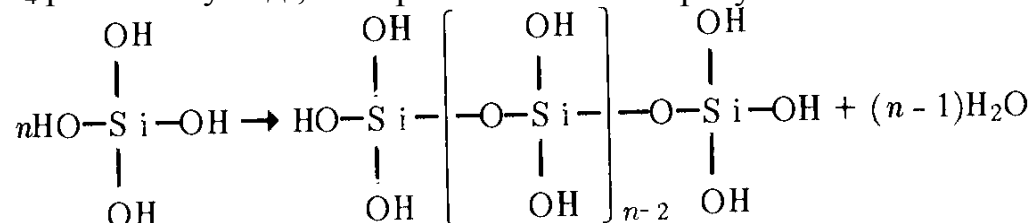
$x = 1, y = 2$. $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_4\text{SiO}_4$ - ортосилікатна кислота,

$x = 2, y = 1$. $2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - диметасилікатна кислота.

Силікатні кислоти відносяться до слабких кислот, дисоціюють незначною мірою.

Так, для H_4SiO_4 $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-10}$, $K_{a2} = 2 \cdot 10^{-12}$. Тому силікатні кислоти витісняються з солей навіть такими слабкими кислотами, як вугільна, а силікати сильно гідролізуються.

H_4SiO_4 розчинна у воді, але при стоянні полімеризується:



Всі кислоти, для яких $x > 1$, називаються полісилікатними. У вільному стані ці кислоти не виділені, їхній склад визначається по солях - силікатах. Як правило, силікатна кислота є сумішшю різних полісилікатних кислот.

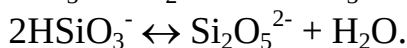
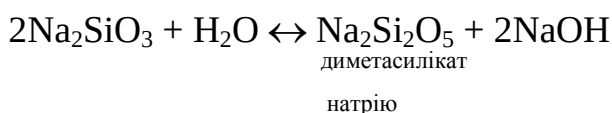
Перехід ортосилікатної кислоти у полікислоти супроводиться перетворенням молекулярного розчину H_4SiO_4 на колоїдні розчини – золі. За допомогою стабілізаторів можна отримати стійкі золі силікатної кислоти високої концентрації. Ці розчини застосовуються у деяких виробництвах, наприклад, при виготовленні паперу, для обробки води. У відсутності стабілізаторів золь може існувати лише обмежений час, оскільки реакція конденсації йде безперервно. Коли розміри часток перевищують певну межу, золь коагулює; при цьому осідає гідратований оксид силіцію(IV) і утворюється холодець, або гель. Коагуляції золя силікатної кислоти сприяє нагрівання. Гелі силікатної кислоти – високомолекулярні сполуки з просторовою, вельми пухкою структурою, утвореною молекулами SiO_2 , порожнечі якої заповнені молекулами H_2O .

При зневодненні гелів силікатної кислоти отримують силікагель – білий, непрозорий, твердий, надзвичайно пористий продукт. Завдяки великій поверхні пор силікагель має велику адсорбційну здатність. Маючи гідрофільну поверхню (що складається з полярних часток), силікагель енергійно адсорбує воду і слабо – неполярні рідини (вуглеводні, ефіри, масла тощо). Він також поглинає речовини з розчинів в органічних розчинниках. Як і активоване вугілля, силікагель використовується як адсорбент, а також як носій каталізаторів, осушувач. Силікагель застосовують для висушування газів, витягання летких речовин з повітря або з інших газів, для очищення нафти і гасу, води, розчинів і масел від різних домішок.

Силікати. Солі силікатних кислот називаються силікатами. При сплавленні SiO_2 з карбонатами лужних металів (1300°C) утворюється суміш силікатів лужних металів: Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 та $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($t_{\text{пл}}$ 1120, 1089, 874°C). Їх добувають також нагріванням SiO_2 у розчині лугу. У промисловості використовують ще метод добування силікату натрію, заснований на реакції:

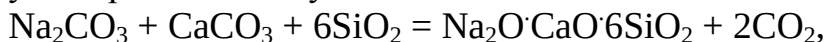


Більшість силікатів безбарвні, тугоплавкі та практично нерозчинні у воді. Добре розчинні лише силікати лужних металів. Завдяки розчинності і зовнішній схожості зі склом силікати натрію та калію називають розчинним склом, а їхні розчини – рідким склом. Розчинні силікати внаслідок гідролізу показують різко лужну реакцію:



Штучні силікати. До силікатних матеріалів, що мають важливе вживання, відносяться скло, фарфор, глазур, емалі і цемент.

З штучних нерозчинних у воді силікатів найбільш важливим є скло. Стекла є твердими аморфними переохолодженими розчинами, отриманими охолодженням розплавлених силікатів, боратів, фосфатів, діоксиду кремнію тощо. Звичайне скло є сумішшю різних силікатів, переважно силікатів лужних металів і кальцію. Звичайне віконне і темно-зелене скло є подвійним силікатом натрію і кальцію приблизного складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Його добувають сплавленням суміші соди (або Na_2SO_4), вапняку і кварцевого піску:



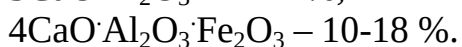
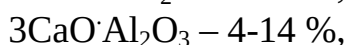
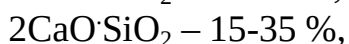
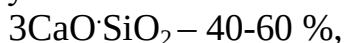
Оскільки скло є тримірним аморфним полімером, воно малорозчинне і хімічно мало активне. Його властивості (зокрема, колір) можна змінювати, вводячи певні добавки у процесі його приготування. Домішка іонів Fe^{3+} додає склу зелений колір (темно-зелене скло), Co^{2+} - синій, Cr^{3+} - смарагдовий, Mn^{2+} - фіолетовий. Для виробництва кристалевого скла у суміш вводять PbO , добавка B_2O_3 дозволяє отримувати термостійке скло (пірекс) для хімічного посуду, а у поєднанні з BaO – йєнське скло. Якщо при вариві скла замінити соду поташем, виходить тугоплавке скло, вживане для виготовлення термостійкого посуду. Кварцеве скло отримують плавленням кварцу SiO_2 в електричних печах.

Недолік скла – його крихкість. Міцність стекол підвищують, додаючи їм дрібнокристалічну структуру. В результаті керованої кристалізації розплавлених стекол отримують ситали (склокристали) – дуже дрібнокристалічні однорідні матеріали, міцність яких наближається до міцності чавуну. Скловолокно використовують для виготовлення світлопроводів.

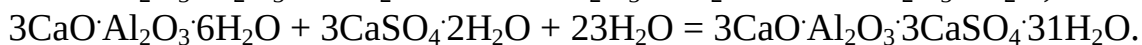
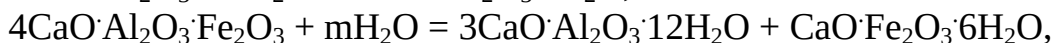
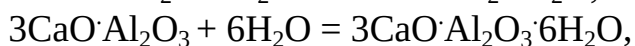
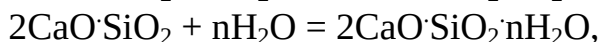
Цементи – це речовини, які разом з піском утворюють розчин, що твердіє при змішенні з однією водою, без участі діоксиду вуглецю повітря. Цемент є сумішшю

неорганічних речовин (наприклад, силікатів, алюмінітів, феритів), яка після змішування з водою твердне в міцну масу (цементний камінь).

Цемент – сірий, рідше білий порошок. Залежно від відносного вмісту в них SiO_2 і Al_2O_3 розрізняють силікатний (портландцемент) і алюмініатний (глиноземистий) цемент. Портландцемент зазвичай отримують помелом вапняку і глини в тонкий порошок, який в суміші з водою утворює шлам; потім шлам обпалюють в довгій печі, що обертається, в полум'ї газу, нафти або вугільного пилу. При випаленні цементної суміші вапняк розкладається на CO_2 і CaO , оксид кальцію вступає у взаємодію з глиною, причому утворюються силікати і алюмінати кальцію. Отриману масу, що спеклася, розмелюють у тонкий порошок. До складу портландцементу входять такі сполуки:



Подрібнений цемент (клінкер), змішаний з піском і водою в тістоподібну масу, поступово твердне через гідратацію та поліконденсацію силікатів і алюмінітів. Цей процес описується такими рівняннями реакцій:



Поширення германію, олова та свинцю. Германій, олово та свинець - мало поширені елементи. Олово та свинець утворюють самостійні родовища (поліметалеві руди) і концентруються в окремих регіонах. Германій - розсіяний елемент; утворення рудних скупчень для нього не характерне. Він в основному супроводжує поліметалеві цинкові та залізні руди, трапляється в природних вугіллях (кам'яних і бурих), але в дуже невеликих кількостях.

Найбільш багаті германієм

$\text{FeGe}(\text{OH})_6$ - стотит,

ітоїт і флейшерит - складні основні сульфати германія та свинцю.

Інші мінерали германію - складні сульфіді. Найважливіші з них:

$3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot 2\text{GeS}_2$ - германіт,

$4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$, або Ag_8GeS_6 - аргіродит,

$\text{Cu}_3(\text{Fe,Ge})\text{S}_4$ - ренъерит.

Деякі вугілля містять до 1 % Ge. Одне з джерел германію - надсмольні води коксохімічних заводів (до $3 \cdot 10^{-4}$ %). Германій входить як домішка до природної води, міститься у тваринних організмах.

Найважливіші мінерали олова:

SnO_2 - каситерит, олов'яний камінь,

$\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{SnS}_2$ - станін, олов'яний колчедан,

$\text{SnS}\cdot\text{PbS}$ - теаліт.

У невеликих кількостях олово трапляється у вільному стані, як домішки містить мідь, золото, платину, іридій, осмій.

Найважливіший мінерал свинцю -

PbS - галеніт, свинцевий блиск.

Свинець входить також до мінералів

PbSO_4 - англезит,

PbCO_3 - церусит, біла свинцева руда.

Більш рідко зустрічаються

$\text{Pb}_5[(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$ - піроморфіт,

$\text{Pb}_5[(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$ - міметезит,

PbCrO_4 - крокоїт, червона свинцева руда,

PbMoO_4 - вульфеніт, жовта свинцева руда,

PbWO_4 - штольцит,

PbSe - клаусталіт,

PbTe - алтаїт.

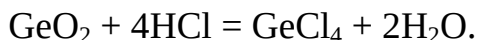
Самородний свинець трапляється вкрай рідко. Як кінцевий продукт радіоактивного розпаду U і Th свинець міститься в уранових і торієвих мінералах.

Германій був відкритий в 1886 р. після того, як його існування передбачив Д.І. Менделєєв.

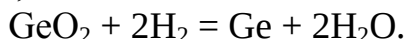
Добування германію, олова та свинцю. Германій добувають з побічних продуктів переробки руд кольорових металів, а також виділяють із золи, отриманої від спалювання деяких видів вугілля, з відходів коксохімічного виробництва.

Технологічний процес добування германію ділиться на два етапи - збагачення германієвого концентрату та добування германію високої чистоти. Збагачення може здійснюватися різними методами: 1) хлорування концентрату елементарним хлором

при 300-350°C дає GeCl_4 , 2) розкладання концентрату сумішшю азотної та сірчаної кислот або концентрованим розчином гідроксиду натрію з подальшою обробкою азотною кислотою дає GeO_2 , 3) сплавка концентрату із содою та вапном з подальшою обробкою хлором дає GeCl_4 . Якщо утворюється GeO_2 , його обробляють міцним розчином соляної кислоти:



Тетрахлорид германію піддають ректифікаційному очищенню та гідролізують до GeO_2 , а потім GeO_2 відновлюють воднем:



Добутий металевий германій очищають методом зонної плавки. Злиток металу нагрівають з одного кінця так, щоб у ньому утворилася зона розплавленого металу. При переміщенні зони до іншого кінця злитка домішка, розчиняючись у розплавленому металі краще, ніж у твердому, виводиться, і тим самим метал очищається. Методом зонної плавки добувають германій зі змістом домішок порядку 10^{-6} %.

Германій високої чистоти готують також термічним розкладанням GeH_4 :

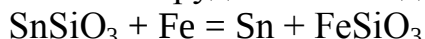


Виробництво олова та свинцю включає стадію збагачення руди, яку проводять звичайно методом флотації. Олово виділяють відновленням каситериту вугіллям або СО (можна користуватися як відновником воднем або алюмінієм):

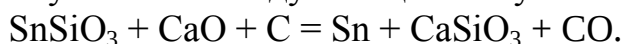


При цьому виходить т.зв. чорнове олово. Для рафінування чорнового олова його спікають з добавками сірки (для видалення міді), вуглецю (для видалення заліза) і алюмінію (для видалення арсену та бісмуту). Домішки збираються на поверхні розплаву у вигляді шлаку, що видаляється.

Силікатні руди можна відновлювати нагріванням із залізом у порошку:



або із сумішшю оксиду кальцію та вугілля:

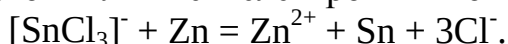


Велике значення має регенерація (зворотне добування) олова з відходів білої жерсті (наприклад, зі старих консервних банок). Олов'яні покриття на залізі розчиняють у лугах, а потім виділяють з розчину електролітичним шляхом. Можна також обробити жерсть хлором, з яким олово утворить летку сполуку SnCl_4 . Її відганяють і потім добувають з неї олово.

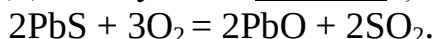
Для добування чистого олова його розчиняють у кислотах, а розчини піддають електролізу (електролітичне рафінування).

Олово особливої чистоти для напівпровідникової техніки добувають звичайно методом зонної плавки, а також термічним розкладанням гідриду.

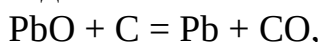
Лабораторний спосіб - електроліз солей олова або їхня взаємодія з металами, що стоять лівіше в електрохімічному ряді напруг, наприклад:

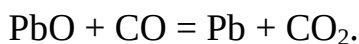


Для добування свинцю 1) спочатку піддають випалу сульфід свинцю:

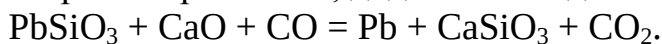


Потім PbO відновлюють вугіллям або оксидом вуглецю(II), що утворюються при взаємодії кисню з коксом, що додають у шихту:

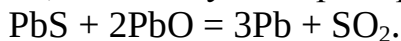




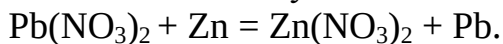
2) Якщо руду змішують з оксидом силіцію(IV), то для відновлення силікату свинцю, що утворився при випалі, додають оксид кальцію:



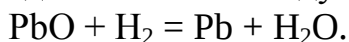
3) При окисному випалі особливо чисту руду PbS піддають частковому окисненню до PbO, а потім суміш прожарюють:



4) Свинець можна добути взаємодією солей свинцю із цинком:

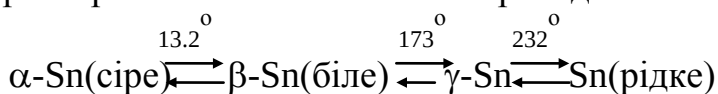


або відновленням оксиду свинцю(II) струменем водню:



5) Свинець можна добути електролізом його солей. Цей же процес використовують для рафінування свинцю, добутого іншими способами. У цьому випадку електролітом є водний розчин $\text{Pb}[\text{SiF}_6]$ з добавками. Особливо чистий свинець добувають методом зонної плавки.

Фізичні властивості. У ряді германій - олово - свинець чітко посилюються металеві властивості простих речовин, хоча типові властивості металів, особливо у германію, виражені слабо. Германій - сріблясто-білий з жовтуватим відтінком, зовні схожий на метал, проте має алмазоподібну решітку. Олово - сріблясто-білий метал за звичайних умов. Олово існує у трьох кристалічних модифікаціях з такими температурами рівноважних взаємних переходів:



При температурі нижче 13.2° стійке α -олово - сіре олово із структурою типа алмазу, що є напівпровідником. Сіре олово тверде та крихке. Ця форма нестабільна вище 13.2° та перетворюється у β -олово, стійке до 173° . Це сріблясто-білий метал, кристалізується в тетрагональній системі з октаедричною координацією атомів. На відміну від α -олова, β -олово - м'який метал. Перехід $\beta \rightarrow \alpha$ з помітною швидкістю перебігає при температурах порядку $-30 \dots -40^\circ\text{C}$ та супроводжується значним збільшенням питомого об'єму (на 25.6 %), у зв'язку з чим олово розсипається у порошок. Дане перетворення дістало назву «олов'яної чуми». Третя форма олова - γ -олово - стійка вище 173°C . Як і β -олово, має металічну природу. У металічних формах існує викривлена щільна упаковка атомів металів. Наближення до ідеальної щільної упаковки пояснює значно більшу густину металічної β -модифікації порівняно з алмазоподібною модифікацією. Свинець - темно-сірий метал з типовою для металів структурою гранецентрованого куба.

Загальна тенденція до металізації, відзначена у елементів у ряді Ge - Sn - Pb, просліджується і у кристалічних структурах їхніх гомоатомних сполук - від пухких алмазоподібних структур (Ge і α -Sn) до щільно упакованих (β -Sn і Pb). У цьому ряді олово ближче до германію, ніж до свинцю. Як у германію, так і у олова існують алмазоподібна і тетрагональна модифікації, яких немає у свинцю.

Зміна типу хімічного зв'язку від переважно ковалентного у германію до металевого у свинцю супроводжується зниженням твердості простих речовин. Германій має порівняно високе значення твердості у поєднанні з крихкістю. Однак порівняння

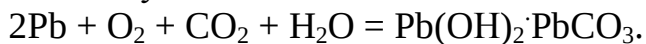
твердості германію, кремнію та алмазу дозволяє зробити висновок, що у германії вже спостерігається певна металізація зв'язку. Це підтверджується і нижчою температурою плавлення, меншою шириною забороненої зони та більшою електричною провідністю германію порівняно з кремнієм та алмазом. Свинець дряпається нігтем та прокатується у тонкі листи. Олово за твердістю та крихкістю займає проміжну позицію між германієм та свинцем. Воно також прокатується у тонкі листи, які називають фольгою, або станіолем.

У ряді Ge - Sn - Pb змінюється також електрична провідність. Германій та α -олово - напівпровідники, а β -олово та свинець - метали. Питомий електричний опір германію приблизно у 1000 разів перевищує опір олова та свинцю.

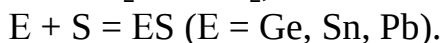
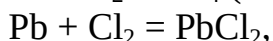
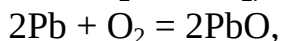
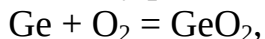
Хімічні властивості елементів підгрупи германію

Характер зміни хімічних властивостей простих речовин підтверджує неухильне посилення металевих ознак у ряді Si-Ge-Sn-Pb. Германій схожий на кремній, але дещо активніший. Реакційна здатність простих речовин зростає у ряді Si-Ge-Sn-Pb у міру зменшення енергії зв'язку між атомами.

За звичайних умов германій та олово стійкі до повітря та води, а свинець під дією повітря окиснюється, покриваючись синювато-сірою плівкою, тому не має металевих блисків:

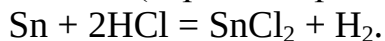


При нагріванні германій, олово та свинець легко взаємодіють з більшістю неметалів; у разі германію та олова утворюються сполуки елементів у ступені окиснення +4, а у разі свинцю, як правило, +2.

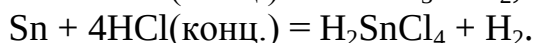
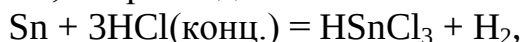


Германій та олово безпосередньо взаємодіють з фосфором та арсеном. Реагують вони і з більш електропозитивними металами, утворюючи різні сплави та інтерметалеві сполуки (германіди та станіди).

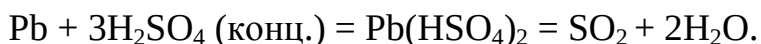
У ряді напруг германій розташований після водню, між міддю та сріблом, а олово та свинець - безпосередньо перед воднем. Тому на германій розбавлені HCl та H₂SO₄ не діють. Олово у соляній та розбавленій сірчаній кислотах розчиняється дуже повільно (через поверхневу дуже тонку пасивуючу плівку оксиду):



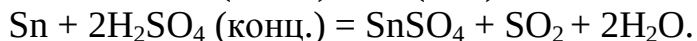
У концентрованій HCl олово та свинець розчиняються з утворенням хлорокомплексів, наприклад:



Перебігу реакції свинцю з холодною соляною кислотою та розбавленою сірчаною кислотою перешкоджає утворення на поверхні металу малорозчинних PbCl₂ та PbSO₄. З концентрованою сірчаною кислотою свинець дає гідросульфат, розчинний у воді:

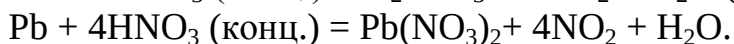
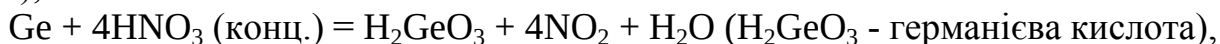
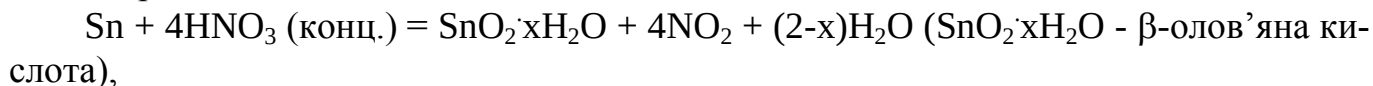


А германій та олово з концентрованою сірчаною кислотою взаємодіють з утворенням сульфатів:

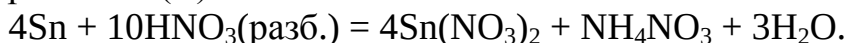


З гарячим олеумом олово утворює ковалентний сульфат $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$.

Відмінність свинцю від германію та олова виявляється у реакції взаємодії їх з концентрованою азотною кислотою:



У дуже розбавленій HNO_3 (3-5 %-ній) олово поводить ся як метал, тобто переходить у нітрат олова(II):

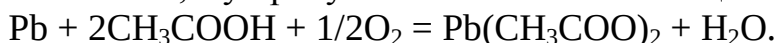


Свинець по відношенню до розбавленої HNO_3 , як і до концентрованої, виступає як метал:

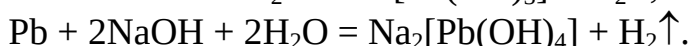
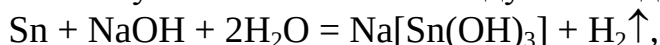


Дуже міцна азотна кислота пасивує свинець.

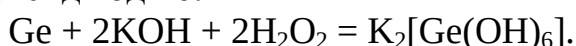
Розчинення свинцю найлегше відбувається у хлорній та розбавленій (30%-ній) азотній кислоті, а у присутності окисника – і в оцтовій кислоті:



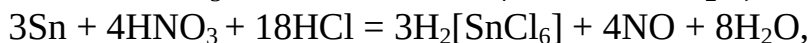
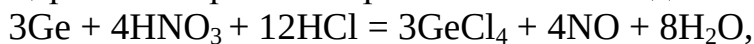
Внаслідок амфотерності відповідних гідроксидів олово та свинець реагують з розчинами лугів: повільно на холоду та швидко при нагріванні:



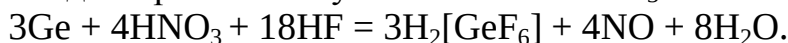
Для розчинення германію у лугах необхідне окиснювальне середовище, наприклад пероксид водню:



Кращими реагентами для переведення германію у розчин є суміші окисників з комплексоутворювачами, наприклад царська горілка та суміш $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Взаємодія з царською горілкою германію та олова йде за схемами:



а взаємодія германію із сумішшю $\text{HF} + \text{HNO}_3$:

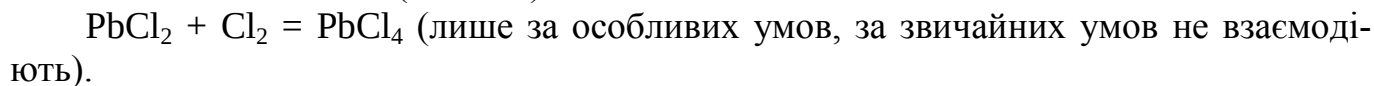
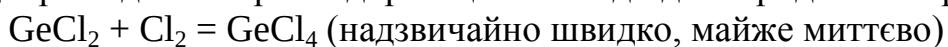


Зміна кислотно-основних властивостей та окисно-відновної здатності сполук Ge, Sn та Pb у ступенях окиснення +2 і +4

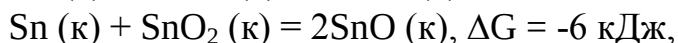
Германій, олово та свинець - повні електронні аналоги, валентними у них є s^2p^2 -електрони. Всі три елементи виявляють два характерні ступені окиснення: +4 і +2, тому відомо два ряди похідних кожного елемента. Як і в інших головних підгрупах періодичної системи елементів, у підгрупі IVA здатність виявляти ступінь окиснення, що відповідає номеру групи, падає із зростанням порядкового номера елемента, тобто при переході зверху вниз стає все стійкішим низький ступінь окиснення (+2).

Це пояснюється тим, що у менших за об'ємом атомів вуглецю та кремнію і у меншій мірі германію легко здійснюється sp^3 -гібридизація, внаслідок чого утворюються чотири рівноцінні ковалентні зв'язки. Із зростанням радіусу атомів схильність орбіталей до гібридизації зменшується через зростання енергії, необхідної для переводу атомів із s^2p^2 -стану до sp^3 -стану. Разом з тим видалення електронів з р-орбіталей здійснюється легше для атомів з великим радіусом. У атомах елементів IVA підгрупи s-орбіталі валентного шару зайняті двома електронами з протилежним спіном, тоді як, згідно з правилом Гунда, на двох р-орбіталах знаходиться по одному електрону. Оскільки р-орбіталі мають більшу енергію, для видалення електронів (особливо неспарених) з цих орбіталей потрібна менша енергія, внаслідок чого іонізація за рахунок електронів р-орбіталей може відбуватися без одночасного видалення спарених електронів із s-орбіталей.

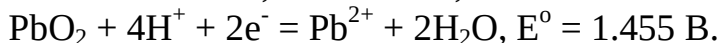
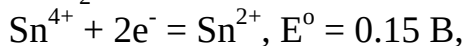
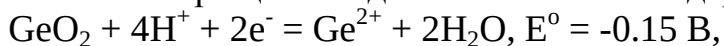
Збільшення стійкості ступеня окиснення +2 при переході до нижніх членів групи добре видно на прикладі реакції взаємодії дихлоридів із хлором:



Інша ілюстрація цієї закономірності - значення величин ΔG для процесів диспропорціонування ЕО:

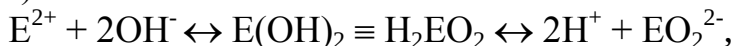


Перший процес повинен перебігати справа наліво, тобто GeO_2 стійкіший, ніж GeO . Третя реакція повинна перебігати зліва направо, тобто PbO стійкіший, ніж PbO_2 . Отже, для германію характерніший ступінь окиснення +4, а для свинцю - ступінь окиснення +2. Про це ж свідчать значення стандартних електродних потенціалів:



Через легкість переходу германію та олова із ступеня окиснення +2 у ступінь окиснення +4 вони є сильними відновниками. У германію(II) ця особливість настільки яскраво виражена, що у відсутність окисника сполуки Ge^{+2} диспропорціонують. Для Sn^{+2} реакції диспропорціонування вже менш характерні, для свинцю ж сполуки Pb^{+4} - дуже сильні окисники.

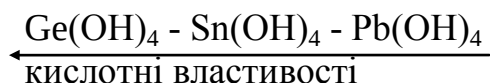
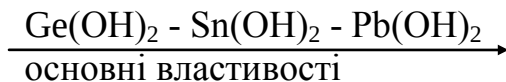
Інша важлива для загальної характеристики підгрупи тенденція - зміна кислотно-основних властивостей хімічних сполук. Це добре видно на прикладі властивостей оксидів та гідроксидів. Всі гідроксиди E(OH)_2 та E(OH)_4 амфотерні. Дисоціація їхньої розчиненої частини перебігає за схемами (не враховуючи ступінчастої дисоціації):



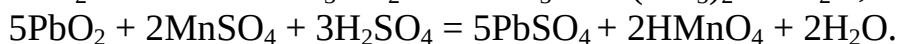
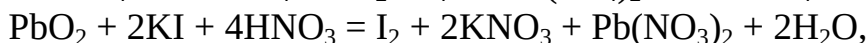
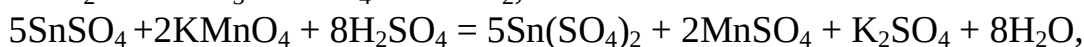
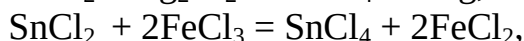
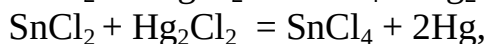
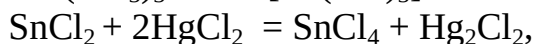
Основний характер оксидів та гідроксидів посилюється із зростанням радіусів іонів E^{n+} ; з оксидів елементів підгрупи германію найбільш кислотний GeO_2 ($r_{\text{Ge}^{+4}} = 0.053$

нм), а найбільш основні властивості виражені у PbO ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 0.126$ нм). Загалом основність оксидів та гідроксидів збільшується у ряді Ge-Sn-Pb.

Отже, кислотно-основні та окисно-відновні властивості гідроксидів (властивості оксидів змінюються аналогічно) елементів головної підгрупи IV групи характеризуються такими тенденціями:



Окисно-відновні властивості похідних Ge(II), Sn(II) і Pb(IV) можна проілюструвати прикладами:



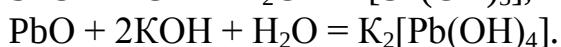
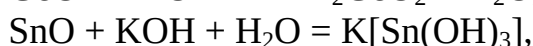
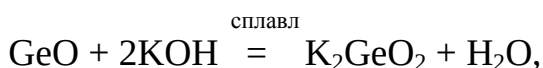
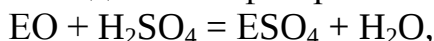
Оксиди E(II)

PbO утворюється при прожарюванні свинцю на повітрі, а GeO та SnO можуть бути добуті лише непрямим шляхом - нагріванням E(OH)₂ у струмі азоту. PbO добувають також за реакцією:



Усі оксиди EO є твердими речовинами: GeO та SnO - чорного кольору, PbO - червоного або жовтого кольору, у воді практично нерозчинні.

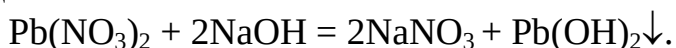
Оксиди EO амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так і з лугами:



У GeO переважають кислотні властивості, а у PbO - основні. GeO та SnO - сильні відновники.

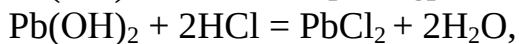
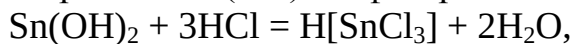
Гідроксиди E(II)

Гідроксиди E(II) випадають в осад при дії лугів або $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на солі E^{2+} , наприклад:



Є аморфними речовинами білого кольору.

Гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_2$ амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так і з лугами:

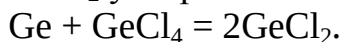


У ряді $\text{Ge}(\text{OH})_2$ - $\text{Sn}(\text{OH})_2$ - $\text{Pb}(\text{OH})_2$ посилюються основні властивості. У $\text{Ge}(\text{OH})_2$ переважають кислотні властивості, у $\text{Pb}(\text{OH})_2$ - основні і він розчиняється лише у концентрованих розчинах лугів. Проте і кислотні, і основні властивості виражені слабо.

Гідроксокомплекси $[\text{E}(\text{OH})_4]^{2-}$, що утворюються при взаємодії $\text{E}(\text{OH})_2$ з лугами у розчині, - гідроксогерманати(II), гідроксостанати(II) та гідроксоплюмбати(II). Їм відповідають солі - германіти, станіти та плюмбіти M_2^1EO_2 , які можна добути при сплавленні оксидів або гідроксидів з лугами. Гідроксокомплекси $[\text{E}(\text{OH})_4]^{2-}$ у розчинах існують лише при надлишку лугу, інакше вони майже повністю розпадаються. При дії окисників гідроксогерманати(II) та гідроксостанати(II) у лужному середовищі перетворюються на гідроксогерманати(IV) та гідроксостанати(IV) $\text{M}_2^1[\text{E}(\text{OH})_6]$, а германіти та станіти легко переходять у солі відповідних кислот типу H_2EO_3 . Для плюмбітів такі реакції не характерні, оскільки ступінь окиснення +2 для свинцю є найбільш стійким.

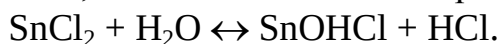
Галогеніди E(II)

GeCl_2 утворюється за реакцією



Хлориди SnCl_2 і PbCl_2 добувають, розчиняючи метали або оксиди EO у конц. HCl (при добуванні PbCl_2 необхідне нагрівання, оскільки у холодній воді він малорозчинний).

У зв'язку з послабленням основних властивостей гідроксидів по ряду Pb^{2+} - Sn^{2+} - Ge^{2+} гідролізованість $\text{E}\Gamma_2$ зменшується при переході від Ge до Pb: солі Pb^{2+} гідролізовані трохи, похідні Ge^{2+} у розбавлених розчинах розкладаються водою майже повністю, а солі Sn^{2+} займають проміжне положення:

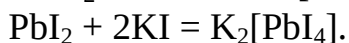
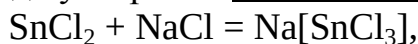


Всі дигалогеніди германію дуже нестійкі, є сильними відновниками та здатні диспропорціонувати:



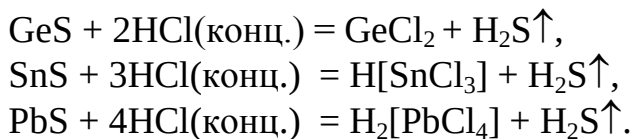
Дигалогеніди олова стійкіші, хоча також є сильними відновниками. $\text{Pb}\Gamma_2$ - стійкі сполуки та відновної активності не мають.

Для дигалогенідів $\text{E}\Gamma_2$ германію, олова та свинцю властиві реакції, що призводять до утворення комплексних аніонів типу $[\text{E}\Gamma_4]^{2-}$ та $[\text{E}\Gamma_3]^-$:

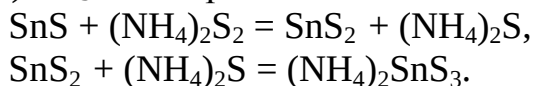


Сульфіди E(II)

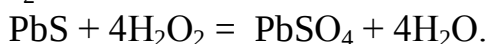
GeS – буро-червоний, SnS – бурий, PbS – чорний. У воді та розбавлених кислотах вони практично нерозчинні. Розчиняються у концентрованих мінеральних неокиснюючих кислотах:



ES нерозчинні у розчинах M_2S , утворення тіосолей не спостерігається. Завдяки відновним властивостям, GeS та SnS, на відміну від PbS, окиснюються полісульфідами амонію до ES_2 , які потім з $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ утворюють розчинні у воді сполуки $(\text{NH}_4)_2\text{ES}_3$ – тіогерманати і тіостанати:

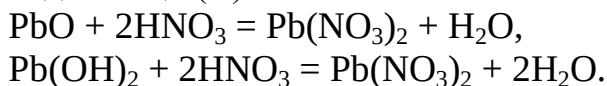


За звичайних умов сульфіді ES стійкі по відношенню до кисню повітря. PbS реагує з H_2O_2 :

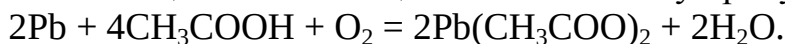


Розчинні та нерозчинні солі Pb(II)

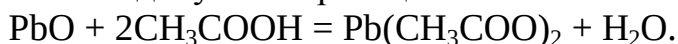
Якщо необхідно мати розчин, що містить іони Pb^{2+} , то зазвичай користуються $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Нітрат свинцю $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добувають звичайними способами, відомими для солей: дією розбавленої азотної кислоти на свинець, оксид або гідроксид свинцю(II):



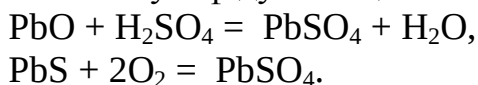
Ацетат свинцю $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (свинцевий цукор) утворюється при взаємодії металевого свинцю з теплою оцтовою кислотою у присутності кисню повітря:



Його можна добути і за реакцією

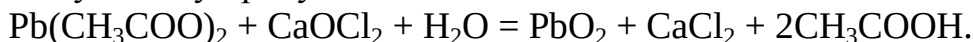


Решта солей свинцю або погано розчинні (галогеніди), або майже нерозчинні (PbSO_4 , PbCrO_4) у воді. PbSO_4 добувають розчиненням PbO у сірчаній кислоті або окисненням сульфідів свинцю киснем повітря при нагріванні:

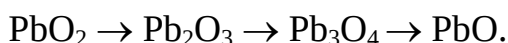


Оксиди E(IV)

Діоксиди германію та олова утворюються при нагріванні простих речовин на повітрі. Діоксид свинцю можна добути лише непрямым шляхом, наприклад гідролізом сполук Pb^{2+} у присутності сильних окисників:

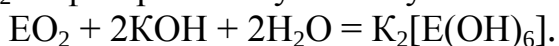


GeO_2 та SnO_2 білого кольору, PbO_2 - чорно-коричневого. GeO_2 та SnO_2 тугоплавкі (1100-2000 °C), а PbO_2 при нагріванні розкладається з утворенням нижчих оксидів:

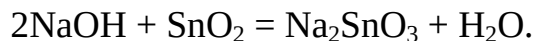
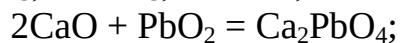


Діоксиди хімічно малоактивні, у воді практично не розчиняються. Помітну розчинність у воді має лише GeO_2 , при цьому утворюється існуюча лише у розчині германієва кислота H_2GeO_3 . Основність оксидів EO_2 зростає при переході від верхніх

членів групи до нижніх. SiO_2 виявляє чисто кислотні властивості, а GeO_2 , SnO_2 та PbO_2 амфотерні. Реагують з лугами:



При сплавленні з лугами або відповідними оксидами утворюються сполуки типу $\text{M}_2^{\text{I}}\text{EO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{EO}_3$, $\text{M}_4^{\text{I}}\text{EO}_4$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{EO}_4$:



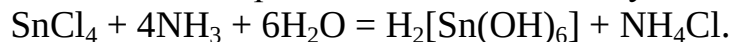
У кислотах розчинні важко. GeO_2 розчиняється у концентрованій соляній кислоті з утворенням тетрахлориду; SnO_2 при тривалому нагріванні з концентрованою H_2SO_4 дає $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$. Отже, оксиди EO_2 амфотерні з переважанням кислотних властивостей. При дії соляної кислоти на PbO_2 утворюється хлорид PbCl_4 , який легко розкладається на PbCl_2 та Cl_2 . Сумарне рівняння процесу:



Гідроксиди E(IV)

Гідроксиди E(IV) можуть бути добуті непрямим шляхом - дією сильних лугів або $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на розчини відповідних солей. При цьому утворюються колоїдні розчини, що перетворюються на драглисті осаді із змінним та невизначеним складом: $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (білого кольору для Ge та Sn, бурого - для Pb). Гідроксиди E(IV) за хімічними властивостями являють собою амфотерні сполуки, а їхні солі у водних розчинах сильно гідролізовані. З підвищенням ступеня окиснення від +2 до +4 посилюються кислотні властивості гідроксидів, у $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кислотні властивості переважають. Гідратовані оксиди германію та олова(IV) легко взаємодіють з розчинами сильних лугів (NaOH , KOH) з утворенням розчинів гідроксогерманатів та гідроксостанатів. PbO_2 розчиняється у лугах значно важче, оскільки гідроксокомплекси $\text{Pb}(\text{IV})$ менш стійкі. У розчинах утворюються комплекси типу $\text{K}_2[\text{E}(\text{OH})_6]$, а при сплавленні гідроксидів з лугами утворюються солі - германати, станати та плюмбати типу Na_2EO_3 .

Властивості гідратів $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сильно залежать від кількості приєднаної води. При стоянні осадів змінюються ступінь гідратації n та структури (розміри) частинок, що утворюються, - осаді «старіють». Особливо це характерно для олов'яних кислот. При взаємодії водних розчинів аміаку з розчинами тетрахлориду олова спочатку утворюється гексагідроксоолов'яна кислота у вигляді гелеподібного осаду:



При стоянні вона більш менш швидко полімеризується аж до випадання густого осаду $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Свіжоосаджений гідроксид Sn^{4+} - α -олов'яна кислота, а постарений і такий, що втратив частину води гідроксид Sn^{4+} - β -олов'яна кислота. β -олов'яна кислота утворюється також при окисненні олова концентрованою азотною кислотою.

Олов'яні кислоти відрізняються за хімічною активністю. α -Олов'яна кислота легко розчиняється у лугах та навіть кислотах. β - Олов'яна кислота взаємодіє лише з лугами, та лише при сплавленні, тобто β -олов'яна кислота - неактивна форма олов'яних кислот. Відмінність у хімічній активності α - і β -олов'яних кислот зумовлено дегідратацією гелю, при цьому зменшується число активних OH -груп і утворюються стійкі зв'язки Sn-O-Sn . Одночасно відбувається збільшення розмірів часток і

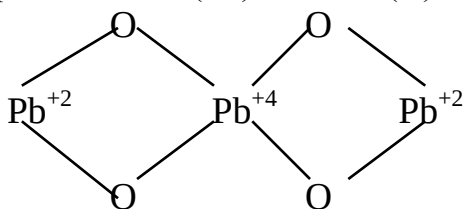
часткова кристалізація SnO_2 . β - Олов'яна кислота з крупнішими частками стійкіша до дії кислот і лугів.

Германати, станати та плумбати - сполуки складу $\text{M}^{\text{I}}_2\text{EO}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{EO}_3$, $\text{M}^{\text{I}}_4\text{EO}_4$, $\text{M}^{\text{II}}_2\text{EO}_4$. Похідні іона EO_3^{2-} - метагерманати, метастанати та метаплумбати, а похідні іона EO_4^{4-} - ортогерманати, ортостанати та ортоплумбати. За складом вони аналогічні відповідним мета- та ортосилікатам. Проте, на відміну від силікатів, структурною одиницею станатів та плумбатів є октаедри EO_6 , а структурною одиницею германатів можуть бути як тетраедри GeO_4 , так і октаедри GeO_6 .

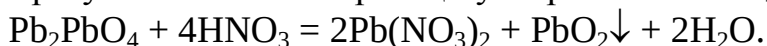
Більшість германатів, станатів та плумбатів важкорозчинні у воді, розчинні лише похідні лужних металів. При цьому вони у розчинах сильно гідролізовані.

Сурик

Сурик Pb_3O_4 - тверду речовину оранжево-червоного кольору - можна розглядати як ортоплумбат(IV) свинцю(II) $\text{Pb}^{+2}_2(\text{Pb}^{+4}\text{O}_4)$.



Це підтверджується тим, що при взаємодії його з розбавленою азотною кислотою в результаті обмінної реакції утворюються похідні Pb(II) та Pb(IV):



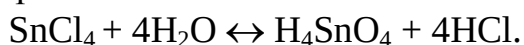
Сурик утворюється при сплавленні PbO та PbO_2 :



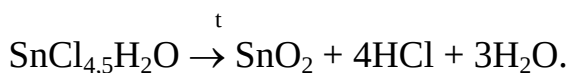
Галогеніди E(IV)

Галогеніди $\text{Ge}\Gamma_4$ та $\text{Sn}\Gamma_4$ добувають безпосередньою взаємодією простих речовин. GeCl_4 утворюється також при дії конц. HCl на GeO_2 при нагріванні. Стійкість молекул тетрагалогенідів падає у ряді $\text{Ge}\Gamma_4 - \text{Sn}\Gamma_4 - \text{Pb}\Gamma_4$ і у ряді $\text{EF}_4 - \text{ECl}_4 - \text{EBr}_4 - \text{EI}_4$. PbI_4 та PbBr_4 невідомі.

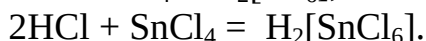
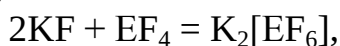
Усі тетрагалогеніди піддаються у розчинах сильному гідролізу, «димлять» на повітрі:



Через гідроліз безводний SnCl_4 не можна добути нагріванням кристалогідрату:



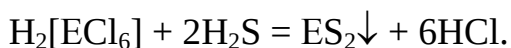
Схильність до комплексоутворення у E(IV) виявляється більшою мірою, ніж у E(II):



Як для Sn(IV), так і для Pb(IV) відомі комплекси типу $[\text{E}\Gamma_6]^{2-}$ для всіх галогенід-іонів, хоча PbI_4 та PbBr_4 не існують. Це зумовлено стабілізацією вищого ступеня окиснення свинцю за рахунок комплексоутворення.

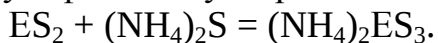
Сульфіди E(IV)

Сульфіди складу ES_2 добувають нагріванням суміші простих речовин або за реакцією

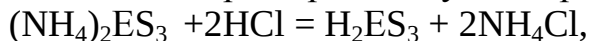


GeS_2 білого кольору, SnS_2 – жовтого, дисульфід свинцю невідомий. SnS_2 у воді та розбавлених кислотах практично не розчиняється.

Дисульфіди виявляють кислотні властивості, взаємодіють з лугами та основними сульфідами з утворенням тіосолей (тіогерманатів та тіостанатів):



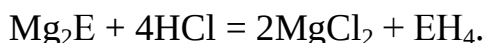
Тіогерманатам та тіостанатам відповідають кислоти H_2GeS_3 та H_2SnS_3 . Ці тіокислоти нестійкі та при спробі добування розкладаються:



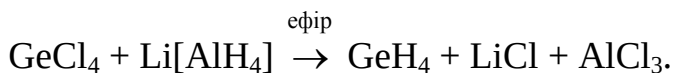
Гідриди елементів підгрупи германію нечисельні і нестійкі. Безпосередньо з воднем германій, олово та свинець не взаємодіють. Непрямим шляхом добути гідриди германію – германи - аж до $Ge_{10}H_{22}$. Для олова відомі SnH_4 (станан) і Sn_2H_6 (ди-станан). Гідрид свинцю PbH_4 (плюмбан) не можна виділити у вигляді індивідуальної речовини.

У ряді силан SiH_4 - герман GeH_4 - станнан SnH_4 - плюмбан PbH_4 стійкість знижується, а отруйність зростає.

Гідриди EH_4 виділяються при дії розбавлених кислот на деякі германіди та станіди:

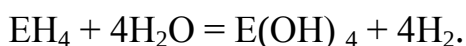


Герман може бути добутий також відновленням галогенідів германію цинком у соляній кислоті або алюмогідридом літію в ефірі:

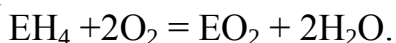


Всі гідриди германію та олова загальної формули E_nH_{2n+2} - безбарвні важкозріжджувані гази, рідини і тверді речовини з переважно ковалентним зв'язком. Через малу різницю відносної електронегативності і переважно ковалентний характер зв'язку в германах поняття ступеня окислення суто формально і не піддається однозначному визначенню.

Загальні властивості германів та стананів подібні до властивостей силанів. При зберіганні вони поступово розкладаються на елементи. Водною швидко гідролізуються:



Енергійно окислюються киснем повітря (займаються):



Лекція 14 **Елементи IIIA групи** **Бор**

Поширення бору. Бор - відносно рідкісний елемент. Його сполуки концентруються в осадових розсолах морів, озер, утворюють відклади. У вільному стані бор не трапляється. Він перебуває в природі винятково у вигляді кисневих сполук. Відомо більше 80 мінералів бору, що містять кисень, до якого він проявляє ще більш високу спорідненість, ніж силіцій ($\Delta G_f^\circ \text{B}_2\text{O}_3 = -1178 \text{ кДж/моль}$). Бор трапляється в основному у вигляді кальцієвих і магнієвих солей поліборних кислот $(\text{B}_2\text{O}_3)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$:

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - колеманіт,

$\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - борокальцит,

$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - боронатрокальцит,

$\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$ - борацит ($2\text{MgO} \cdot 4\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot \text{MgCl}_2$),

MgHBO_3 - ашарит,

$\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - гідроборацит,

$\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - каліборит.

Рідше бор трапляється у вигляді бури та борної кислоти:

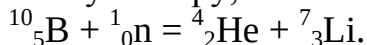
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - бура, тинкал,

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - керніт, разорит,

H_3BO_3 - сассолін, борна кислота.

Борна кислота міститься в парах гарячих джерел вулканічного походження та у виверженнях вулканів. Морська вода містить приблизно 0,2 г бору в 1 м^3 .

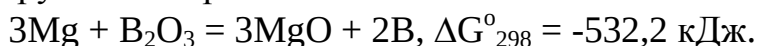
Відносно невисокий вміст бору в земній корі, що не відповідає його малому порядковому номеру, пояснюється легкістю взаємодії його ядер з нейтронами:



Здатність бору поглинати нейтрони зумовлює його застосування в ядерній енергетиці як сповільнювачів ядерних процесів і в біологічному захисті.

Відомі два ізотопи бору: $^{10}_5\text{B}$ (19,57 %) і $^{11}_5\text{B}$ (80,43 %).

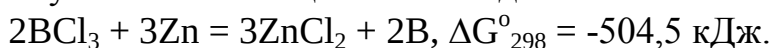
Добування бору. Природні борати обробляють сірчаною кислотою, добуту борну кислоту піддають термічному розкладу, утвореній борний ангідрид відновлюють до бору магнійтермічно:



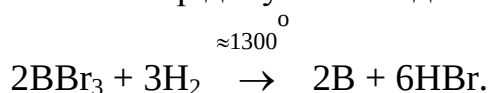
Бор добувають також відновленням натрієм фтороборатів лужних металів:



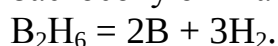
Користуються також і цинком як відновником:



Однак метод металотермії дає продукт, забруднений домішками. Більш чистий бор (99,5 %) виходить при електролізі розплавлених фтороборатів. Найбільш чистий кристалічний бор добувають відновленням галогенідів воднем:



Застосовують також термічне розкладання диборану B_2H_6 або BI_3 (BBr_3):



Фізичні властивості. Бор утворює кілька алотропних модифікацій, що відрізняються будовою кристалів. Одна кристалічна форма бору - α -ромбоєдрична - утворюється піролізом BI_3 або гідридів бору та кристалізацією з сплаву бор - платина. Це найбільш щільна модифікація, її структура складається повністю з ікосаєдрів B_{12} , які

взаємно упаковані подібно щільній кубічній упаковці куль. Зв'язки між ікосаедрами слабші, ніж всередині самих ікосаедрів.

Тетрагональна форма бору може бути добутою відновленням BBr_3 воднем. Її структура складається з шарів ікосаедрів B_{12} з прошарками з окремих атомів бору, які з'єднують шари ікосаедрів.

β -Ромбоедричний бор утворюється при кристалізації розплавленого бору. Він повністю побудований з щільно упакованих ікосаедрів B_{12} із зв'язками В-В між ними, але складнішим чином, ніж у випадку α -ромбоедричного бору.

β -Ромбоедричний бор - найстійкіша кристалічна форма бору.

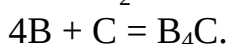
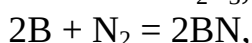
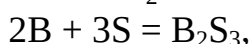
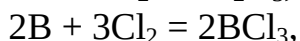
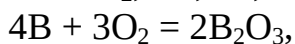
Кристалічні модифікації бору являють собою чорні або темно-сірі непрозорі блискучі речовини. Кристалічна решітка для бору дуже міцна, це проявляється у низькій ентропії (7 кДж/моль), високій температурі плавлення та високій твердості (за твердістю кристалічний бор близький до алмазу). Кристалічний бор крихкий, діамантний, є напівпровідником, ширина забороненої зони становить 1.42 еВ. Його електрична провідність при підвищенні температури від 5 до 100°C зростає у 30 разів, а при нагріванні до 6000°C - приблизно у 100 разів.

Аморфний бор - порошок коричневого кольору, не має запаху. Як і кремній, аморфний бор розчиняється у деяких розплавлених металах, наприклад у розплавленому алюмінії.

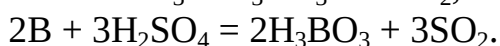
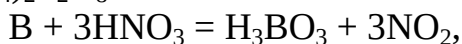
Хімічні властивості бору

Незважаючи на те, що бор знаходиться у III групі періодичної системи, він за своїми властивостями найбільш схожий не на інші елементи цієї групи, а на елемент IV групи - силіцій. У цьому виявляється правило «діагональної схожості» у періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва. Згідно з цим правилом, перший елемент головної підгрупи за своєю хімічною поведінкою має схожість з другим елементом наступної головної підгрупи, а цей другий - з елементом побічної підгрупи тієї ж групи.

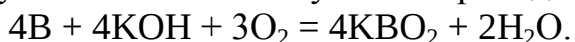
Кристалічний бор хімічно інертніший, ніж аморфний бор. Через міцність кристалічної ґратки бор (подібно до силіцію) за звичайних умов вельми стійкий до процесів окиснення-відновлення, розчинення та утворення комплексів. При кімнатній температурі бор взаємодіє безпосередньо лише із фтором. При підвищенні температури хімічна активність бору зростає, він реагує з більшістю простих речовин, за винятком H_2 , Ge, Te, інертних газів та ртуті.



З воднем безпосередньо не реагує. Розбавлена H_2SO_4 , киплячі соляна та плавикова кислоти на нього не діють. У подрібненому стані повільно окиснюється гарячим концентрованим розчином азотної кислоти та концентрованим розчином H_2SO_4 , царською горілкою, хромовою сумішшю, концентрованими розчинами H_2O_2 та $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$:

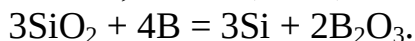


Аналогічно силіцію аморфний бор реагує з лугами у присутності окисників (у відсутності окисників луги на бор не діють):

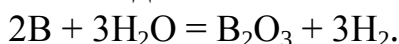


Реагує також з розплавленими Na_2O_2 і з сумішшю $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$. Суміші аморфного бору з KMnO_4 та PbO_2 при розтиранні спалахують, а суміші з HIO_3 вибухають. Кристалічний бор не реагує навіть з киплячими концентрованими лугами.

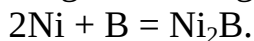
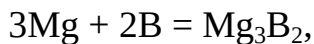
У хімічних реакціях бор частіше виступає як відновник. Його відновна активність сильно зростає при високих температурах та виявляється відносно таких стійких оксидів, як SiO_2 , CO_2 , P_2O_5 , а також оксидів деяких металів:



При пропусканні водяної пари понад сильно розжареним бором водень відновлюється з води:



Бор може виступати також у ролі окисника. При високій температурі бор сполучається з багатьма металами, утворюючи бориди:

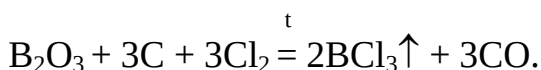
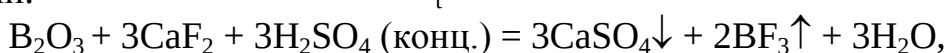


Сполуки бору з металами і неметалами

Бор – перший p-елемент в періодичній системі елементів. З незбудженого стану $2s^2 2p^1$ збудження переводить атом в стан $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ і далі в sp^2 -гібридний стан, в якому орбіталі розташовані під кутом 120° . Цьому стану відповідає структура сполук бору, в яких атом бору тривалентний.

Галогеніди бору

При нагріванні бору з галогенами утворюються галогеніди BГ_3 ; фторид BF_3 утворюється навіть при кімнатній температурі. BF_3 та BCl_3 зручно добувати за реакціями:



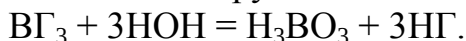
BCl_3 добувають також при нагріванні бору із сухим хлороводнем.

Галогеніди бору – ковалентні сполуки. У них бор знаходиться в стані sp^2 -гібридизації. Молекули BГ_3 мають форму плоского трикутника з атомом бору в центрі і кутами Г-В-Г, рівними 120° .

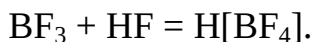
У ряді $\text{BF}_3 - \text{BCl}_3 - \text{BBr}_3 - \text{BI}_3$ довжина зв'язку збільшується, її енергія зменшується, тому стійкість сполук в цьому ряду швидко зменшується, про що свідчить характер зміни ентальпії утворення і енергії Гіббса утворення. У твердому стані галогеніди бору мають молекулярні ґратки.

Галогеніди бору є безбарвними речовинами. За звичайних умов BF_3 – газ, BCl_3 – легко кипляча рідина ($t_{\text{кип}} = +12,5^\circ\text{C}$), BBr_3 – рідина, BI_3 – тверда речовина.

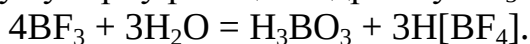
Галогеніди бору мають кислотну природу, це галогенангідриди борної кислоти:



Їхня здатність до гідролізу посилюється у ряді галогенідів від фториду до йодиду. Фтороводнева кислота, що утворюється при гідролізі фториду бору, взаємодіє з надлишком фториду бору:



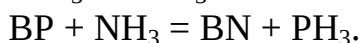
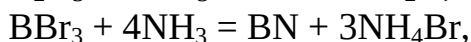
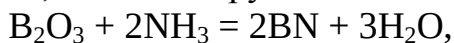
Тому сумарну реакцію гідролізу BF_3 можна представити у вигляді:



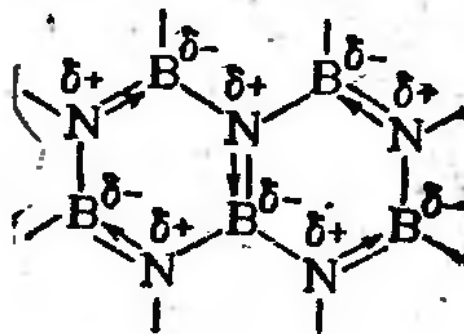
BF_3 є однею з найактивніших кислот Льюїса, він легко сполучається з ефірами, спиртами, амінами, фосфіном, аміаком тощо, утворюючи продукти приєднання, наприклад:



Нітрид бору утворюється в результаті взаємодії при високій температурі бору з азотом, а також бору або його сполук з аміаком:



При взаємодії простих речовин, B_2O_3 з NH_3 , BBr_3 з NH_3 утворюється гексагональна модифікація нітриду бору, його називають «білим графітом». Його кристалохімічна будова аналогічна будові графіту, в якому половина атомів вуглецю заміщена атомами бору, а друга половина – атомами азоту. Це можливо тому, що два томи (В і N) містять стільки ж електронів, що і два атоми вуглецю. Нітрид бору – полімер $(\text{BN})_n$, кристалічна решітка якого складається з шарів, утворених шестичленними кільцями, в яких чергуються поляризовані атоми В і N.



Валентні орбіталі атомів бору і азоту знаходяться у стані sp^2 -гібридизації, чому відповідають кути в кільцях по 120° . Крім того, в площині шарів здійснюється додаткове (π -зв'язування за рахунок порожньої р-орбіталі атома бору і неподіленої електронної пари атома азоту. Окремі шари між собою зв'язані слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Відстань В-N в кільці 0.145 нм, а відстань між шарами дорівнює 0.334 нм, тобто коротша, ніж у графіті – 0.340 нм.

Як і графіт, гексагональний нітрид бору жирний на дотик, відрізняється малою твердістю, легко розділяється на лусочки, має хороші змащувальні властивості, нерозчинний, вогнетривкий (т.пл. (3000°C)), вельми стійкий по відношенню до різних хімічних дій навіть при високих температурах. На відміну від графіту, BN білого кольору, напівпровідник ($E = 4.6\text{--}3.6\text{ eV}$). Водю білий графіт розкладається дуже повільно при нагріванні, утворюючи H_3BO_3 і NH_3 . Розкладання посилюється при дії розбавлених кислот. Білий графіт застосовують як високовогнетривкий конструкційний матеріал у ракетобудуванні, як тверде високотемпературне мастило.

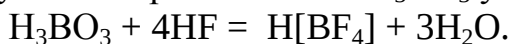
В умовах високого тиску і температури (6-8.5 ГПа, $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$) з гексагональної модифікації нітриду бору утворюється кубічна алмазоподібна модифікація (ельбор, кубоніт, боразон). Боразон утворюється також при азотуванні фосфіду бору. У

ньому атоми азоту і бору знаходяться в sp^3 -гібридному стані. Як і в алмазі, оточення атомів тетраедричне. Кожен з атомів утворює по чотири атомні зв'язки, три з яких ковалентні за рахунок трьох електронів атома бору і трьох одиночних електронів атома азоту і один – донорно-акцепторний за рахунок пари електронів атома азоту (донора) і вакантної орбіталі атома бору (акцептора).

Як і алмаз, боразон – діелектрик, не поступається алмазу за хімічною інертністю, за твердістю лише трохи поступається алмазу (деякі зразки боразону навіть дряпають алмаз), але механічно більш міцний і термічно більш стійкий. Боразон витримує нагрівання на повітрі до 2000° , тоді як алмаз згоряє вже при 900°C . Боразон стійкий до розчинів кислот, лугів і інших реагентів. Використовується як абразив з надвисокою твердістю.

Таким чином, нітрид бору дивно схожий на вуглець: гексагональна модифікація на графіт, а кубічна – на алмаз.

Фтороборна кислота HBF_4 у вільному вигляді не добута, стійка лише у розчині. Добувають її розчиненням H_3BO_3 у концентрованій плавиковій кислоті:

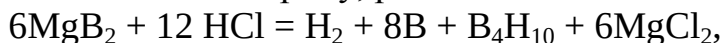


Іон BF_4^- має структуру тетраедра. Будова тетраедра характерна і для інших сполук бору, що мають донорно-акцепторні (σ -зв'язки). У цих сполуках є чотири ковалентні σ -зв'язки, що утворюються із sp^3 -гібридних орбіталей атома бору. По кристалічній структурі і розчинності фтороборати вельми нагадують відповідні перхлорати.

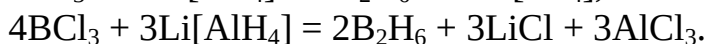
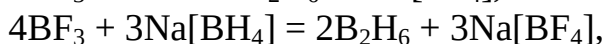
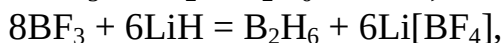
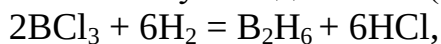
Борофтористоводнева кислота є сильною кислотою. Більшість її солей (фтороборатів) легка розчинні у воді. Відносно мало розчинні $\text{K}[\text{BF}_4]$, $\text{Rb}[\text{BF}_4]$, $\text{Cs}[\text{BF}_4]$. Як і в разі кремнію, аналогічні солі інших галогенів не утворюються.

Тетрафтороборати(III) металів, добре розчинні у воді, застосовуються у гальванотехніці для приготування електролітів.

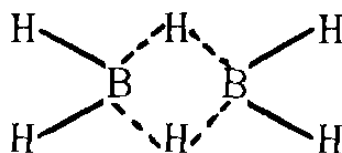
Бороводні. Водневі сполуки бору називають боранами. Їх загальні формули B_nH_{n+4} і B_nH_{n+6} ($n=2-20$). За способом добування і властивостями борани нагадують силани. Оскільки бор безпосередньо з воднем не реагує, борани добувають непрямим шляхом: або з бориду, розкладаючи їх кислотами:



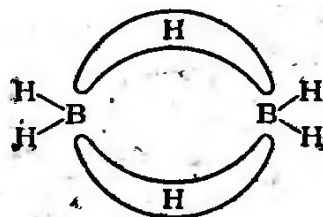
або з галогенідів бору (BF_3 і BCl_3), діючи на них воднем або речовинами, в яких водень міститься у складі аніона (наприклад, гідридами лужних металів):



Простий бороводень BH_3 - боран - в звичайних умовах не існує внаслідок координаційної ненасиченості і димеризується в диборан B_2H_6 . У молекулі B_2H_6 атоми водню по одному з кожної групи BH_3 грають роль місткових атомів:



Борани є незвичайними сполуками, до яких непридатні уявлення класичної валентності. Вони є одним з найбільш важливих класів електронодефіцитних сполук. Так, в молекулі B_2H_6 загальне число валентних електронів дорівнює 12, тобто їх не вистачає для утворення восьми звичайних двохелектронних двохцентрових зв'язків. Тому на місткових атомах водню відбувається перекривання $1s$ -орбіталі атома водню з двома sp^3 -гібридними орбіталями двох різних атомів бору з утворенням місткового двохелектронного трьохцентрового зв'язку $B-H-B$. А в кожного атома бору по два двохцентрових і по одному трьохцентровому зв'язку $H-B-H$. Таким чином, з трьох атомних орбіталей утворюється молекулярна орбіталь, зайнята двома електронами з протилежними спінами. Відстань $B-H$ в місткових зв'язках дорівнює $1.334 \text{ \AA}$, а в кінцевих зв'язках - $1.187 \text{ \AA}$. Двохелектронний трьохцентровий зв'язок енергетично вигідніший за звичайні двохцентрові $B-H$ -зв'язки (на 59 кДж/моль). У молекулі B_2H_6 формуються т.зв. «бананові» зв'язки:



За властивостями борани мають багато спільного з кремневоднями і вуглеводнями.

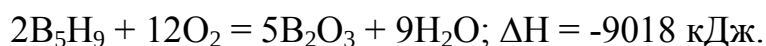
Формула	Назва	$t_{пл}, ^\circ C$	$t_{кип}, ^\circ C$	Відношення до повітря при $25^\circ C$	Реакції з водою
B_2H_6	Диборан	-165.6	-92.5	Самозаймається	Миттєвий гідроліз
B_4H_{10}	Тетраборан	-120	18	У чистому вигляді не займається	Гідроліз за 24 години
B_5H_9	Пентаборан-9	-46.6	48	Самозаймається	Гідролізується лише при нагріванні
B_5H_{11}	Пентаборан-11	-123	63	Самозаймається	Швидкий гідроліз
B_6H_{10}	Гексаборан-10	-62.3	-	Стійкий	Гідролізується

лише при
нагріванні

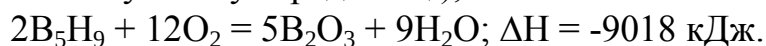
$B_{10}H_{14}$	Декаборан	99.7	213	Дуже стійкий	Повільний гідроліз	гід-
----------------	-----------	------	-----	--------------	--------------------	------

B_2H_6 і B_4H_{10} - гази, B_5H_9 , B_5H_{11} і B_6H_{10} - рідини, $B_{10}H_{14}$ - тверда речовина. Борани безбарвні, мають характерний неприємний запах, дуже токсичні: вдихання їх пари викликає головний біль і блювоту.

За хімічними властивостями борани схожі на силани. Борани - нестійкі і реакційноздатні сполуки. По відношенню до більшості реагентів вони менш стійкі, ніж силани. Відносно менш активний декаборан $B_{10}H_{14}$. Борани швидко окислюються на повітрі, часто із займанням. Їх горіння супроводиться виділенням великої кількості тепла:

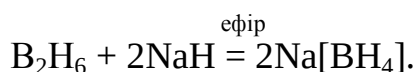


Борани легко піддаються окислювальному сольволізу водою, спиртом (особливо легко в лужному середовищі), найменш стійкий по відношенню до води диборан:

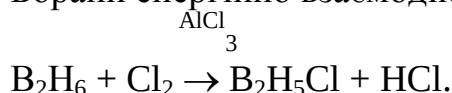


При нагріванні борани розкладаються, найменш стійкий до нагрівання тетраборан. Нагрів вище 250°C , як правило, закінчується повним розкладанням боранів на водень і бор.

Найбільш характерні для боранів реакції, що перебігають із розривом місткових зв'язків. До таких реакцій відносяться наведені вище реакції гідролізу, окислення та ін. У реакціях з солеподібними гідридами також має місце руйнування бананових зв'язків:



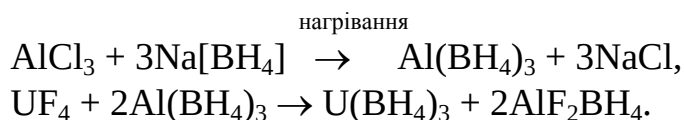
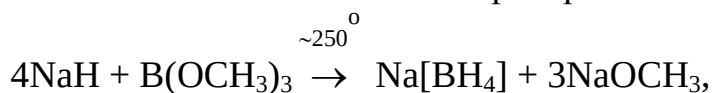
Борани енергійно взаємодіють з галогенами:



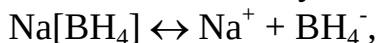
Диборан взаємодіє з багатьма молекулами, що містять неподілену пару електронів. Так, з аміаком утворюється кристалічна сполука білого кольору $B_2H_6 \cdot 2NH_3$.

Виділення величезної кількості тепла при горінні боранів створює можливість їх використання як дуже ефективного ракетного палива.

Борогідриди металів. Сполуки типу $M^I[BH_4]$ називаються боранатами, гідридоборатами, або борогідридами. Борогідриди відомі для лужних, лужноземельних та деяких інших металів. Типовими препаративними реакціями є такі:

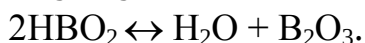
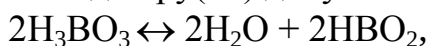


Тетрагідрیدоборати лужних та лужно-земельних металів є переважно іонними сполуками, тобто типовими солями. Іонні гідридоборати у твердому стані цілком стійкі ($t_{\text{розкл.}}$ 250-500 °C). Вони можуть існувати якийсь час у водному розчині, їхня взаємодія з водою відбувається дуже повільно при звичайних температурах:



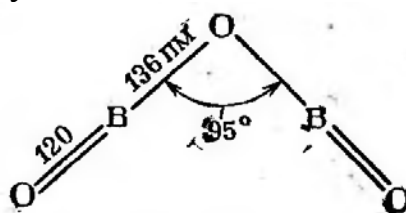
Оксид бору(III)

Оксид бору(III) добувають зневодненням H_3BO_3 :

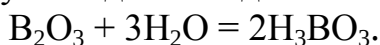


Можна добути B_2O_3 спалюванням бору на повітрі.

Його будова у газоподібному стані:

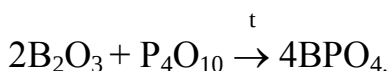


Оксид бору є безбарвною склоподібною масою, крихкий, не проводить електричний струм, дуже вогнестійкий, гігроскопічний. Найважливіша хімічна властивість оксиду бору(III) - його кислотність. Він є ангідридом борної кислоти, реагує з водою з виділенням великої кількості тепла:



З оксидами металів при високих температурах B_2O_3 дає склоподібну масу - боратні стекла. Їм відповідають сполуки типу $3\text{M}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($2\text{M}_3\text{BO}_3$ - ортоборати), $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (2MBO_2 - метаборати), $\text{MO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - тетраборати).

Разом з тим оксид бору виявляє дуже слабкі ознаки амфотерності:

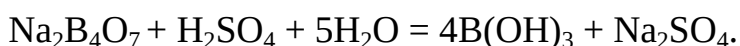


Борний ангідрид не відновлюється вугіллям навіть при білому калінні.

Борні кислоти, їхні солі

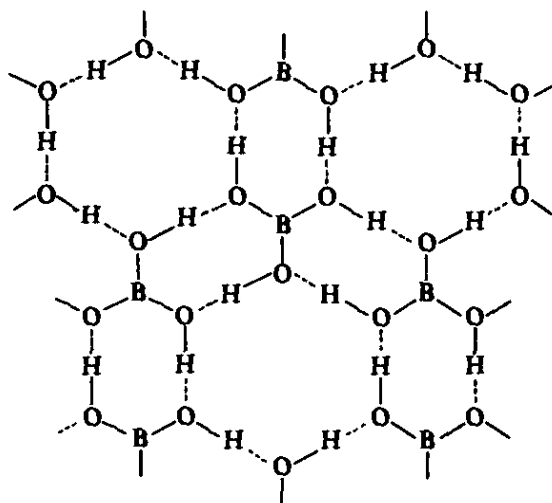
При взаємодії борного ангідриду з водою спочатку утворюються різні метаборні кислоти $(\text{HBO}_2)_n$. Подальше оводнення призводить до утворення ортоборної кислоти $\text{B}(\text{OH})_3$. У розбавленому водному розчині існує лише одна кислота - ортоборна H_3BO_3 , всі інші борні кислоти перетворюються на неї, приєднуючи H_2O .

Ортоборна кислота утворюється також з боратів при обробці їхніх водних розчинів сильними кислотами:

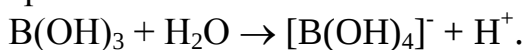


Крім того, борна кислота утворюється при гідролізі галогенідів бору, боранів та інших сполук бору.

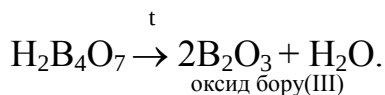
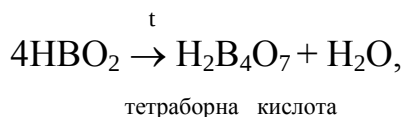
Ортоборна кислота – полімерна речовина, кристали якої складаються з паралельних шарів. Будова одного шару така:



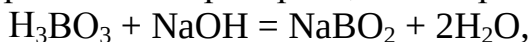
Ортоборна кислота - білі, без запаху перламутрові луски, жирні на дотик, легко розшаровуються. Борна кислота помірно розчинна у воді. Борна кислота - дуже слабка кислота, вона слабкіша за вугільну та сірководневу кислоти. Незважаючи на наявність трьох гідроксогруп, у водних розчинах вона виявляє себе як одноосновна кислота. Вона не протолізується звичайним способом, є не донором протону, а акцептором іона OH^- :



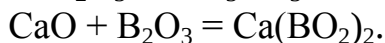
При нагріванні борна кислота втрачає воду:



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

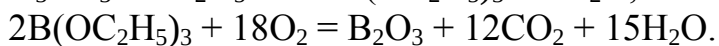
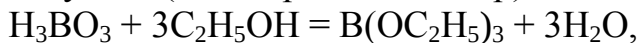


Солі борних кислот можуть бути добуті також нагріванням оксидів або гідроксидів з B_2O_3 або H_3BO_3 :



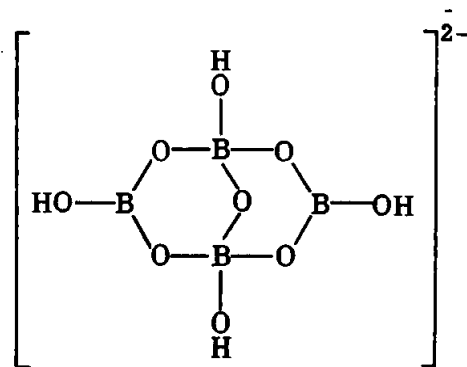
Борна кислота виявляє дуже слабкі амфотерні властивості. Зокрема, відомий нестійкий гідросульфат бору $\text{B(HSO}_4)_3$.

Із спиртами борна кислота утворює леткі ефіри B(OR)_3 , пари яких горять зеленим полум'ям (якісна реакція на бор):



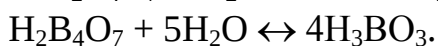
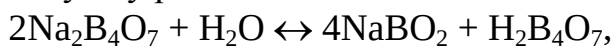
Найважливішим для практики боратом є бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Буру добувають сплавленням борної кислоти із содою або гідроксидом натрію.

Кристали бури складаються з аніонів $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, що входять до складу $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

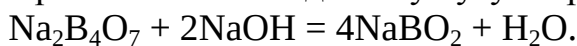


Бура – крупні безбарвні прозорі моноклінні кристали, що вивітрюються у сухій атмосфері. Помірно розчиняється у холодній, дуже добре – у гарячій воді.

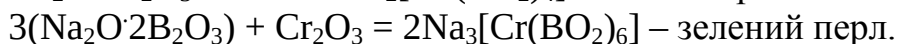
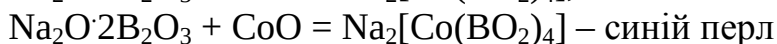
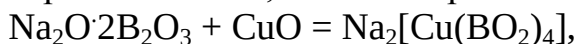
Водні розчини бури, як і інших розчинних боратів, внаслідок гідролізу мають сильнолужну реакцію:



При збільшенні надлишку лугу тетраборати переходять у метаборати:

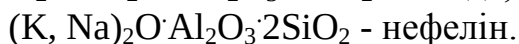
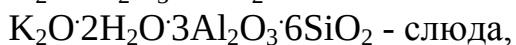
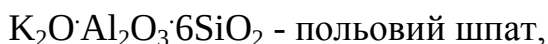


У розплаві бури добре розчиняються оксиди металів з утворенням подвійних метаборатів – стекол, часто забарвлених у характерні кольори (перли бури):



Алюміній

Поширення алюмінію. Алюміній - один з найпоширеніших на Землі елементів. Він посідає третє місце після кисню та силіцію за масою та четверте місце після О, Н і Si за числом атомів. З металів алюміній найпоширеніший. О.Є. Ферсман нарахував 250 руд алюмінію. Алюміній перебуває завжди у зв'язаному стані. Розмаїтість форм його сполук зумовлено великою хімічною активністю та здатністю утворювати змішані кристалічні решітки, в яких іони алюмінію частково заміщають іони силіцію. Основна маса природного алюмінію входить до складу алюмосилікатів - речовин, головними компонентами яких є оксиди силіцію та алюмінію. Найважливішими з алюмосилікатів є



При руйнуванні алюмосилікатів під впливом атмосферних агентів утворюються глини, основу яких становить



Широко розповсюджений у природі боксит – гідратований оксид алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 2$). (При $x = 1$ - діаспор, при $x = 3$ - гідраргіліт.) Боксит - осадова порода, його назва походить від французького Ваух (це містечко у Франції, на околицях

цях якого був знайдений боксит). Поряд з гідратованою формою безводний оксид алюмінію Al_2O_3 - глинозем - також зустрічається в природі у вигляді мінералу корунду та його дорогоцінних різновидів:

рубін - Al_2O_3 з домішкою 0,3 % Cr_2O_3 , червоних кольорів,
сапфір - Al_2O_3 з домішками Fe_2O_3 і TiO_2 , синій, блакитний,
лейкосапфір - безбарвний,
топаз - жовтий,
смарагд - зелений.

До найважливіших алюмінієвих руд належать також

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - алуніт, галуновий камінь,

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ - кріоліт,

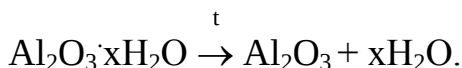
MgAl_2O_4 - шпінель,

BeAl_2O_4 - хризоберил,

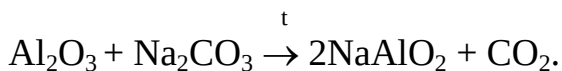
цеоліти із загальною формулою $\text{M}_x\text{M}_y\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $\text{M}_x = \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{K}$; $\text{M}_y = \text{Al}, \text{Si}$.

Виробництво алюмінію. Для виробництва алюмінію використовують боксит і нефелін.

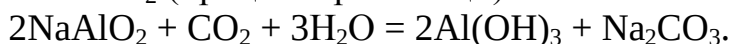
Безпосередньо використати боксит для виробництва алюмінію не можна через велику кількість домішок (SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO та ін.). Для виділення чистого Al_2O_3 боксит спочатку обпалюють:



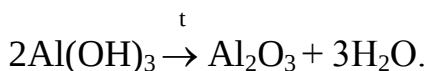
Потім його сплавляють із содою:



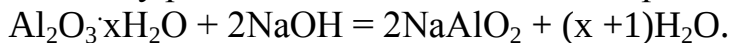
Добутий сплав алюмінату натрію розчиняють у воді, при цьому домішки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та ін. випадають в осад, який відокремлюють. Потім у розчин алюмінату натрію пропускають CO_2 (процес карбонізації):



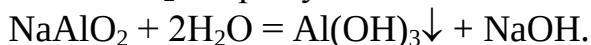
Чистий Al_2O_3 прожарюють:



Інший широко застосовуваний метод виробництва чистого Al_2O_3 полягає в обробці бокситу розчином NaOH в автоклаві при $\approx 220^\circ\text{C}$:

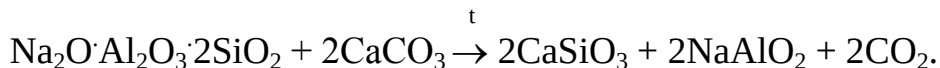


Розчин NaAlO_2 витримують в охолодженому стані протягом 2-3 діб для гідролізу:



Осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ прожарюють.

Для виділення Al_2O_3 з нефеліну мінерал у суміші із CaCO_3 прожарюють в обертовій печі при $\approx 1200^\circ\text{C}$:

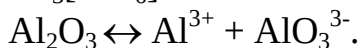
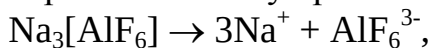


Алюмінат, що утворився, вищолочують водою, а нерозчинний CaSiO_3 застосовують для виробництва цементу. З NaAlO_2 добувають Al_2O_3 таким самим способом,

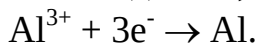
як і при переробці бокситу (при цьому використовують CO_2 , що виділяється при утворенні алюмінату).

Алюміній добувають електролізом розчину Al_2O_3 у розплавленому кріоліті $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, причому вміст кріоліту становить 92-94 %. Т. пл. чистого Al_2O_3 2072°C , а використання кріоліту дозволяє проводити електроліз при порівняно низькій температурі - менш 1000°C .

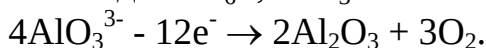
У розплавленому кріоліті відбуваються процеси:



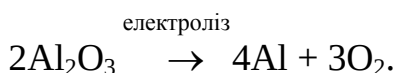
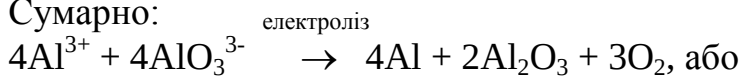
На катоді: Na^+ , Al^{3+}



На аноді: AlF_6^{3-} , AlO_3^{3-} .



Сумарно:

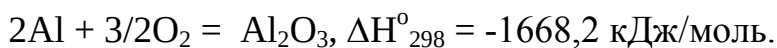


Необхідний для виробництва алюмінію кріоліт у природі трапляється дуже рідко, звичайно його добувають взаємодією $\text{Al}(\text{OH})_3$, HF і Na_2CO_3 .

Фізичні властивості. Алюміній - сріблясто-білий метал, кристалізується у графентрованій кубічній решітці. Алюміній дуже легкий, його густина майже втричі менша від густини заліза. Алюміній у чистому вигляді - м'який метал, витримує навантаження не вище 6 кг/см^2 . Виключно пластичний, легко витягується у дріт, прокатується у фольгу, штампується. Має високу теплопровідність та електропровідність. Теплопровідність алюмінію вдвічі більше теплопровідності заліза та дорівнює половині теплопровідності міді. За електропровідністю ($4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) алюміній посідає четверте місце після міді, срібла та золота. Його електропровідність становить біля 62 % від електропровідності міді. Металічний алюміній слабо парамагнітний.

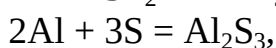
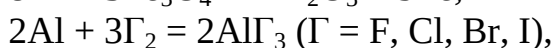
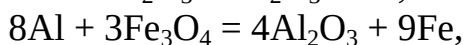
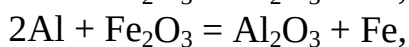
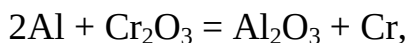
Хімічні властивості алюмінію

Алюміній хімічно активний. На повітрі вкривається найтоншою плівкою Al_2O_3 , що відрізняється великою міцністю та надійно захищає метал від подальшого окиснення. У зв'язку з цим поверхня його зазвичай має не блискучий, а матовий вигляд. При високій температурі тонкі листи алюмінію або алюмінієвий порошок здатні горіти:

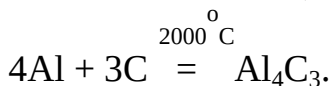
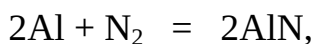


Алюмінієвий пил утворює з повітрям вибухову суміш.

Металевий алюміній має яскраво виражені відновні властивості:



800°C

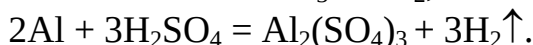
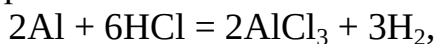


З воднем безпосередньо не взаємодіє.

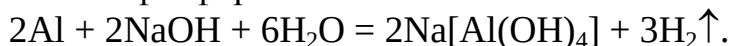
У ряді напруг алюміній розташований між магнієм та цинком. Але через наявність дуже міцної та щільної плівки оксиду алюміній дуже стійкий до корозії. Алюміній, позбавлений захисної плівки, взаємодіє з водою, витісняючи з неї водень:



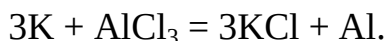
Концентрованим розчином азотної кислоти та концентрованої H_2SO_4 на холоду алюміній пасивується, розчиняється у розбавлених розчинах мінеральних кислот з утворенням солей:



В оцтовій та фосфорній кислотах алюміній майже нерозчинний. Реагує з лугами:

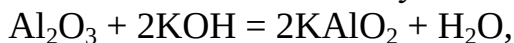


У безводному стані алюміній може бути витиснений із солей активнішим металом:



Достатньо легко алюміній взаємодіє з металами, утворюючи сплави, у тому числі металеві сполуки (NiAl , Ni_3Al , Fe_3Al , CoAl , TiAl тощо).

Оксид алюмінію Al_2O_3 відомий у вигляді кількох кристалічних модифікацій: α , β і γ . Найбільш стійкою є α - Al_2O_3 . У ньому іони кисню утворюють щільну гексагональну упаковку, а іони алюмінію розподіляються симетрично в октаедричних порожнечках, займаючи 2/3 порожнечі, $d_{\text{Al-O}}$ дорівнює 186 і 197 нм. Ця модифікація зустрічається в земній корі у вигляді корунду. α - Al_2O_3 - дуже тверда сполука, поступається за твердістю лише алмазу, карборунду SiC і боразону BN (його твердість 9 за 10-бальною шкалою). α - Al_2O_3 найбільш тугоплавка модифікація оксиду алюмінію. Це дуже міцна сполука: він плавиться (т.пл. 2072°C) і кипить (т.кип. 3500°C) без розкладу. Сильно прожарений корунд практично не взаємодіє з водою, стійкий до дії кислот і водних розчинів лугів. Його удається перевести в розчинний стан лише за допомогою сплавлення з лугами або піросульфатами:



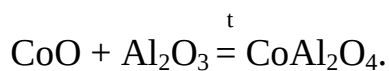
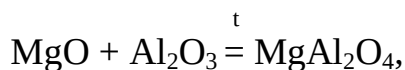
γ - Al_2O_3 ($\Delta H_{298}^\circ = -1635.6$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^\circ = -1547.2$ кДж/моль) має структуру шпінели з дефіцитом катіона. γ - Al_2O_3 активніший і гігроскопічніший, ніж α - Al_2O_3 . γ - Al_2O_3 легко поглинає воду і розчиняється у кислотах.

β -форма Al_2O_3 малостійка.

При кімнатній температурі оксид алюмінію практично не проводить електричного струму і є діелектриком. При температурах вище 1000°C починає помітно проводити струм і проявляє напівпровідникові властивості.

Al_2O_3 належить до амфотерних оксидів і дає два ряди сполук: 1) солі, в яких $\text{Al}(\text{III})$ грає роль катіона, наприклад $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 2) алюмінати, де $\text{Al}(\text{III})$ виконує роль аніоноутворювача, наприклад KAlO_2 .

Як α , так і γ - Al_2O_3 у твердому стані реагують з рядом оксидів двовалентних металів з утворенням шпінелей, наприклад:



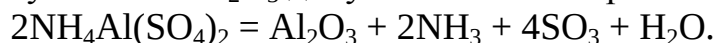
Шпінелі - сполуки типу $\text{A}^{\text{II}}\text{X}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, наприклад ZnAl_2O_4 , FeCr_2O_4 , Co_3O_4 , тобто $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, або типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{II}}_2\text{O}_4$, наприклад TiCo_2O_4 , TiZn_2O_4 , SnCo_2O_4 .

Оксид алюмінію не відновлюється воднем.

Al_2O_3 можна добути, спалюючи метал або прожарюючи гідроксид алюмінію:



При температурі 150°C з $\text{Al}(\text{OH})_3$ спочатку утворюється AlOOH , потім при 300°C - γ -оксид і, нарешті, при прожаренні γ -оксиду до 1000°C - кристали α -оксиду. При термічному розкладанні $\text{Al}(\text{OH})_3$ виходить чистіший Al_2O_3 , ніж при спалюванні металу. Чистий Al_2O_3 добувають також термічним розкладанням галуноу:



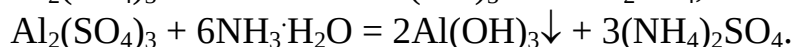
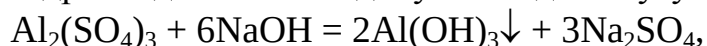
Можна добувати штучні рубіни і сапфіри сплавленням Al_2O_3 з невеликими кількостями інших оксидів. Такі камені служать ювелірними прикрасами, а в промисловості їх використовують при виготовленні підшипників («каменів») для годинникових та інших точних механізмів, фільтр волоочильних станів. Кристали рубінів застосовують як лазери (квантові генератори).

Корунд та його дрібнозернистий різновид з великою кількістю домішок - наждак - застосовуються як абразивні матеріали.

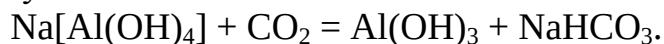
Основна сфера застосування Al_2O_3 - виробництво металевого алюмінію. Al_2O_3 також використовують як один з кращих хімічно інертних вогнеупорів, каталізатор і носій каталізаторів, адсорбент у хроматографічному аналізі, діелектрик. Оксид алюмінію в кількості 45 % (мас.) міститься у вогнетривкій цеглині (шамоті).

Гідроксид алюмінію

Гідроксид алюмінію добувають дією лугу або NH_3 на розчини солей алюмінію:



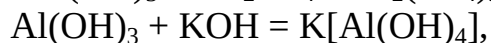
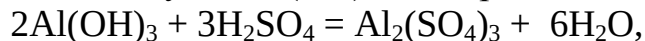
Кристалічний $\text{Al}(\text{OH})_3$ добувають при пропусканні CO_2 у лужний розчин алюмінату:



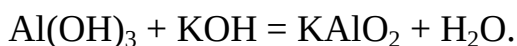
Точніша формула гідроксиду алюмінію - $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гідроксид алюмінію являє собою білий об'ємистий драглистий осад, практично нерозчинний у воді.

Гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$ є типовою амфотерною сполукою, тобто виявляє як основні, так і кислотні властивості. Як і у будь-якого амфоліта, і кислотні, і основні властивості гідроксиду алюмінію виражені слабо.

Свіжодобутий $\text{Al}(\text{OH})_3$ легко розчиняється у кислотах та сильних лугах.

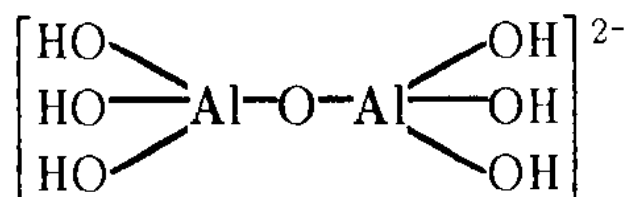


Метаформа від H_3AlO_3 - HAlO_2 . Сплавлення $\text{Al}(\text{OH})_3$ з лугами перебігає за рівнянням:

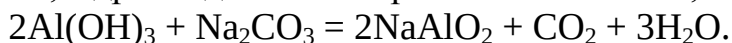


На відміну від багатьох гідроксидів d-елементів, $\text{Al}(\text{OH})_3$ не розчиняється у слабких основах, наприклад у розчині NH_3 , оскільки є значно слабкішою основою, ніж NH_3 .

Алюмінати – солі, що містять алюміній у складі аніона. При взаємодії гідроксиду алюмінію з водними розчинами лугів або при розчиненні металевого алюмінію в розчинах лугів утворюються гідроксоалюмінати. Деякі алюмінати зберігають склад гідроксосполук при кристалізації з лужних розчинів, наприклад, $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$, а інші піддаються частковій дегідратації, утворюючи, наприклад $\text{K}_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]$:



Алюмінати – похідні слабкіших основ – через практично повний гідроліз у розчині можуть бути добуті лише сухим шляхом – сплавленням Al_2O_3 або $\text{Al}(\text{OH})_3$ з оксидами, гідроксидами або карбонатами металів, наприклад:



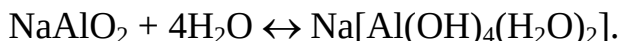
метаалюмінат

натрію

При цьому можливе утворення не лише метаалюмінатів (NaAlO_2 , $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ і тому подібних), але й різних поліалюмінатів, наприклад: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Таким чином, алюмінатами, добутими в розчині, є комплексні сполуки. Так, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ має острівну структуру.

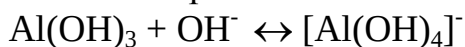
Метаалюмінати, або алюмошпінелі, мають кубічні ґратки. Атоми кисню утворюють щільноупаковану структуру з тетра- і октаедричними порожнечами. У нормальних шпінелях типу MgAl_2O_4 в порожнечах тетраедрів знаходяться атоми магнію, а в октаедричних – атоми алюмінію.

Алюмінати, синтезовані методом сплавлення, під дією води перетворюються на гідроксоалюмінати:



Таким чином, між алюмінатами, добутими у водних розчинах, і продуктами твердофазного синтезу є тісний генетичний зв'язок.

Алюмінати лужних металів у воді добре розчинні. Важливою властивістю алюмінатів у водних розчинах є їх легка гідролізованість. Вони стійкі лише у сильнолужному середовищі. Пониження концентрації іонів OH^- в розчині призводить до зрушення вліво рівноваги

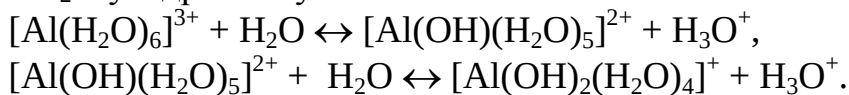


і випаданню осаду гідроксиду алюмінію. Гідроліз алюмінатів відбувається при розбавленні їх розчинів, кип'ятінні, при додаванні реагентів, що знижують рН середовища, наприклад солей амонію, CO_2 і інших кислотних реагентів.

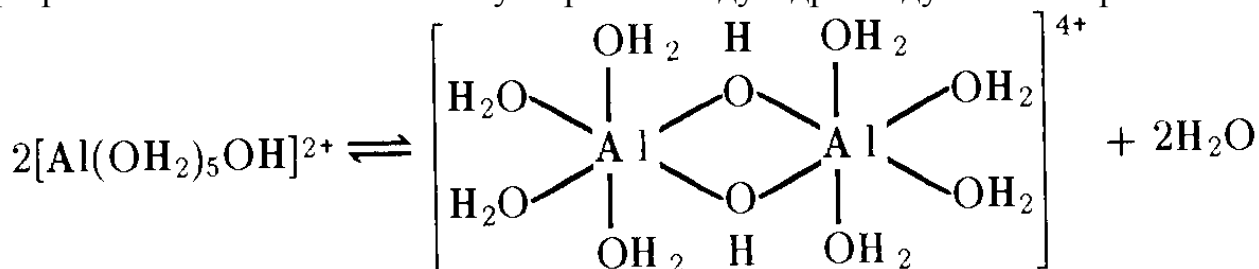
Гідроліз солей алюмінію

Похідні більшості сильних кислот: AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ - добре розчинні у воді. У розчинах вони сильно гідролізовані, перетворюються на основні солі або піддаються повному гідролізу. Внаслідок гідролізу водні розчини солей є кислими.

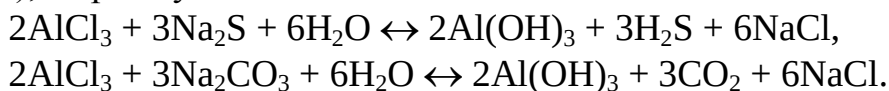
На початкових стадіях гідролізу відбувається відщеплення іонів водню від молекул H_2O у гідратному комплексі:



Потім утворюються різні поліядерні комплекси, що залишаються у розчині, тому при розчиненні солей алюмінію утворення осаду гідроксиду не спостерігається.



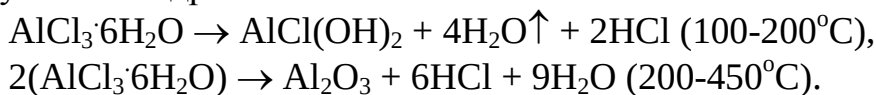
Солі алюмінію, утворені дуже слабкими кислотами (сульфід, карбонат, ціанід тощо), гідролізуються повністю:



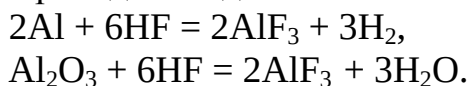
Комплексні сполуки $\text{Al}(\text{III})$ мають високу стійкість завдяки сильній поляризуючій дії тризарядного катіону Al^{3+} , що має малий розмір. Крім того, в іона Al^{3+} вакантні 3s, 3p і навіть 3d-орбіталі. Схильність до комплексоутворення в алюмінію більша, ніж у магнію, але менша, ніж у бору. Характерні к.ч. $\text{Al}(\text{III})$ дорівнюють 6 (sp^3d^2 -гібридизація з октаедричним розташуванням зв'язків: Na_3AlF_6 , $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$) і 4 (sp^3 -гібридизація з тетраедричною будовою структурних одиниць: AlCl_4^- , AlBr_4^- , AlI_4^-).

Алюміній утворює подвійні солі. Наприклад, сульфат алюмінію з сульфатами лужних металів та амонію утворює подвійні солі – галун (рос. – квасцы) $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, де $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$. Галун добре розчинний у воді, негігроскопічний.

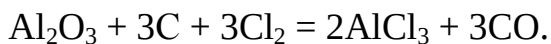
Добування і будова безводних галогенідів алюмінію. Безводні AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 не можна добути видаленням води з кристалогідратів, оскільки при нагріванні відбувається гідроліз:



Фторид алюмінію добувають синтезом з елементів або розчиненням гідроксиду алюмінію у плавиковій кислоті. Його можна добути також при пропусканні безводного фтороводню над алюмінієм або оксидом алюмінію при підвищеній температурі:

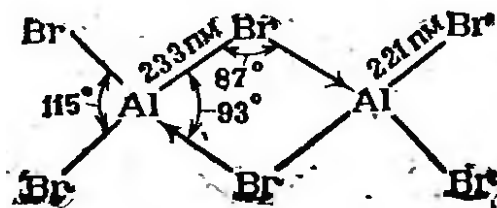


Хлорид алюмінію добувають пропусканням сухого хлору або хлороводню над нагрітим алюмінієм або при сильному нагріванні суміші оксиду алюмінію і вугілля з хлором:



Бромід та йодид алюмінію синтезують з елементів при нагріванні.

Сполуки алюмінію з галогенами $\text{Al}\Gamma_3$ істотно відрізняються один від одного за будовою та властивостями. Фторид алюмінію має координаційну ґратку типу ReO_3 , безбарвний, тугоплавкий, мало розчиняється у воді, хімічно неактивний. Хлорид має шарувату ґратку, а кристали AlBr_3 і AlI_3 складаються з димерних молекул $\text{Al}_2\Gamma_6$. У пароподібному стані хлорид алюмінію також димерний.

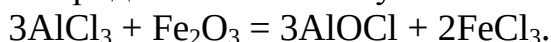


У димерних галогенідах алюмінію його к.ч. 4. З чотирьох ковалентних зв'язків три утворені за обмінним механізмом, а один – за донорно-акцепторним. Як акцептор електронної пари виступає алюміній, а як донор – атом галогену. Молекули $\text{Al}_2\Gamma_6$ мають конфігурацію здвоєних тетраедрів із загальним ребром.

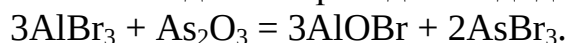
Сполуки алюмінію з хлором, бромом та йодом безбарвні, легкоплавкі, леткі, добре розчиняються не лише у воді, але і в багатьох органічних розчинниках (зокрема, в бензолі), в розплавленому стані неелектропровідні. «Димлять» на повітрі унаслідок випару, поглинання парою вологи і утворення твердих кристалогідратів.

На відміну від типових солей галогеніди алюмінію (окрім AlF_3) – вельми реакційноздатні речовини. У водному розчині всі вони сильно гідролізовані, причому взаємодія з водою супроводиться значним виділенням теплоти.

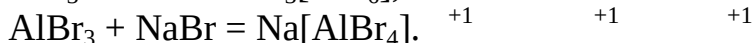
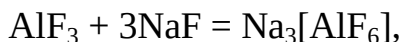
Хлорид алюмінію виступає як сильний хлоруючий агент у взаємодіях типу



Аналогічно поведуться бромід та йодид алюмінію, але з оксидами меншої міцності:



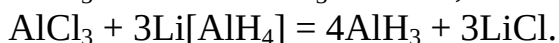
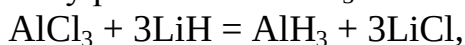
Важлива властивість галогенідів алюмінію – здібність до утворення комплексів, наприклад:



Відомі галогеноалюмінати типу $\text{M}_3\text{Al}\Gamma_6$, $\text{M}_2\text{Al}\Gamma_5$, $\text{MAl}\Gamma_4$.

Схильність до реакцій приєднання зумовила вживання AlCl_3 як каталізатора: при переробці нафти, при органічних синтезах (у реакції Фріделя – Крафтса).

Гідрид алюмінію AlH_3 добувають непрямим шляхом, діючи LiH або $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ в ефірному розчині на AlCl_3 :

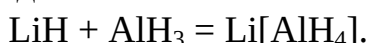


Утворюється також при розкладанні триметилалюмінію при дії електричних розрядів.

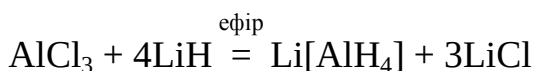
AlH_3 - електронодефіцитна сполука. Цим обумовлена велика схильність AlH_3 до полімеризації. Він є полімерною сполукою $(\text{AlH}_3)_n$, структура якого - тримірна сітка з містиковими зв'язками $\text{Al}\dots\text{H}\dots\text{Al}$, аналогічними зв'язкам у бороводнях. Цей полімер складається з груп тетраедрів $[\text{AlH}_4]$, зв'язаних загальними ребрами, $d_{\text{Al-H}} = 172$ пм.

Гідрид алюмінію - білий порошок. Водю він гідролізується з виділенням водню, є сильним відновником. На повітрі займається, при 105°C розкладається на Al і H_2 . Оскільки в гідриді алюмінію є вільна $3p$ -орбіталь, він схильний до реакцій приєднання, виступаючи як акцептор електронної пари. Подібно до диборану, він дає продукти приєднання з донорними молекулами, наприклад: $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

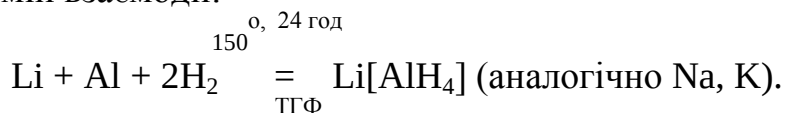
При взаємодії AlH_3 з основними гідридами в ефірному розчині утворюються гідридоалюмінати:



Тетрагідридоалюмінат (алюмогідрид) літію виходить також при реакції AlCl_3 з надлишком LiH :



і при прямій взаємодії:



Гідридоалюмінати – білі тверді речовини. За властивостями аналогічні боранатам, але менш стійкі. Водю бурхливо розкладаються, є сильними відновниками:



Застосовуються (особливо $\text{Li}[\text{AlH}_4]$) в органічному синтезі як сильні відновники і потужні осушувачі малополярних розчинників.

Підгрупа галію

Поширення в природі. Галій, індій та талій - рідкісні та розсіяні елементи. Вони трапляються лише у слідових кількостях, їхній вміст у рудах не перевищує десятих часток відсотка. Самостійних мінералів практично не утворюють, практично існує один мінерал галію - галліт CuGaS_2 , що дуже рідко трапляється. Дуже рідко трапляються також індієві руди: рекізит CuInS_2 , індит FeInS_2 . Талій утворює кілька мінералів:

TlAsS_2 - лорандит,

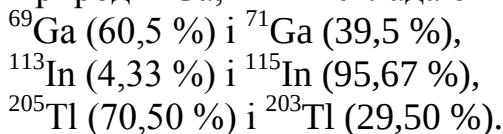
$(\text{Tl}, \text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$ - крукезит.

Через близькість значень іонних радіусів Al^{3+} і Ga^{3+} галій частково заміщує алюміній у бокситах. Оскільки параметри решіток Ga і Zn майже однакові, галій здатний входити у вигляді домішки в сфалерит. Тому галій присутній у бокситах, сфалериті, поліметалевих рудах.

Через горизонтальну аналогію з кадмієм і оловом індій міститься у цинкових, кадмієвих та олов'яних рудах.

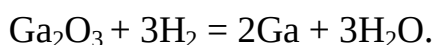
Талій внаслідок близькості іонних радіусів Tl^+ і K^+ трапляється в калієвмісних слюдах та польових шпатах. Міститься також у піриті.

Природні Ga, In і Tl складаються з ізотопів:

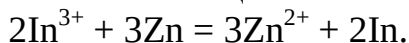


Добування галію, індію та талію. Вихідною сировиною для добування галію, індію та талію служать відходи переробки бокситу на глинозем і поліметалеві руди. Так, галій осаджують у вигляді $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Потім виділяють галій електролізом розчинів у співвідношенні $\text{Ga}(\text{OH})_3 : \text{NaOH} 1:6$, галій виділяється на ртутному катоді. Він також виходить при електролізі GaCl_3 .

Металевий галій добувають також відновленням оксиду Ga_2O_3 воднем при 700°C :



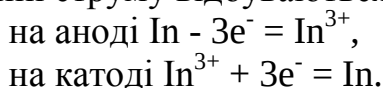
Витяг індію зводиться до збагачення їм вихідного продукту та дії на концентрат сірчаної кислоти. Чорновий індій може бути виділений з розчинів реакцією заміщення металевим цинком або алюмінієм:



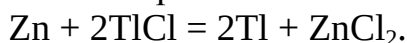
Крім того, для виділення індію з сірчаноокислих розчинів застосовують метод екстракції алкілфосфорними кислотами.

Металевий індій добувають також відновленням оксиду In_2O_3 або хлориду InCl_3 воднем або магнієм.

Чистий металевий індій добувають при електролізі водних розчинів солей індію (хлорид, сульфат) або його гідроксиду, а також при електролізі розплаву InCl_3 . При електролізі розплаву спочатку InCl_3 піддають електролізу із ртутним катодом, на якому виділяється металевий індій і утворює із ртуттю амальгаму. Потім амальгаму індію (30-40 мас. % In) поміщають в інший електролізер як анод. Катодом служить чистий рідкий індій, а електролітом - розплав чистого хлориду індію. При проходженні струму відбуваються реакції:



Витяг талію з пилу, що виходить при окисному випалі поліметалевих руд, засновано на розчинності оксиду талію в гарячій воді. Добутий гідроксид переводять у сульфат талію, що піддають електролізу. Існують способи, по яких спочатку добувають погано розчинний TlCl , що відновлюють до металу цинком:



Можливо також відновлення оксиду або сульфиду талію вугіллям або воднем.

Фізичні властивості. У вільному стані елементи галій, індій, талій - сріблясто-білі метали. На відміну від інших блискучих металів, індій найбільш рівномірно відбиває світлові хвилі.

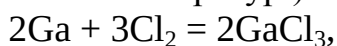
Індій та талій кристалізуються у щільно упакованій кубічній або близькій до неї решітці. Кристалохімічна будова галію незвичайна для металів. У кристалі у кожного атома три сусіда по шару: один на відстані 0.244 нм, а два інших - на відстані 0.271 нм. Відстань між шарами становить 0.274 нм. Отже, кристал галію нібито складається з молекул Ga_2 , які утворюють шари, зв'язані слабкими силами Ван-дер-

Ваальса. Молекули Ga₂ зберігаються і у рідкому стані, тоді як у парах галій майже завжди одноатомний. Унікальна серед металів кристалічна решітка галію зумовлює його незвичайні властивості. Зокрема він має меншу густину кристалів порівняно з рідиною, мінімальну температуру плавлення у підгрупі III A та дуже великий температурний інтервал існування рідкої фази.

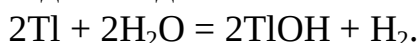
Галій, індій і талій - м'які метали. Талій багато в чому схожий на свинець, але м'якший та має меншу міцність при розтяганні, ніж свинець. Індій також м'якший від свинцю, а галій за твердістю близький до свинцю. Індій та талій ріжуться ножом. Галій, індій та талій пластичні.

Хімічні властивості елементів підгрупи галію

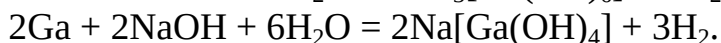
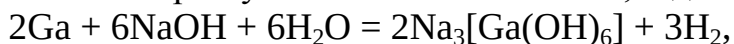
Галій, індій, талій - порівняно реакційноздатні метали. У хімічному відношенні галій і індій мають значну схожість з алюмінієм. Подібно до алюмінію, галій та індій при зберіганні в сухому повітрі при звичайній температурі покриваються тонкою (порядку 10 нм) суцільною плівкою оксиду E₂O₃ і тому практично не змінюються. Талій же повільно окислюється. Проте оксидні плівки на галії та індії не настільки міцні порівняно з алюмінієм і в набагато меншій мірі пасивують поверхню металів. При розжарюванні всі три елементи енергійно з'єднуються з киснем, сіркою, галогенами (із фтором, хлором і бромом вони взаємодіють вже при звичайній температурі) наприклад:



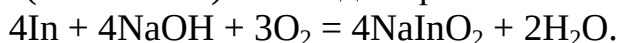
З киснем Ga переважно утворює Ga₂O₃, а Tl - суміш Tl₂O₃ з Tl₂O. Реакції з халькогенами і елементами VA групи потребують сильного нагрівання. З азотом галій і індій утворюють нітрид MN, з сіркою – сульфід M₂S₃, з галогенами – галогеніди MX₃. При надлишку металу можуть бути добути нижчі сульфід (GaS, InS) і галогеніди (InBr, In[InBr₄]). Талій в цих умовах утворює сполуки із ступенем окислення +1. З воднем Ga, In, Tl не реагують. Ga і In воду не розкладають. Галій, позбавлений захисної оксидної плівки, реагує з водою подібно до алюмінію. Талій повільно взаємодіє з водою:



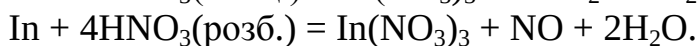
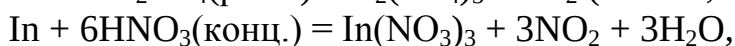
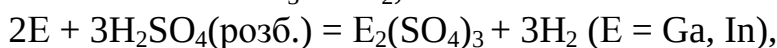
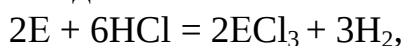
З лугами галій реагує аналогічно алюмінію, індій і талій з лугами не реагують.



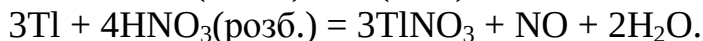
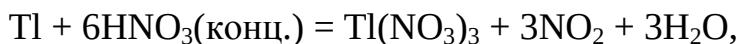
Індій (як і Al і Ga) взаємодіє з розплавленим лугом у присутності кисню повітря:



Оскільки електродні потенціали металів Ga, In, Tl негативні (вони розташовані у ряді напруг до водню, біля заліза), вони розчиняються у розбавлених мінеральних кислотах повільно на холод, швидко при нагріванні, з утворенням відповідних солей. При цьому галій і індій утворюють похідні ступеня окислення +3, а талій окислюється до +1.



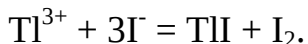
Талій практично не розчиняється ані в галогеноводневих, ані у сірчаній кислотах, оскільки солі Tl(I), що утворюються, малорозчинні. Він добре розчиняється в азотній кислоті:



Лише кислоти, що мають велику окислювальну здатність, переводять талій в Tl^{+3} . Так, концентрована азотна кислота дає суміш TlNO_3 і $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ і лише царська горілка переводить талій в TlCl_3 .

При взаємодії з металами Ga, In, Tl утворюють велике число інтерметалевих сполук і сплавів.

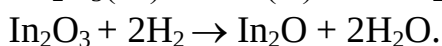
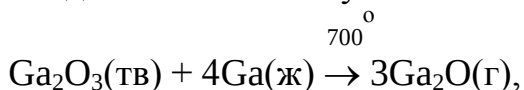
Валентні стани галію, індій і талію. Згідно із їх положенням у періодичній системі, галій, індій і талій тривалентні. Стійкість тривалентного стану зменшується від Ga до Tl, а стійкість одновалентного стану зростає. Якщо для Ga найбільш характерний ступінь окислення +3, то для Tl - ступінь окислення +1. Це пояснюється так. В галію 4s- і 4p-стани зовнішнього рівня енергетично близькі, що визначає приблизно рівну участь в утворенні зв'язків як 4s-, так і 4p-електронів. Стан окислення Tl^{+1} - на дві одиниці нижчий за валентність групи - пояснюють проявом ефекту інертної пари. Обоє $6s^2$ -електрони атома талію схильні до сильного ефекту проникнення через подвійний екран d- і f-електронних хмар, внаслідок чого s-електрони важко беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Тому в талію часто валентним є бр-електрон, який, переходячи до окислювача, перетворює талій на стійкий іон Tl^+ . З цієї причини похідні Tl^{+1} майже не виявляють відновних властивостей, а сполуки Tl^{+3} є сильними окислювачами, наприклад:



Іони In^{3+} можуть бути відновлені цинком до металу в сильноокислих розчинах.

Підвищення стійкості низьких ступенів окислення у ряді Ga - In - Tl ілюструє також закономірність зміни стійкості оксидів: Ga_2O_3 плавиться без розкладання, In_2O_3 розкладається при нагріванні вище 850°C , Tl_2O_3 починає відщеплювати кисень вже при 90°C , перетворюючись на Tl_2O .

Вступаючи до хімічної взаємодії, галій та індій утворюють сполуки у ступені окислення +3, а талій – у ступені окислення +1. Як вже відзначалося, лише кислоти з великою окислювальною здатністю переводять талій в Tl^{+3} , а сполуки Ga^+ і In^+ добувають відновленням сполук Ga^{3+} і In^{3+} , наприклад:



Оксиди і гідроксиди. Галій, індій і талій утворюють оксиди і гідроксиди, в яких метали мають ступінь окислення +3: E_2O_3 і $\text{E}(\text{OH})_3$.

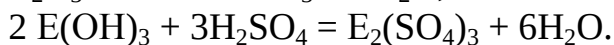
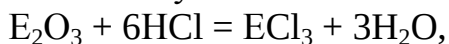
Сполуки E_2O_3 можуть бути добути при згорянні металів у кисні при нагріванні (окрім талію), а також при прожарюванні відповідних гідроксидів і солей кисневмісних кислот (нітратів, сульфатів і ін.). Tl_2O_3 добувають обезводненням $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 300°C в атмосфері O_2 , або обережним окисленням Tl_2O , наприклад, озоном.

Модифікації Ga_2O_3 по структурі аналогічні відповідним модифікаціям Al_2O_3 , а In_2O_3 і Tl_2O_3 кристалізуються в ґратках Mn_2O_3 .

Оксиди галію та його аналогів - нелеткі і тугоплавкі білий Ga_2O_3 , жовтий In_2O_3 і коричневий Tl_2O_3 - у воді нерозчинні. Відповідні гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ можуть бути добути з солей і є драглистими осадами, практично нерозчинними у воді: $\text{Ga}(\text{OH})_3$ і $\text{In}(\text{OH})_3$ білого кольору, а $\text{Tl}(\text{OH})_3$ - червоно-коричневий. $\text{pPP Ga}(\text{OH})_3$ і $\text{In}(\text{OH})_3 = 37$, а $\text{pPP Tl}(\text{OH})_3 = 45$.

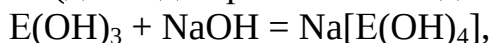
Оксиди E_2O_3 і відповідні гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$ - амфотерні речовини. Основні властивості оксидів і гідроксидів посилюються від Al до Tl. Помітне посилення основних властивостей у ряді Ga_2O_3 - In_2O_3 - Tl_2O_3 виявляється у зростаючій розчинності оксидів у кислотах. Оксид талію Tl_2O_3 має лише основні властивості, In_2O_3 - основний оксид з ознаками амфотерності, Ga_2O_3 - амфотерний оксид. В $\text{Ga}(\text{OH})_3$ основна і кислотна функції виявляються приблизно однаковою мірою, в $\text{In}(\text{OH})_3$ основні властивості переважають над кислотними, а в $\text{Tl}(\text{OH})_3$ кислотна функція практично не виявляється.

Амфотерний характер оксидів і гідроксидів галію і індію виявляється в реакціях з кислотами і лугами. У кислотах вони розчиняються з утворенням солей:

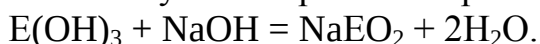


Як і оксид алюмінію, Ga_2O_3 втрачає здатність розчинятися в кислотах після прожарення.

У лугах Ga_2O_3 , In_2O_3 , $\text{Ga}(\text{OH})_3$ та $\text{In}(\text{OH})_3$ розчиняються з утворенням галатів і індатів (для індію розчинення йде важко):



Кристалічні модифікації Ga_2O_3 в лугах розчиняються важко при тривалому нагріванні, а $\text{Ga}(\text{OH})_3$ крім сильних лугів розчиняється в міцних розчинах аміаку. Сплавлення з лугами перебігає за рівнянням:



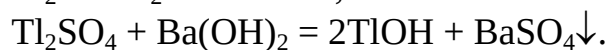
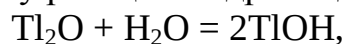
Взаємодія з лугами у ряді $\text{Ga}(\text{OH})_3$ - $\text{In}(\text{OH})_3$ - $\text{Tl}(\text{OH})_3$ слабшає. $\text{Tl}(\text{OH})_3$ в лугах не розчиняється, а $\text{M}_3^{\text{I}}[\text{In}(\text{OH})_6]$ утворюється лише при великому надлишку луку. При дії води галати та індати практично повністю гідролізуються.

$\text{Tl}(\text{OH})_3$ нестійкий і при зберіганні в екзикаторі з сірчаною кислотою перетворюється на оксид.

Талій утворює також оксид Tl_2O , в якому ступінь окислення металу дорівнює +1. Іон Tl^+ має радіус, близький до радіусу іонів K^+ , Rb^+ і Ag^+ . Тому за хімічними властивостями сполуки Tl^+ нагадують сполуки лужних металів і срібла. Так, чорний гігроскопічний Tl_2O і жовтий TlOH , подібно до гідроксидів лужних металів, добре розчинні у воді і мають сильнолужні властивості: поглинають CO_2 з повітря, роз'їдають скло, осаджують гідроксиди важких металів. Відмінностями в будові передзовнішнього електронного шару зумовлені відмінності Tl^+ та іонів лужних металів. Гідроксиди лужних металів стійкі і при температурі червоного каління, тоді як TlOH при нагріванні вище 100° розкладається на Tl_2O і H_2O . З іншого боку, солі талію(I) за властивостями і характером розчинності нагадують відповідні солі срібла: малорозчинні у воді TlCl , TlBr , TlI , Tl_2S , Tl_2SO_4 , тоді як TlF , подібно до AgF , добре розчинний у воді. На світлі галогеніди талію розкладаються, подібно до галогенідів

срібла. У водних розчинах ТІГ при надлишку галогенідів лужних металів утворюються комплексні іони $\text{TI}\Gamma_2^-$ і $\text{TI}\Gamma_3^{2-}$.

TI_2O легко розчиняється у воді з утворенням лугу і в спиртах з утворенням алкоголятів, як і оксиди лужних металів. TIOH - сильний луг, його розчин розчиняє, зокрема, гідроксид алюмінію. Відповідні солі у більшості безбарвні і кристалізуються без води. Похідні TIOH і слабких кислот у розчині внаслідок гідролізу дають лужну реакцію. Гідроксид талію можна добути за реакціями:



Лекція 15

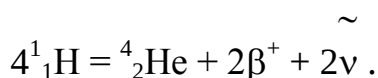
Інертні (благородні) гази

Інертні (благородні) гази входять до головної підгрупи VIII групи. Вони закінчують собою кожний період, тобто у періодичній системі розташовані між типовими металами та неметалами.

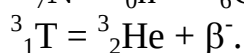
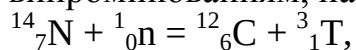
Поширеність інертних газів

У силу хімічної інертності елементи VIIIA групи у природі трапляються тільки у вільному стані та крім аргону відносяться до рідких і розсіяних елементів. У невеликій кількості вони містяться головним чином в атмосфері, а також у земній корі. В 1 м^3 повітря міститься 9.3 л Ar, 16 мл Ne, 5 мл He, 1 мл Kr, 0.08 мл Xe і лише 1-2 атома Rn в 1 см^3 . Значно більший, ніж на Землі, вміст інертних газів у космосі, особливо гелію. Вони розчинені також у вулканічних і рудничних газах, ґрунтових водах і водах мінеральних джерел, у мінералах в оклюдованому стані. Наприклад, гелій, що є продуктом радіоактивного α -розпаду, в оклюдованому вигляді присутній у клеветі U_2O_3 . В урановмісних мінералах, а також у деяких природних водах трапляється також радон, що утворюється при радіоактивному розпаді радію. Усі ізотопи радону радіоактивні. Найбільше довгоживучий ізотоп - ^{222}Rn , (3.825 дні, α).

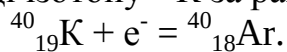
Гелій - найпоширеніший після водню елемент космосу. Накопичення ядер ^4He у Всесвіті обумовлене термоядерною реакцією, що служить джерелом сонячної та зоряної енергії:



Ізотоп ^3He на Землі утворюється за рахунок ядерних реакцій, спричинених космічним випромінюванням, наприклад:



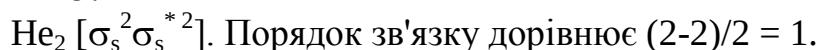
Найпоширеніший ізотоп аргону ^{40}Ar утворюється у природних умовах при розпаді ізотопу ^{40}K за рахунок електронного захоплення:



Особливості електронної будови атомів

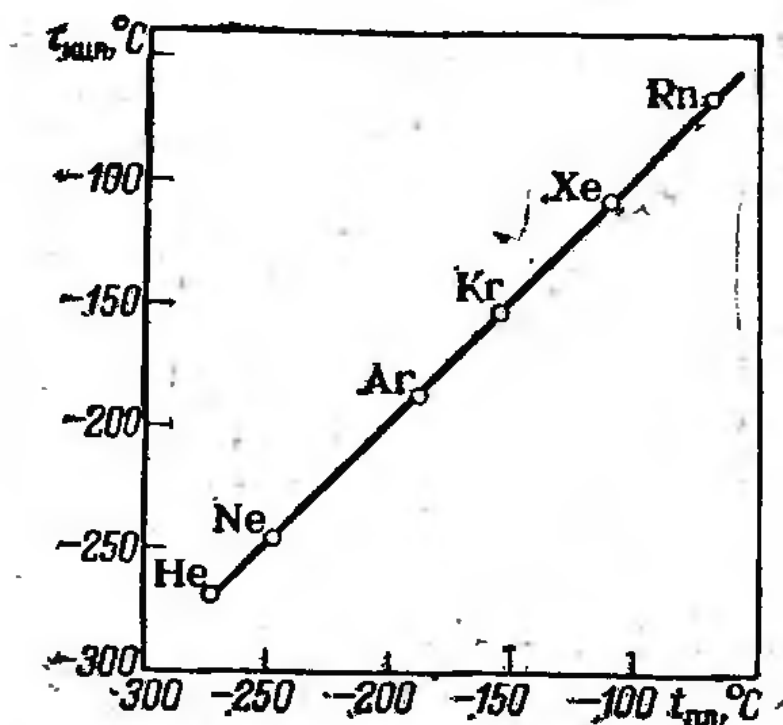
Елементи VIIIA групи мають повністю укомплектовані електронні оболонки: $1s^2$ у гелію й ns^2np^6 в інших. Ці заповнені рівні дуже стійкі, про що свідчать високі значення потенціалів іонізації. Завершеність зовнішнього електронного шару обумовлює особливості не тільки хімічних, але й багатьох фізичних властивостей інертних газів: одноатомність молекул, досить малу поляризованість, низькі температури плавлення й кипіння, невеликі значення теплот плавлення й паротворення.

Одноатомність молекул пояснюється тим, що у двохатомних молекулах He_2 , Ne_2 , ... число заповнених зв'язуючих МО було б рівним числу заповнених розпушуючих МО.



Фізичні властивості інертних газів

Благородні гази - безбарвні газоподібні при кімнатній температурі речовини, що не мають смаку та запаху. Властивості простих речовин елементів VIIIA групи закономірно змінюються при збільшенні атомної маси. Від гелію до радону зростають густини, температури та ентальпії плавлення та кипіння, розчинність, стисливість. Зростання температур та ентальпій плавлення та кипіння вказує на збільшення міцності міжмолекулярних зв'язків у конденсованому стані. Міжмолекулярні зв'язки зумовлені слабкими силами Ван-дер-Ваальса; вони пропорційні здатності до поляризації та обернено пропорційні значенню потенціалів іонізації атомів. Збільшення здатності до поляризації молекул у міру зростання розміру атомів у ряді He - Ne - Ar - Kr - Xe характеризується співвідношенням 1 : 2 : 3 : 12 : 20, а потенціали іонізації у цьому ж напрямку зменшуються. Паралелізм у зміні споріднених властивостей, що спостерігається у ряді He - Rn, призводить до простих залежностей:



Взаємозалежність між температурами плавлення та кипіння благородних газів

На живі істоти благородні гази чинять, подібно алкоголю, наркотичну дію, яка послаблюється через їхню малу розчинність. Практично нешкідливий лише гелій, помітно активний ксенон.

Благородним газам властива вища порівняно з іншими газами електропровідність; вони яскраво світяться при проходженні крізь них електричного розряду. У газорозрядних трубках гелій дає інтенсивний жовтий, неон - червоний, аргон - синє-блакитний, криптон - зелено-жовтий.

Гелій має унікальні властивості: 1)це найбільш важко зріджуваний газ; 2)це єдиний елемент, який при нормальному тиску не кристалізується. Для нього твердий стан може бути досяжний лише при підвищеному тиску (більше 2.5 МПа при $T = 1\text{K}$). 3)У рідкому стані гелій має особливі властивості. При нормальному тиску при

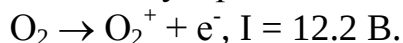
температурах вище 2.172 К існує гелій I, а при температурах нижчих цієї точки - гелій II. Гелій I - безбарвна, прозора рідина, приблизно у 10 разів легша від води. Гелій II виявляє надзвичайні особливості: він надлеткий, надтеплопровідний (його теплопровідність у $3 \cdot 10^8$ разів більша від звичайного He I) та надтекучий. Він практично не має ніякої в'язкості, миттєво проходить крізь вузькі капіляри, самовільно переливається через стінки посудин у вигляді тонкої плівки. Ці властивості спричинені тим, що при температурі 1 - 2 К довжина хвилі де Бройля для атома гелію стає порівнянною з міжатомними відстанями. Тому гелій поводить себе як «електронна квантова рідина». Атоми гелію у надтекучому стані поводять себе як електрони у надпровідниках. Надтекучість He II було відкрито П.Л. Капицею у 1938 р. та пояснена Л.Д. Ландау у 1941 р.

Хімічні властивості інертних газів

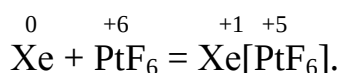
У хімічному відношенні інертні гази надзвичайно інертні. Перша тверда сполука гелію була добута лише в 1992 р. Це $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$, що утворюється за рахунок вандер-ваальсових сил між атомами He і молекулами N_2 при надвисоких тисках (7.7 ГПа).

Аргон, криптон і ксенон при дії стисненого інертного газу на переохолоджену воду, що кристалізується, утворюють гідрати складу $\text{E} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Це сполуки нестійкі, але стійкість трохи зростає зі збільшенням молекулярної маси газу. Мала міцність свідчить про відсутність валентної взаємодії між компонентами. Аналогічні сполуки утворюються з фенолом, толуолом, гідрохіноном та іншими речовинами, наприклад: $\text{E} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Xe} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{Xe} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{Xe} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ці сполуки стійкіші, ніж гідрати. Оскільки це міжмолекулярні сполуки, де істотна роль належить силам Ван-Дер-Ваальса, те такі сполуки стійкіші для ксенону, а для неону та гелію не виявлені. Подібні молекулярні сполуки - клатрати - утворюються при впровадженні молекул і атомів у порожнині ланцюгового, шаруватого або каркасного кристалу, утвореного другим компонентом. Перші молекули у сполуках включення називаються «гістьми», другі - «хазяїнами». Сполуки ксенону з толуолом одержав Б.А. Нікітін у 1935 р.

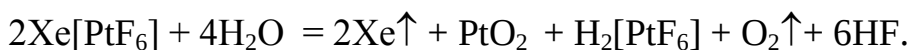
Можливість існування «валентних» сполук інертних газів (фторидів Kr і Xe) була перебачена у 1933 р. Л. Полінгом (США). В 1962 р. канадський вчений Н. Бартлетт звернув увагу на те, що енергія іонізації ксенону практично дорівнює енергії іонізації молекулярного кисню з утворенням діоксигеніл-катиону:



Раніше Бартлетт і Ломанн показали, що при кімнатній температурі гексафторид платини реагує з киснем з утворенням діоксигенілгексафтороплатинату(V) $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$. На підставі близькості енергій іонізації Бартлетт висловив припущення, що ксенон повинен вступати до аналогічної реакції з PtF_6 . Своє припущення він потім підтвердив добуванням червоної кристалічної речовини $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ при безпосередній взаємодії Xe та PtF_6 . Незабаром були добути $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$, $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$, $\text{Xe}[\text{PuF}_6]$, $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$.



Ксенон поляризований позитивно, але зв'язок між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексу переважно ковалентний. Сполуки з позитивно поляризованими інертними газами - сильні окиснювачі. Наприклад, вони окиснюють воду:

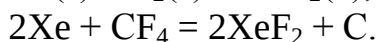
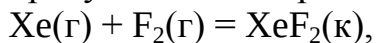


Реакційна здатність інертних газів підвищується від He до Rn, оскільки в цьому напрямку зростає поляризованість атомів і падає енергія іонізації.

Сполуки інертних газів

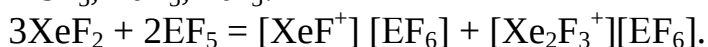
Ксенон безпосередньо взаємодіє із фтором.

Дифторид ксенону XeF_2 синтезують дією на суміш Xe з F_2 або CF_4 електричного розряду або УФ випромінювання:

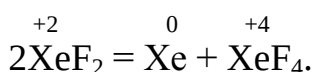


Його можна також майже кількісно добути взаємодією Xe і надлишку O_2F_2 при -118°C .

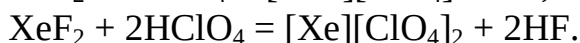
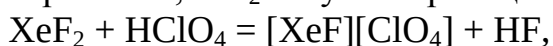
XeF_2 є основною сполукою й може утворювати катіонні комплекси, наприклад, при взаємодії з такими яскраво вираженими кислотними сполуками, як AsF_5 , SbF_5 , VF_5 , NbF_5 , TaF_5 , PtF_5 :



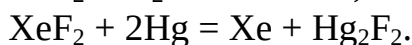
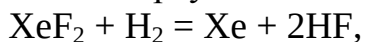
XeF_2 - дуже сильний окиснювач, за його допомогою добути, зокрема AuF_5 , BrF_7 ; відновлюється до Xe. При нагріванні диспропорціонує:



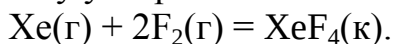
Крім того, XeF_2 вступає в реакції заміщення:



Водень і ртуть кількісно витісняють ксенон з дифториду:

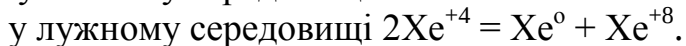
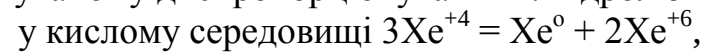


Тетрафторид ксенону XeF_4 . При нагріванні ксенону із фтором при атмосферному тиску утворюється в основному XeF_4 :



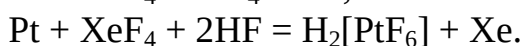
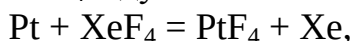
Також його добувають при диспропорціонуванні дифториду.

XeF_4 , так само, як і всі фториди ксенону, енергійно піддається гідролізу, супроводжуваному диспропорціонуванням. Гідроліз XeF_4 відбувається за схемою:



Низькотемпературним продуктом гідролізу XeF_4 водяною парою є оксид-фторид XeOF_2 (дуже вибухає).

XeF_4 є дуже сильним окиснювачем - окиснює навіть платину:

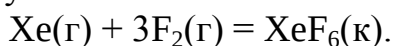


Легко розчиняється у водяному розчині йодиду калію з утворенням ксенону та йоду:

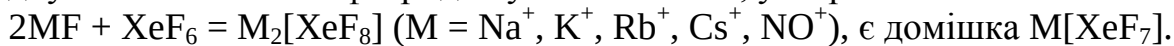


Ст. ок.	Сполука	Структура молекули	Фізичний стан	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ΔH_f , кДж/моль	Стійкість, взаємодія з водою
+2	XeF_2	лінійна, $d_{\text{Xe-F}} = 2.00 \text{ \AA}$	Безбарвні кристали з різким запахом	140	-176	$2\text{XeF}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Xe} + \text{O}_2 + 4\text{HF}$
+4	XeF_4	плоска квадратна, $d_{\text{Xe-F}} = 1.95 \text{ \AA}$	Безбарвні кристали	114	-251	Стійкий $3\text{XeF}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{XeO}_3 + \text{Xe}\uparrow + 12\text{HF}$
+6	XeF_6 XeO_3	викривлений октаедр, $d_{\text{Xe-F}} = 1.90 \text{ \AA}$ тригональна піраміда, $d_{\text{Xe-O}} = 1.76 \text{ \AA}$, $\angle\text{OXeO} = 103^\circ$	Безбарвні кристали (ясно-жовта рідина) Безбарвні кристали	47.7 -	-295 +	Стійкий $\text{XeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{гар.}) = \text{XeO}_3 + 6\text{HF}$, $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O}(\text{пара}) = \text{XeOF}_4 + 2\text{HF}$ Вибухає, гігроскопічний, стійкий у розчині
+8	XeO_6^{4-}	октаедричний, $d_{\text{Xe-O}} = 1.84 \text{ \AA}$	Безбарвна сіль	-		Аніони $\text{H}\text{XeO}_6^{3-}$, $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-}$, H_3XeO_6^-

Гексафторид ксенону XeF_6 утворюється при дії надлишку фтору на ксенон при тиску 6 МПа та 300°C :



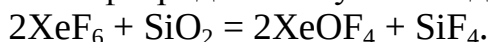
Гексафторид ксенону XeF_6 активніший від тетрафториду XeF_4 . На відміну від XeF_2 і XeF_4 , фторид ксенону(VI) вже проявляє амфотерні властивості. Переважно приєднує сильно основні фториди лужних металів, утворюючи комплексні аніони:



Ці сполуки солеподібні та стійкі до нагрівання аж до 400°C .

При взаємодії ж з більш кислотними фторидами утворюються похідні катіонного комплексу XeF_5^+ , наприклад $[\text{XeF}_5]^+[\text{SO}_3\text{F}]^-$. Відомі також адукти типу $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$, $\text{XeF}_6 \cdot 2\text{SbF}_5$.

Гексафторид ксенону взаємодіє з SiO_2 :



При дії XeF_6 на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ спостерігається диспропорціонування та утворення барієвої солі ксенонової кислоти:

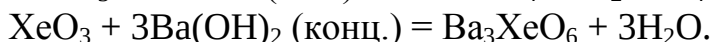
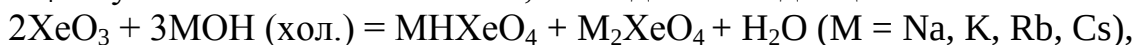


Оксид ксенону(VI) XeO_3 утворюється при гідролізі XeF_6 , XeOF_4 або окисно-відновному гідролізі XeF_4 .

Оксид XeO_3 добре розчинний у воді та має кислотні властивості:

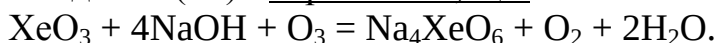


Дана рівновага у нейтральному середовищі значно зміщена ліворуч, у сильно лужний вона зміщена праворуч з утворенням ксенатів лужних металів MNXeO_4 , M_2XeO_4 , а також солей ксенонової кислоти H_6XeO_6 ($K_1=1\cdot 10^{-2}$, $K_2=1\cdot 10^{-6}$, $K_3=3\cdot 10^{-11}$). H_2XeO_4 існує лише нижче $-20\ldots-30^\circ\text{C}$, але відомі похідні цієї кислоти - ксенати:

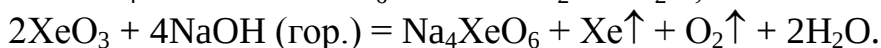


Ксенати нагадують сульфати, зокрема, BaXeO_4 нагадує BaSO_4 .

При окисненні XeO_3 енергійними окиснювачами (наприклад, озоном) добувають похідні $\text{Xe}(+8)$ - перксенаты, що містять іон XeO_6^{4-} :



Перксенаты утворюються також при диспропорціонуванні ксенатів, яке повільно відбувається у лужному розчині:



Добуті перксенаты $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, мало розчинні у воді.

У розчині перксенаты сильно гідролізовані, тому що ксенонова кислота H_4XeO_6 відносно слабка ($\text{p}K_1 = 2$, $\text{p}K_2 = 6$, $\text{p}K_3 = 11$).

Іон $\text{XeO}_6^{4-}(\text{р})$ - найсильніший з відомих окиснювачів. Так, стандартний електродний потенціал системи $\text{XeO}_6^{4-}/\text{XeO}_3$ (+3.0 В) навіть більший, ніж стандартний електродний потенціал системи F_2/F^- (+2.87 В); а для системи $\text{XeO}_6^{4-}/\text{Xe}$ стандартний електродний потенціал ще більший (4.8 В).

Як видно з потенціалів іонізації, криптон проявляє значно меншу хімічну активність, ніж ксенон. Однак криптон реагує із фтором при УФ опроміненні суміші газів при низькому тиску або при пропусканні електричного розряду, при цьому утво-

рюються KrF_2 та KrF_4 - безбарвні леткі кристалічні речовини, досить стійкі при -78°C , але при звичайній температурі вони самовільно розкладаються на Kr і F_2 . Комплекс $\text{KrF}_2 \cdot 2\text{SbF}_5$ стійкіший, ніж KrF_2 .

Відомий також фторид радону.

Таким чином, з ростом ступеня окиснення навіть для інертного газу - ксенону - спостерігається загальна закономірність - ослаблення основної й посилення кислотної природи однотипних сполук. Крім того, при підвищенні ступеня окиснення зменшується стійкість і росте окисна активність бінарних сполук, а стійкість ацидокомплексів у цьому напрямку підвищується.

Лекція 16

Лужні метали

Особливості електронної будови атомів. Утворюючи головну підгрупу І групи періодичної системи, лужні метали йдуть безпосередньо за інертними газами, і їхні «власні» електрони починають новий електронний шар. Валентним ns^1 -електронам передусє завершена електронна оболонка типу інертного газу. Валентний шар містить лише один електрон, тобто вельми далекий від завершення і тому неміцний. Отже, в порівнянні з іншими елементами того періоду, який з даного лужного металу починається, лужні метали мають найнижчі перші потенціали іонізації, а розміри атомів і іонів у них найбільші. Таким чином, у лужних металів найбільш сильно виражені металеві ознаки. При цьому в ряду Li - Fr розміри атомів збільшуються (зростає число електронних шарів) і відповідно зменшуються їхні енергії іонізації. Це свідчить про посилення в ряду Li - Fr металевих властивостей елементів.

У порівнянні з усіма групами періодичної системи у властивостях елементів головної підгрупи І групи найбільш ясно з невеликими відхиленнями проявляється вплив збільшення розміру і маси атома на фізичні та хімічні властивості елементів. Так, при переході від верхнього члена підгрупи до нижнього послідовно зменшуються а) температури плавлення і теплоти сублімації металів; б) енергії утворення ґраток всіх солей, крім солей з дуже малими аніонами; в) ефективні радіуси гідратованих іонів та енергії гідратації; г) легкість термічного розкладу сульфатів, нітратів і карбонатів; д) енергія ковалентного зв'язку в молекулах M_2 ; е) теплоти утворення фторидів, гідридів, оксидів, карбідів.

Поширення лужних металів у природі. Сполуки натрію та калію дуже поширені, а літій, рубідій та цезій - рідкісні елементи. Рубідій та цезій належать до розсіяних елементів.

Металевий стан лужних металів в умовах Землі термодинамічно нестійкий, вони легко окиснюються та не можуть перебувати в природі у вільному стані. Лужні метали перебувають у природі у вигляді хлоридів, складних алюмосилікатів, сульфатів та ін. сполук.

Найважливіші мінерали натрію:

$NaCl$ - кам'яна сіль, галіт,

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - мірабіліт, глауберова сіль,

Na_3AlF_6 - кріоліт,

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ - бура,

Na_2SO_4 - тенардит,

$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ - трона (мінерал, що відкладається на дні содових озер),

$Na_2CO_3 \cdot H_2O$ - термонатрит (у содових озерах),

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ - натрон (у содових озерах),

$NaNO_3$ - нітронатрит, натронна, або чилійська селітра,

$NaAlSi_3O_8$ ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) - альбіт (натрієвий польовий шпат),

$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ - астраханіт.

Величезний вміст солей натрію в гідросфері - близько $1,5 \cdot 10^{16}$ т. Вміст $NaCl$ в океанській воді становить приблизно 2,5 %.

Сполуки натрію входять до рослинних та тваринних організмів. У золі водоростей міститься Na_2CO_3 . У тваринних організмах міститься головним чином NaCl . У крові людини 0,32 % Na^+ , у костях – 0,6 %, у м'язовій тканині – 0,6 – 1,5 %.

Найважливішими мінералами калію є:

KCl - сильвін,

$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ - сильвініт,

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - карналіт,

$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - каїніт,

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - полігаліт,

$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - шеніт,

$\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - бромкарналіт,

KAlSi_3O_8 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) - ортоклаз (калієвий польовий шпат).

K_2CO_3 міститься в золі наземних рослин. У золі берези міститься до 25 % K_2O , у золі соняшника - до 40 %.

Літій перебуває в основному у вигляді алюмосилікатів та алюмофосфатів. З літєвих мінералів найважливіші:

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ - сподумен,

LiAlPO_4 (LiAlPO_4OH) - амблігоніт,

$\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{F},\text{OH})_2$ - лепідоліт (літєва слюда),

$\text{KLiFe}^{\text{II}}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$ - цинвальдит.

Літій трапляється також у мінералах магнію та заліза. Він міститься в кам'яних вугіллях, ґрунтах, морській воді, деяких мінеральних джерелах, а також у тваринних і рослинних організмах.

Рубідій та цезій містяться у вигляді незначних ізоморфних домішок у мінералах калію та літію: сильвініті, карналіті, лепідоліті. Для цезію відомий мінерал складу

$\text{CsAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, або $4\text{Cs}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - полуцит,

$\text{Cs}_2[\text{AlSi}_4\text{O}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Рубідій та цезій супроводжують калій також у воді мінеральних джерел, соляних пластах.

Францій, не маючи стабільних ізотопів, завжди є присутнім у слідових кількостях у продуктах розпаду природних актинію та урану.

Добування лужних металів. Лужні метали добувають електролізом розплавлених гідроксидів, розплавлених хлоридів або їхніх сумішей. Наприклад:

$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$.

Катод (-) $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Na}$.

Анод (+) $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$.

електроліз

Сумарно: $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

У випадку NaOH на аноді відбувається реакція:

$4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

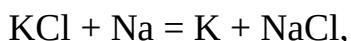
Інколи для відновлення натрію користуються вугіллям:

$4\text{NaOH} + 2\text{C} = 2\text{Na} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2 + \text{CO}$,

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{Na} + 3\text{CO}$.

Для калію крім електролізу розроблено кілька способів добування:

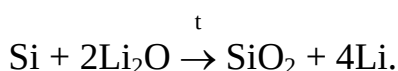
1) відновлення калію з розведеного KOH або KCl натрієм:



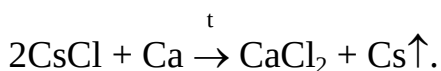
2) відновлення хлориду калію при нагріванні у вакуумі з алюмінієм, силіцієм, карбідом кальцію:



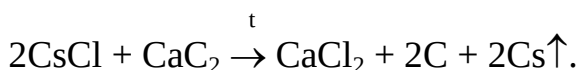
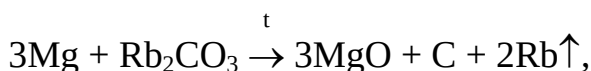
Для літію крім електролізу можливе добування за реакцією відновлення оксиду силіцієм або алюмінієм:



Зручний метод добування рубідію та цезію - термічне відновлення їх з хлоридів, гідроксидів або дихроматів за допомогою кальцію (Mg, Zr) у вакуумі:



Можна використати також процеси:



Рубідій та цезій у техніці добувають також термічним розкладом сполук.

Фізичні властивості. Літій, натрій, калій, рубідій - блискучі метали сріблясто-білого кольору, а цезій - золотаво-жовтого. Лужні метали, що їх зберігають під шаром гасу, звичайно покриті плівкою з оксидів та нітридів (Li - сумішшю нітриду та оксиду). Всі лужні метали мають кубічну об'ємно-центровану кристалічну решітку. У зв'язку з більшим (для даного періоду) розміром атомів лужних металів та відносно низькою концентрацією валентних електронів енергія утворення щільної упаковки решітки металу відносно мала. Тому всі лужні метали мають малі густини, низькі точки плавлення та дуже м'які. Літій навіть легший від гасу та легких масел; він плаває на поверхні. Хоча літій - найтвердіший з лужних металів, він м'якший від талю - першого мінералу шкали твердості. Натрій, калій, рубідій та цезій за консистенцією нагадують віск. За винятком літію всі лужні метали ріжуться ножом. Лужні метали мають велику стисливість, електро- та теплопровідність. За електропровідністю поступаються лише сріблу, міді та золоту. Електропровідність натрію дорівнює 36 % електропровідності срібла. Лужні метали утворюють у рідкому аміаку розчини темно-синього кольору, в яких зберігають хімічні властивості вільних металів. Через підвищену здатність до збудження електронів в атомах їхні пари забарвлені. Рубідій та цезій легко іонізуються під дією фотонів світла.

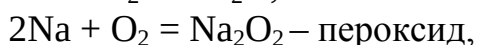
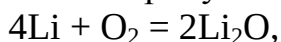
Хімічні властивості лужних металів

Лужні метали - виключно реакційноздатні речовини. Їхня хімічна активність не має собі рівних серед інших металів. Це зумовлено низьким потенціалом іонізації,

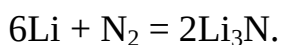
низькою температурою плавлення, пухкою, здатною легко руйнуватися кристалічною структурою, малою густиною. Загальна причина унікальних властивостей лужних металів - дуже мала міцність валентної електронної оболонки з одним електроном. Оскільки потенціал іонізації зменшується при переході від літію до цезію, то хімічна активність в цьому напрямі зростає.

Всі лужні метали електропозитивні, їхні атоми виключно легко віддають один електрон, перетворюючись на однозарядні позитивні іони з конфігурацією інертного газу. Тому вони енергійно реагують з електронегативними елементами і багатьма сполуками, що містять такі елементи.

На повітрі лужні метали легко окиснюються:



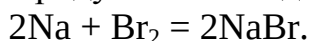
Особливість літію - його реакція з азотом при кімнатній температурі:



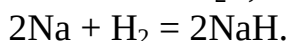
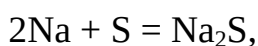
Інші метали реагують з азотом лише при нагріванні (у парах в електричному розряді).

Через окиснення на повітрі лужні метали зберігають в атмосфері інертного газу, у сухому гасі або в зневодненому маслі. Літій в гасі спливає, тому застосовують парафін.

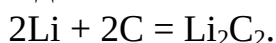
Продукти взаємодії лужних металів з галогенами - галогеніди, наприклад:



При помірному нагріванні лужні метали взаємодіють з сіркою, воднем, фосфором:

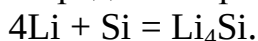


При нагріванні літію або натрію з вугіллям або ацетиленом утворюються ацетиленіди:

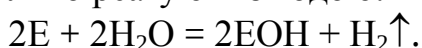


Калій, рубідій та цезій карбідів не утворюють, проте здатні упроваджуватися між шарами графіту, утворюючи сполуки включення типу C_nM ($n = 8, 24, 36, 48, 60$).

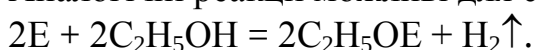
Безпосередньо з кремнієм з лужних металів взаємодіє лише літій:



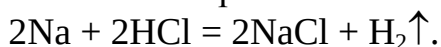
Оскільки лужні метали розташовані на самому початку ряду напруг, всі вони бурхливо реагують з водою:



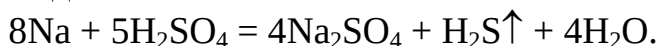
Аналогічні реакції можливі для спиртів:



Лужні метали реагують з кислотами, утворюючи солі. При взаємодії з соляною та розбавленою сірчаною кислотами виділяється водень:



Концентровану сірчану кислоту лужні метали відновлюють головним чином до сірководню:

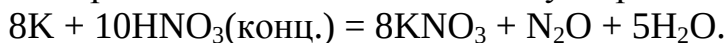


Можливе паралельне відновлення сірчаної кислоти до SO_2 та вільної сірки.

При реакції лужних металів з розбавленою азотною кислотою переважно утворюється нітрат амонію:

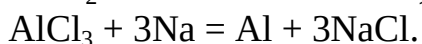
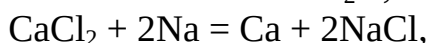
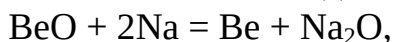


З концентрованою азотною кислотою утворюється азот або N_2O :

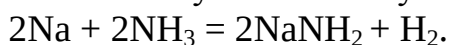


Можливе паралельне утворення NO та NO_2 . Як правило, утворюється кілька продуктів відновлення HNO_3 .

Внаслідок високої хімічної активності лужні метали можуть відновлювати багато металів з їхніх оксидів та солей:



З аміаком лужні метали утворюють аміді:



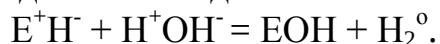
Лужні метали взаємодіють з більшістю металів, найчастіше утворюються інтерметалеві сполуки, наприклад: Na_2K , Na_2Cs , K_2Cs , K_7Cs_8 , NaZn_{12} . З оловом існують сполуки із співвідношенням компонентів від NaSn_6 до Na_4Sn .

Лужні метали енергійно розчиняються в ртуті з виділенням теплоти, утворюючи амальгаму із співвідношенням від NaHg_4 до Na_2Hg . Амальгама натрію рідка при невеликому вмісті натрію та тверда при високому його вмісті.

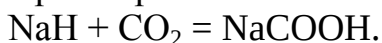
Сполуки лужних металів з неметалами

Гідриди ЕН мають характер типових солей з іонною ґраткою типу NaCl , причому аніоном є гідрид-іон H^- . Негативний заряд водню в гідридах підтверджується тим, що при електролізі LiH водень виділяється на аноді. Гідриди лужних металів являють собою тверді кристалічні речовини, причому LiH проводить електричний струм в розплавленому стані або в розчині в рідкому аміаку.

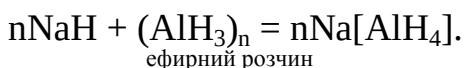
Гідриди лужних металів є сильними відновниками. З водою вони енергійно реагують з виділенням водню:



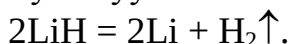
При нагріванні NaN в атмосфері CO_2 утворюється формиат натрію:



Гідриди літію і натрію утворюють алюмогідриди при реакції з гідридом алюмінію:



При переході від LiH до CsH термічна стійкість гідридів зменшується, а реакційна здатність значно збільшується. Гідрид літію розкладається при температурі 450°C у вакуумі:



Галогеніди лужних металів (EG) утворюються як при безпосередній взаємодії лужних металів з галогенами, так і при нейтралізації розчинів гідроксидів лужних металів галогеновоневими кислотами. За природою хімічного зв'язку галогеніди лужних металів - найбільш іонні сполуки. Вони мають структуру NaCl або CsCl . Галогеніди лужних металів досить тугоплавки. Зміна температур плавлення в ряді гало-

генідів лужних металів для кожного з галогенідів відбувається не монотонно, наприклад:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Т.пл., °C	606	801	768	717	638
	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
Т.пл., °C	450	661	680	642	621

Максимум температур плавлення завжди припадає на середину ряду лужних металів. Це пов'язано з двоякою природою поляризаційної взаємодії катіонів лужних металів з аніонами галогенів. З одного боку, катіони легких лужних металів дають максимальний поляризаційний ефект, що пояснює велике відхилення від чисто іонної моделі. З іншого боку, катіони важких лужних металів поляризують аніон і самі поляризуються, розвиваючи, особливо при нагріванні, додатковий поляризаційний ефект. В результаті поляризаційних ефектів виникає ковалентний внесок у хімічний зв'язок, що призводить до зменшення міцності кристалічної структури і зниження температури плавлення. Максимум температур плавлення галогенідів, відповідний мінімуму ковалентного внеску в хімічний зв'язок, зміщується по ряду лужних металів від Li до Cs при переході від фторидів до іодидів.

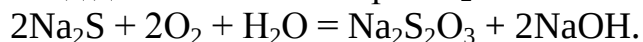
За винятком LiF (і частково NaF), галогеніди лужних металів добре розчинні у воді.

Найбільше практичне значення з галогенідів лужних металів має NaCl. Хлорид натрію споживається з їжею (кухонна сіль), використовується для виробництва металевого натрію, NaOH, соди, хлору, хлорного вапна, деяких видів пластмас і органічних сполук.

KCl використовується як добриво, а також служить вихідною сировиною для добування KOH, поташу K_2CO_3 та ін.

LiCl і LiBr вводять в установки кондиціонування повітря для оборотного зв'язування парів води; крім того, їх розчини добре поглинають аміак і летючі аміни з повітря.

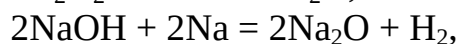
Сульфіди E_2S - іонні сполуки. Являють собою безбарвні тугоплавкі кристали (наприклад, т.пл. $Na_2S = 1453\text{ K}$), добре розчинні у воді і спирті. У водному розчині вони легко гідролізуються з утворенням гідросульфідів і гідроксидів лужних металів. Під дією кисню повітря Na_2S повільно окислюється до тіосульфату:



Кисневі сполуки лужних металів

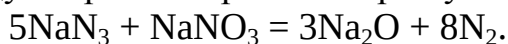
Оксиди лужних металів E_2O

Прямою взаємодією кисню з лужним металом може бути добутий лише оксид літію. Решту всіх нормальних оксидів лужних металів добувають лише непрямим шляхом – нагріванням пероксидів або гідроксидів з вільними металами, наприклад:



Крім того, оксиди E_2O добувають термічним розкладом нітратів або нітритів, краще всього у присутності металевого натрію (в цьому випадку виділяється N_2).

Для добування Na_2O гарні результати дає також метод, заснований на взаємодії азиду натрію з нітратом натрію у вакуумі:



Li_2O може бути добутий також термолізом карбонату, нітрату або гідроксиду:



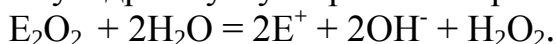
Оксиди Li_2O та Na_2O безбарвні, K_2O та Rb_2O - жовті, Cs_2O - оранжевий. Всі оксиди лужних металів дуже гігроскопічні, з приєднанням води переходять у відповідні гідроксиди.

З кислотними оксидами та гідроксидами оксиди лужних металів реагують з утворенням солей. З киснем повітря навіть при кімнатній температурі оксиди лужних металів, за винятком оксиду літію, утворюють пероксиди. Оксиди E_2O недостатньо стійкі та розкладаються до плавлення.

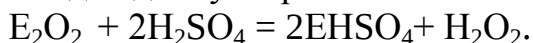
Пероксиди лужних металів E_2O_2

Відповідно до посилення хімічної активності у ряді $\text{Li} - \text{Na} - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs}$ зростає тенденція до утворення пероксидних сполук.

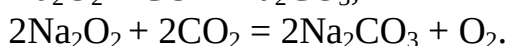
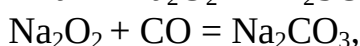
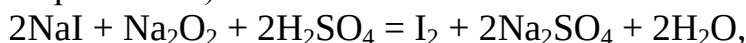
Пероксиди є солями пероксиду водню H_2O_2 . Оскільки кислотні властивості H_2O_2 виражені дуже слабо, то пероксиди при розчиненні у воді піддаються майже повному гідролізу з утворенням пероксиду водню:



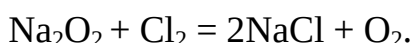
Пероксид водню утворюється також при дії кислот на пероксиди лужних металів:



Пероксиди - сильні окисники. Окисні властивості виявляють при дії сильних відновників (вугілля, сірка, йодиди, алюмінієвий порошок, деревна тирса та інші органічні речовини):

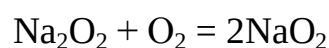


При дії сильних окисників пероксиди лужних металів виявляють відновні властивості:



На відміну від оксидів, пероксиди лужних металів не розкладаються при плавленні.

Надпероксиди EO_2 . Для калію, рубідію і цезію надпероксиди утворюються як кінцеві продукти при згорянні відповідних металів у сухому повітрі. Надпероксид натрію може бути добутий в особливих умовах: при 500°C і тиску 30 Мпа за реакцією

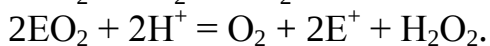
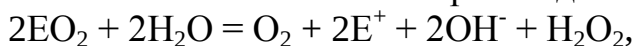


або обробкою аміачного розчину натрію стехіометричною кількістю пероксиду водню.

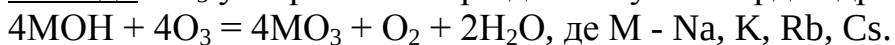
Надпероксиди EO_2 містять парамагнітний іон O_2^- , $d_{\text{O-O}} = 133$ пм, що містить один електрон на розпушуючій $\pi^* 2p$ -орбіталі, і мають іонну кристалічну ґратку.

Надпероксиди - тверді речовини: KO_2 - темно-жовтий, RbO_2 - оранжевий, CsO_2 - коричневий.

Надпероксили лужних металів - сильні окислювачі. Водною, а тим більше розведеними кислотами вони легко розкладаються:

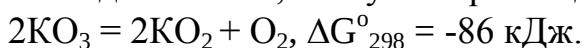


Озоніди EO_3 утворюються при дії озону на тверді гідроксили:

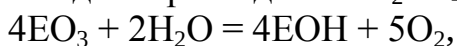


Озоніди містять молекулярний іон $[\text{O}_3]^-$, парамагнітні. Розчиняються в рідкому аміаку з утворенням розчинів червоного кольору.

Озоніди нестійкі, поступово розкладаються вже за звичайних умов:



З водою і розведеною H_2SO_4 озоніди реагують бурхливо, виділяючи кисень:



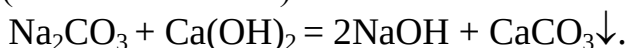
Озоніди - ще більш сильні окислювачі, ніж пероксили та надпероксили.

Гідроксили лужних металів ЕОН

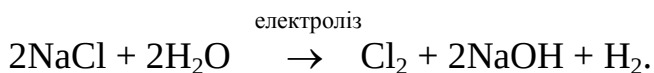
Гідроксили ЕОН добувають такими методами:

1) Реакція між лужним металом або його оксидом та водою.

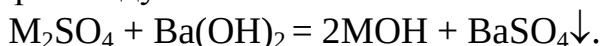
2) Реакція каустифікації – обробка розчину соди при кипінні гідроксидом кальцію (гашеним вапном):



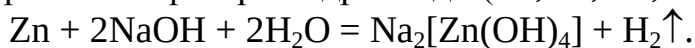
3) Електроліз водних розчинів хлоридів лужних металів є сучасним промисловим методом добування NaOH та KOH одночасно з хлором:



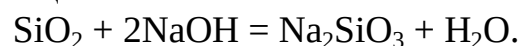
4) Для добування LiOH , RbOH та CsOH зручно користуватися реакцією обмінного розкладу:



Гідроксили лужних металів - безбарвні кристалічні речовини. Вони є найсильнішими з відомих основ – лугами. Зверху вниз по підгрупі лужних металів основні властивості лугів збільшуються. Гідроксили лужних металів виявляють всі характерні властивості основ. У водних розчинах лугів розчиняються деякі метали, які утворюють амфотерні гідроксили (Be , Al , Zn , Sn тощо), наприклад:



Гідроксили лужних металів називають їдкими лугами, оскільки вони роз'їдають більшість матеріалів при контакті. Вони повільно роз'їдають скло та навіть фарфор за реакцією:



При доступі кисню луги руйнують платину, живі тканини, папір, шкіру та інші речовини.

Луги жадібно поглинають з повітря вологу та CO_2 , утворюючи кристалогідрати типу $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ та карбонати.

Гідроксиди ЕОН (за винятком LiOH) термічно стійкі, витримують нагрівання до температури більш 1000 °С, LiOH розкладається при температурі червоного каління на Li₂O та H₂O.

Карбонати. Зважаючи на двохосновність вугільної кислоти вона з лужними металами утворює солі двох типів – кислі (ЕНСО₃) та середні (Е₂СО₃). Кислі карбонати (гідрокарбонати) відомі для всіх лужних металів, окрім літію. За винятком NaHCO₃, всі вони добре розчинні. При нагріванні гідрокарбонати досить легко переходять у середні солі вугільної кислоти:



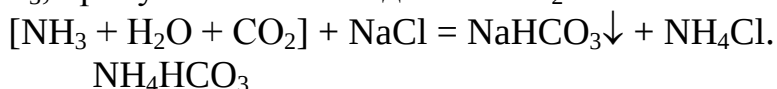
По ряду Na – Cs термічна стійкість карбонатів та гідрокарбонатів зростає.

Внаслідок гідролізу середні карбонати показують сильнолужну, а гідрокарбонати – дуже слабколужну реакцію. З середніх карбонатів лужних металів добре розчинні у воді всі, крім Li₂CO₃.

Найбільше значення має сода Na₂CO₃. Безводний Na₂CO₃ – кальцинована сода, Na₂CO₃·10H₂O – кристалічна сода, NaHCO₃ – питна сода. У значних кількостях споживається промисловістю поташ K₂CO₃.

Добування соди

1) Аміачний спосіб (спосіб Сольве, 1863 р.). У водний розчин, що містить NaCl та NH₃, пропускають газоподібний CO₂:



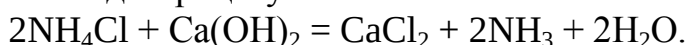
Осад NaHCO₃, що випадає, відокремлюють від розчину та кальцинують (зневоднюють) нагріванням:



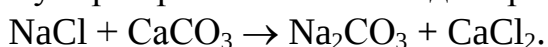
CO₂, що виділяється, повертають до виробничого циклу. Додатково CO₂ добувають випаленням вапняку:



До виробничого циклу повертають також аміак, виділений з маточного розчину на першій стадії процесу:

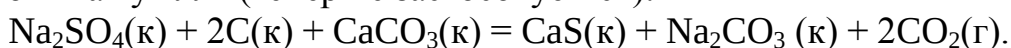


Сумарне рівняння всіх стадій процесу:



У водному розчині йде зворотний процес. Якщо проводити реакцію через кілька окремих стадій, рівновага зрушується у бік Na₂CO₃ внаслідок того, що на проміжних стадіях виділяється газ.

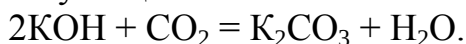
2) Сульфатний спосіб (спосіб Леблана, 1791 р.) – з хлориду натрію, сірчаної кислоти та вугілля (тепер не застосовується):



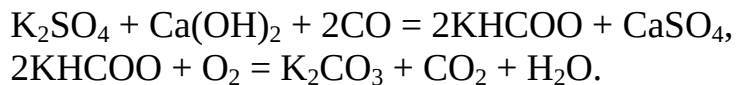
3) Спосіб, запропонований А.П. Белопольським та С.І. Вольфовичем (1950 р.), заснований на реакції:



Добування поташу.) Поташ добувають взаємодією КОН у водному розчині з діоксидом вуглецю:



2) Поташ-форміатний спосіб заснований на реакції сульфату калію у присутності гідроксиду кальцію при 230°C і 1.5 МПа з СО з утворенням форміату калію з подальшим окисленням виділеного форміату калію при прожарюванні у струмі повітря:

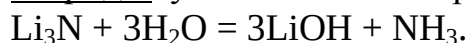


3) Вилуговування золи листяних порід дерев та соняшнику.

4) K_2CO_3 отримують при переробці природного KCl .

NaHCO_3 - питна сода - використовується в медицині, кондитерській промисловості, Na_2CO_3 застосовується при пранні білизни, виробництві скла, очищенні бокситів для виробництва алюмінію, в миловарінні, K_2CO_3 споживається скляною промисловістю і в миловарінні.

Нітриди лужних металів гігроскопічні та легко реагують з водою:



Найстійкіший Li_3N , нітриди інших лужних металів малостійкі.

Лекція 17

Елементи ПА групи

Берилій

Особливості електронної будови атома. Другий зовні електронний шар атома берилію побудований інакше, ніж у решти елементів підгрупи: він має склад $1s^2$, тоді як Mg, Ca, Sr, Ba – s^2p^6 . Обидва валентні електрони берилію знаходяться у стані 2s. 2s-електрони лише частково екранують один одного, що разом із збільшенням заряду ядра атома берилію порівняно із зарядом ядра атома літію приводить до двох ефектів: 1) радіус атома берилію значно менший, ніж у літію, 2) потенціали іонізації берилію 9.32 і 18.21 eV, набагато більші, ніж у літію (5.39 eV), роблять берилій значно менш електропозитивним порівняно з літієм. Малий радіус і велике значення іонного потенціалу z/r (z – заряд іона, r – радіус), а також наявність у іоні Be^{2+} лише однієї (гелієвої) електронної оболонки приводять до того, що берилій істотно відрізняється від решти елементів групи.

При хімічній взаємодії атом берилію збуджується і один з 2s-електронів промотує на 2p-орбіталь. Берилій може виявляти максимальну ковалентність, рівну 4: 2 зв'язки за обмінним механізмом і 2 – за донорно-акцепторним.

Значна $\square$ ірого $\square$ ення дія Be^{2+} на аніони приводить до того, що у сполуках берилію з'являється значна частка ковалентного зв'язку.

Діагональна аналогія берилію з алюмінієм значно більша, ніж у літію з магнієм.

Поширення берилію. Берилій – дуже рідкісний елемент, трапляється лише у зв'язаному виді. Найбільш важливим мінералом берилію є берил – алюмосилікат складу $\text{Be}_3[\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$, або $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, що часто трапляється у вигляді великих гексагональних призм і має забарвлення, що залежить від малих домішок. Інтенсивно забарвлені різновиди берилу: смарагд – зелений різновид берилу – містить 0,3 % Cr_2O_3 , найдорожчий після алмазу з дорогоцінних каменів; аквамарин – модифікація берилу кольору морської хвилі – містить домішку Fe^{3+} , також дорогоцінний $\square$ імін $\square$.

Крім алюмосилікатів трапляються мінерали на основі силікату або алюмінату берилію. Наприклад:

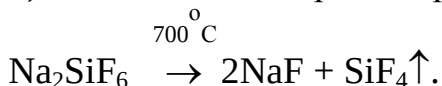
Be_2SiO_4 – фенакіт,

$\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$, або $(\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ – хризоберил.

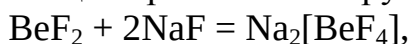
Хризоберил жовтуватий або жовтувато-зеленого кольору, його різновид олександрит – смарагдово-зеленого кольору, а при штучному висвітленні – фіолетово-червоного. Вони містять домішку Cr^{3+} , кристалізуються в ромбічній системі та використовуються як дорогоцінні камені.

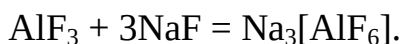
Добування берилію. Основна сировина берилієвої промисловості – берил. Одне з головних завдань технології переробки берилу – відокремлення берилію від алюмінію, близького за властивостями. Для добування металевого берилію берил переробляють кількома способами.

2) Спосіб Копо. Берил нагрівають з гексафторосилікатом натрію:



Дуже міцна кристалічна структура берилу руйнується:





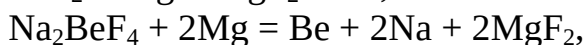
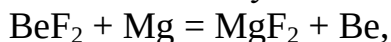
Кріоліт нерозчинний у воді, а фторидний комплекс берилію – розчинний. Тому вищолочування водою продукту спікання берилу з Na_2SiF_6 дозволяє відокремити берилій від алюмінію. Для подальшого очищення берилію від алюмінію використовують карбонатний комплекс берилію або сублімацію його оксіяцетату.

2) Сірчаноокислотна переробка. Берил обробляють концентрованою H_2SO_4 при температурі $\sim 300^\circ\text{C}$, утворений спік вищолочують водою. До сульфатів берилію та алюмінію, що перейшли у водний розчин, додають розчинну у воді сіль калію. Внаслідок цього викристалізовується відносно погано розчинний алюмокалієвий галун $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Так відокремлюють основну частину алюмінію, подальше очищення проводять, як у способі Копо.

3) Лужна переробка. Берил спікають з поташем K_2CO_3 . Алюмінати і берилати, що утворилися, вищолочують водою, потім обробляють сірчаною кислотою. Це дозволяє відокремити кремнієву кислоту, а потім алюміній у формі галуна. Подальша переробка – як у попередніх випадках.

Добування металевого берилію: 1) Концентрат, що містить берил, спікають з вапном, добутий сплав обробляють сірчаною кислотою та витягають BeSO_4 , з якого готують $\text{Be}(\text{OH})_2$. Далі гідроксид переводять в оксид BeO та хлорують його в суміші з вугіллям до BeCl_2 . Суміш BeCl_2 з NaCl у розплавленому стані (350°C) піддають електролізу.

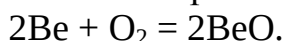
2) Берилій добувають також шляхом відновлення фториду або хлориду берилію, змішаного із фторидом або хлоридом лужного металу. Як відновник можна застосовувати натрій, магній, лужноземельні метали та алюміній:



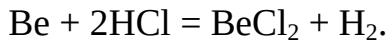
Фізичні властивості. Берилій – легкий блискучий метал сіро-сталевого кольору, має щільну гексагональну кристалічну решітку, дуже твердий (дряпає скло) та крихкий. У розжареному стані стає ковким. Для нього характерні низька електропровідність та теплопровідність. На відміну від багатьох металів берилій – діаманетик. Він має мінімальну поглинальну здатність щодо рентгенівських променів.

Хімічні властивості берилію

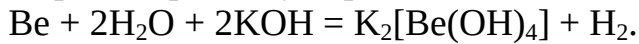
У сполуках берилій має ступінь окиснення +2. За хімічними властивостями берилій багато в чому схожий з алюмінієм (діагональна схожість у періодичній системі елементів). Як і алюміній, на повітрі берилій вкривається тонкою оксидною плівкою, що додає йому матовий відтінок та зумовлює дещо знижену хімічну активність. Тому при кімнатній температурі він стійкий до дії кисню і води. Берилій загоряється на повітрі лише при сильному розжарюванні:



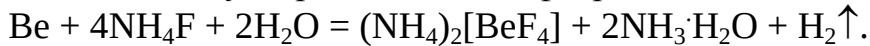
При згорянні на повітрі разом з оксидом утворюється нітрид Be_3N_2 . Берилій легко взаємодіє з галогенами, при нагріванні шляхом відновлення сіркою, вуглецем та фосфором (утворюються відповідно Be_2S , Be_2C , Be_3P_2). З воднем безпосередньо не реагує. Практично не взаємодіє з водою, не піддається дії водяної пари навіть при температурі червоного каління. У кислотах-неокисниках легко розчиняється з виділенням водню:



У концентрованих холодних H_2SO_4 та HNO_3 берилій, як і алюміній, пасивується. Від решти металів головної підгрупи II групи берилій відрізняється своєю розчинністю у концентрованих розчинах гідроксидів лужних металів, що зумовлене амфотерним характером гідроксиду берилію:



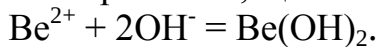
Берилій легко розчиняється у концентрованому розчині фториду або гідрофториду амонію внаслідок утворення міцного фторидного комплексу:



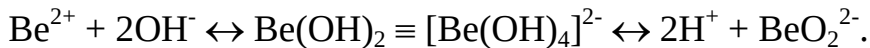
З металами берилій утворює інтерметалеві сполуки.

Гідроксид берилію

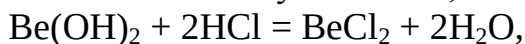
$\text{Be}(\text{OH})_2$ можна добути лише непрямим шляхом – з розчинів солей берилію при додаванні розчинів, що містять гідроксид-іони:



Гідроксид берилію – полімерна сполука, тому у воді не розчиняється ($DP = 10^{-22}$). Являє собою драглистий білий осад, схожий на гідроксид алюмінію. Аналогічно оксиду BeO , гідроксид $Be(OH)_2$ має ясно виражений амфотерний характер, чим різко відрізняється від гідроксидів інших елементів ІІА групи. Дисоціює за сумарною схемою:

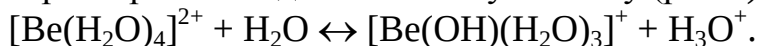


Розчиняється як у кислотах, так і у лугах:

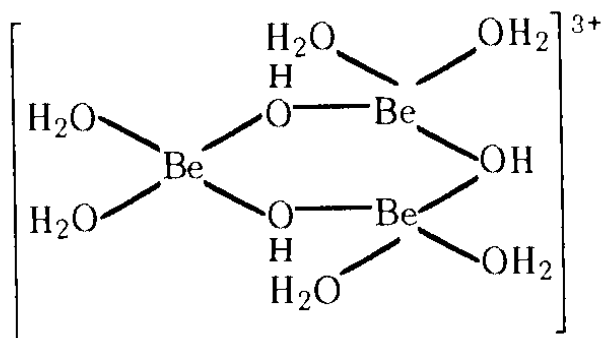


Проте основні властивості для гідроксиду берилію характерніші. Берилати типу Na_2BeO_2 існують лише у твердому стані.

Солі берилію та берилати, їхній гідроліз. Оскільки гідроксид берилію належить до слабких основ, солі Be^{2+} піддаються помітному гідролізу вже при звичайних температурах і мають кислу реакцію. При гідролізі утворюються різні продукти. Маленький за розмірами іон Be^{2+} , π ірого π ення π с, сильно поляризує воду, що оточує його, і перетворює її на досить сильну кислоту ($\text{pK} \sim 2$):



Залежно від концентрації розчину і типу присутніх у розчині аніонів механізми гідролізу істотно розрізняються. Зокрема, гідроксоаквакомплекси $[\text{Be}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Be}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, що утворюються при гідролізі, потім полімеризуються у багатоядерні комплекси, наприклад $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ймовірно, циклічної будови:



Оскільки кислотні властивості гідроксиду берилію виражені ще слабкіше основних, гідроксоберилати сильно гідролізовані, їх добувають у спиртових розчинах. У водних розчинах вони існують лише при великому надлишку лугу, а у нейтральному середовищі майже цілком гідролізуються.

Важлива особливість розчинів як звичайних солей берилію, так і берилатів – їхня здатність виділяти осад $\text{Be}(\text{OH})_2$ при кип'ятінні розчинів. Це властивість солей берилію відрізняє їх від розчинів солей алюмінію, які при нагріванні осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ не виділяють.

Основні та комплексні карбонати берилію

При взаємодії з содою Na_2CO_3 розчинні солі берилію утворюють осад основних карбонатів берилію змінного складу $x\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot y\text{BeCO}_3$, або $(\text{Be}_2\text{O})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:

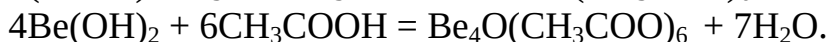


Якщо розчин Na_2CO_3 замінити на розчин $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, що є сіллю слабкої основи та характеризується меншою на кілька порядків концентрацією іонів OH^- , ніж у розчині Na_2CO_3 тієї ж концентрації, то конкурентоспроможність карбонатних іонів значно збільшиться. Тому при додаванні до солі $\text{Be}(\text{II})$ перших порцій $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, осідає основний карбонат, але в надлишку реагенту осад розчиняється внаслідок комплексоутворення:



Основний ацетат берилію

При кип'ятінні гідроксиду або основного карбонату берилію з карбоновими кислотами утворюються сполуки загальної формули $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$:



Магній

Поширення магнію. Магній – один з десяти найпоширеніших елементів у літосфері Землі. У дуже невеликих кількостях він знайдений у самородному стані. Сполуки магнію численні та різноманітні, вони містяться у різних мінералах і гірських породах, що утворюють значні відклади, у природних водах, а також у рослинних та тваринних організмах. Магній трапляється у вигляді силікатів, алюмосилікатів, хлоридів, карбонатів і сульфатів.

У земній корі магній перебуває головним чином у вигляді силікатів, серед них переважає

Mg_2SiO_4 , або $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ – олівін (основна складова мантії Землі).

Трапляються також

MgSiO_3 , або $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ – енстатит,

$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, або $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – тальк (стеатит),

$\text{Mg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – сепіоліт (морська пінка),

$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – серпентин (хризотил-азбест).

У зовнішніх шарах літосфери магній найчастіше трапляється у вигляді осадових порід:

MgCO_3 – магнезит,

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, або $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – доломіт.

Сульфат і хлорид магнію входять до складу калійних мінералів:

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналіт,

$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – каїніт,
 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – пірогопенн,
 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – шеніт,

а також до складу мінералів:

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – астраханіт,
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – бішофіт,
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – епсоміт,
 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – кізерит,
 $\text{Mg}[\text{B}_{14}\text{O}_{26}]\text{Cl}_2$ – борацит.

Оксидні мінерали:

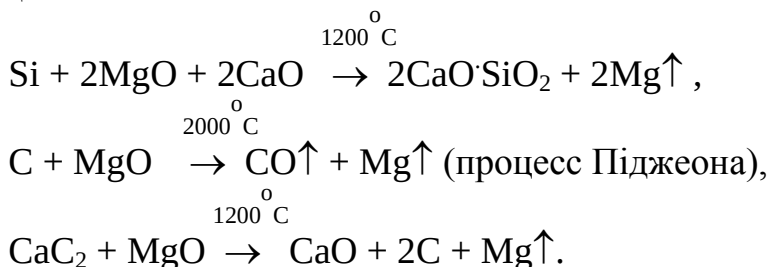
$(\text{MgAl}_2)\text{O}_4$, або $\text{Mg} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – шпінель (благородна),
 $(\text{MgCr}_2)\text{O}_4$ – магнезіохроміт,
 $(\text{MgFe}_2)\text{O}_4$ – магнезіоферит.

Внаслідок механічного руйнування, дії силікобактерій, гідролізу та дії CO_2 сполуки магнію переходять у річкову воду, а з рік потрапляють до океану. У природних водах магній міститься у вигляді гідрокарбонату, хлориду, сульфату. У морській воді міститься 0,1297 % Mg^{2+} (океан).

Хлорофіл зелених рослин є комплексною сполукою магнію. Організми також містять магній у вигляді розчинів солей, що відіграють важливу роль у регулюванні дії ферментів.

У природі магній перебуває у вигляді трьох стабільних ізотопів: ^{24}Mg (78,6 %), ^{25}Mg (10,11 %), ^{26}Mg (11,29 %). Добуто також штучні ізотопи.

Добування магнію. Магній в основному добувають електролізом розплаву MgCl_2 або збездвоженого карналіту. Для добування магнію можуть служити також реакції:



Магній виділяється у вигляді пари, яку швидко охолоджують. Відновником може служити також алюміній.

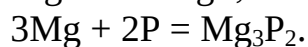
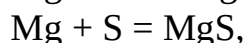
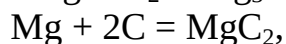
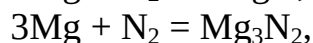
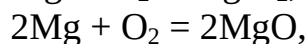
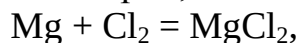
В основному у виробництві металевого магнію використовують магнезит, доломіт та карналіт.

Фізичні властивості. Магній – блискучий сірувато-білий метал, що на повітрі покривається плівкою оксиду, яка захищає його від хімічної дії навколишнього середовища. Кристалізується в гексагональній решітці з щільною упаковкою. Магній дуже легкий. Він має дуже хороші механічні властивості: є ковким, міцним, м'якший та більш пластичний від берилію. Однак він погано піддається литтю, зварюванню та паянню. На відміну від берилію, магній парамагнітний. Він має високу електропровідність, яка дорівнює приблизно 1/3 від електропровідності срібла.

Хімічні властивості магнію

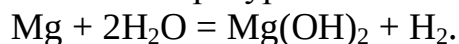
У магнію металеві властивості виражені сильніше, ніж у берилію. З іншого боку, магній у багатьох відношеннях відрізняється від лужноземельних металів Ca, Sr та Ba, які мають дуже схожі хімічні властивості.

У сполуках магній має ступінь окиснення +2, це хімічно активний метал. Завдяки наявності найтоншої оксидної плівки магній довго зберігає металевий блиск, при кімнатній температурі стійкий до дії кисню та води. Він легко взаємодіє з галогенами, при нагріванні до 650°C згоряє на повітрі, при цьому разом з оксидом утворюється нітрид, також при нагріванні $\square$ ірого $\square$ ення вуглецем, сіркою та фосфором:



З воднем магній реагує лише при високому тиску у присутності каталізатора – I_2 , утворюється MgH_2 .

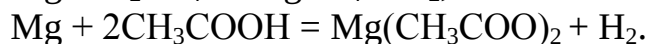
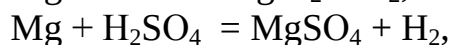
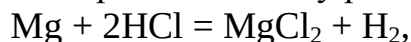
Магній реагує з гарячою водою, а амальгама магнію реагує з водою навіть при кімнатній температурі:



Також при кімнатній температурі магній реагує з розчинами солей амонію:

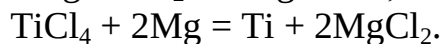
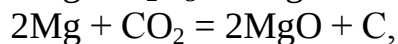
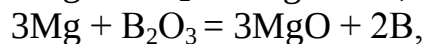
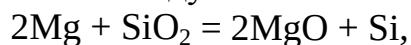


Він легко розчиняється у розбавлених розчинах кислот:



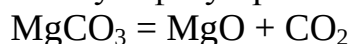
Магній стійкий до дії фосфорної та концентрованої плавикової кислот, на нього не діють луги.

Магній – дуже активний відновник:

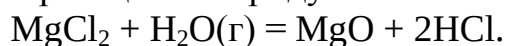


Магній, що горить, не можна гасити водою або піском, його гасять дрібною залізною стружкою.

Оксид магнію MgO утворюється при нагріванні карбонату або гідроксиду та навіть із сульфату при сильному нагріванні:



або за реакцією хлориду магнію з гарячою водяною парою:



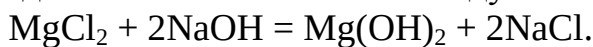
MgO являє собою білий пухкий порошок з малою позірною густиною (палена магнезія), дуже тугоплавкий ($t_{\text{пл}} = 2800^\circ\text{C}$).

Дрібнокристалічний MgO хімічно активний, є основною сполукою: взаємодіє з водою, поглинає CO_2 , легко розчиняється у кислотах (навіть у CH_3COOH). Після сильного прожарювання MgO стає дуже твердим та втрачає хімічну активність.

З оксидами Al, Fe, Zn, Cr оксид магнію утворює подвійні оксиди із структурою шпінелі: MgAl_2O_4 , MgFe_2O_4 .

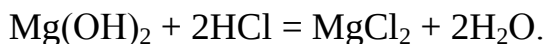
Гідроксид магнію

Завдяки низькій розчинності $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можна виділити з розчинів солей Mg^{2+} у вигляді білого пластівчастого осаду:

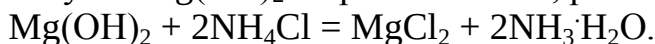


На відміну від гідроксиду берилію гідроксид магнію має лише основні властивості, будучи основою середньої сили, слабкішою, ніж гідроксиди Ca – Ba.

Дія сильних мінеральних кислот призводить до миттєвого розчинення гідроксиду:



У лугах $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не розчиняється, розчиняється у розчинах солей амонію:



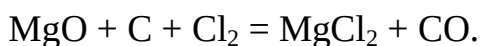
Перебіг даного процесу зліва направо зумовлений тим, що $\text{Mg}(\text{OH})_2$ сильніша основа, ніж $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Магній бурхливо реагує з водою при додаванні NH_4Cl з витісненням H_2 , оскільки NH_4Cl видаляє з поверхні магнію захисну плівку з $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При температурі темно-червоного каління гідроксид магнію дегідратується, перетворюючись на оксид магнію.

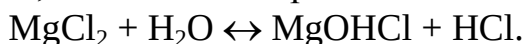
Добування безводних $\square$ ірого $\square$ ення $\square$ магнію

Чисті безводні $\square$ ірого $\square$ ення MgCl_2 не можна добути нагріванням на повітрі кристалогідратів солей, оскільки при цьому відбувається гідроліз солі та утворюється продукт, що містить домішку оксиду-галогеніду, наприклад Mg_2OCl_2 . Зазвичай безводні MgCl_2 добувають, нагріваючи відповідні кристалогідрати у струмі $\square$ ірого $\square$ енню.

Безводні MgCl_2 добувають також з MgCO_3 шляхом його прожарювання та подальшого спікання утвореного MgO з вугіллям у струмі хлору (відновне хлорування):



Гідроліз розчинних солей магнію. Оскільки гідроксид магнію не є сильною основою, солі магнію $\square$ ірого $\square$ ення $\square$ ся у розчині, наприклад:

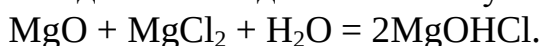


В результаті гідролізу в розчині окрім іонів MgOH^+ утворюються іони $[\text{Mg}_2\text{OH}]^{3+}$, $[\text{Mg}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ тощо і реакція водного розчину солі магнію стає слабкокислою. Помітнішим гідроліз стає при нагріванні розчинів. Сульфати магнію $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ легко розчинні у воді, але $\square$ ірого $\square$ ення $\square$ ся менше, ніж хлорид і нітрат.

Схильність солей магнію до гідролізу використовується в техніці, зокрема, у виробництві магнезійного цементу.

Магнезійний цемент

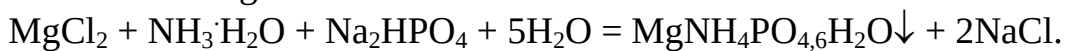
Магнезійний цемент (цемент Сореля) – суміш 30%-ного водного розчину MgCl_2 із заздалегідь прожареним при 800°C MgO . Добута глиноподібна маса через $\square$ ірогока годин твердне у міцний, твердий як мармур моноліт білого кольору, стійкий по відношенню до кислот та лугів:



Основна сіль, що спочатку утворюється, потім полімеризується в ланцюги складу $\text{НОMgO}(-\text{Mg-O-})_n\text{MgCl}$.

Фосфат магнію

Більшість солей Mg(II) розчинні у воді. Погано розчинні солі слабких кислот: MgF_2 , MgCO_3 , $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$, MgC_2O_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, силікат, арсенат. Особливо погано розчинний фосфат магнію-алюмінію; на цьому оснований метод виявлення та якісного визначення Mg^{2+} :



Кристали $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ білого кольору випадають у присутності хлориду амонію, який перешкоджає випаданню Mg(OH)_2 . Кількісне визначення здійснюють шляхом фільтрування добутого осаду, внаслідок чого він перетворюється на бірогосфат магнію $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, який зважують.

Сульфат магнію $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ («епсомська сіль», або «англійська сіль») використовують як проносний засіб, в ін'єкціях – для зняття спазмів судин. У текстильній та паперовій промисловості він служить протравою при фарбуванні матеріалів.

Лекція 18

Лужноземельні метали

Елементи підгрупи кальцію (Ca, Sr, Ba) отримали назву лужноземельних металів. Походження цієї назви пов'язане з тим, що їх оксиди (у давнині їх називали «землями») надають воді лужну реакцію.

Поширення лужноземельних металів. Кальцій - один з найпоширеніших елементів на Землі. Він посідає п'яте місце за поширенням у земній корі. Стронцій і барій мало поширені, радій у незначних кількостях супроводжує уран, при розпаді якого він утворюється. Ca, Sr та Ba входять до складу багатьох гірських порід і мінералів, міститься в ґрунті, природних водах і живих організмах. Як і лужні метали, лужноземельні метали трапляються в природі лише у вигляді катіонів, тому що висока хімічна активність виключає можливість їхнього знаходження у вільному стані. Кальцій трапляється у складі багатьох силікатів, алюмосилікатів, карбонатів, галогенідів, сульфатів:

CaCO₃ - кальцит, вапняк, крейда, мармур, арагоніт, вапняний шпат,

CaSO₄ - ангідрит,

CaSO₄·2H₂O - гіпс,

CaF₂ - флюорит,

Ca₅(PO₄)₃(F,OH) - апатит,

Ca₃(PO₄)₂ - фосфорит,

CaO·Al₂O₃·2SiO₂ - анортит, кальцієвий польовий шпат,

CaO·SiO₂ - воластоніт.

Найбільш відомі мінерали стронцію та барію є сульфатами:

SrSO₄ - целестин,

BaSO₄ – барит, важкий шпат.

Трохи рідше трапляються карбонати:

SrCO₃ - стронціаніт,

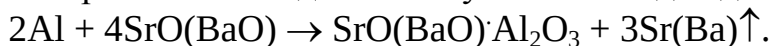
BaCO₃ - вітерит.

Як продукти вивітрювання мінералів сполуки кальцію містяться в більшості природних вод і в основному зумовлюють їхню твердість. У воді морів і океанів кальцій трапляється у вигляді іона Ca²⁺ поряд з аніонами Cl⁻, Br⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ та ін. В 1 л морської води міститься 0,4 г іонів Ca²⁺. Морські тварини використовують сполуки кальцію для побудови кістяків і панцирів, які після смерті організмів накопичуються на дні, внаслідок чого утворюються поклади CaCO₃. Щороку ріки вносять у моря та океани 5·10⁸ т кальцію.

Добування металевих кальцію, стронцію та барію. Лужноземельні метали добувають електрохімічним (катодним) відновленням розплавів солей (як правило, хлоридів або фторидів). Основний метод виробництва кальцію - електроліз розплавленого хлориду в суміші з KCl або CaF₂. Інший метод добування кальцію - алюмотермічний (у вакуумі):

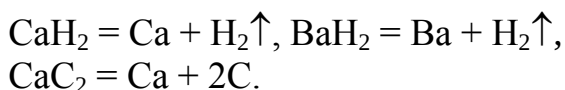


Алюмотермічний метод застосовують також для добування стронцію та барію:



Як відновник використовують також натрій, магній та феросиліцій.

Використовуються також процеси термічної дисоціації:



Фізичні властивості. Лужноземельні метали - метали сріблясто-білого кольору, на повітрі швидко покриваються плівкою з оксидів та нітридів. Належать до числа легких металів, проте їхні густини значно вищі, ніж у лужних металів, оскільки лужноземельні метали містять більше валентних електронів, завдяки яким здійснюються міцніші металічні зв'язки.

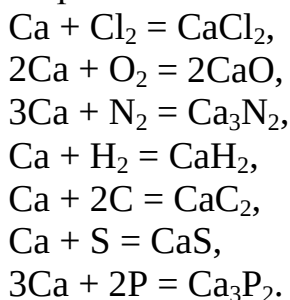
Кальцій досить твердий, стронцій та барій м'якші. Барій за твердістю близький до свинцю, проте на відміну від свинцю барій при розрізуванні легко кришиться, розділяючись на окремі кристали. Як і твердість, температури плавлення лужноземельних металів значно вищі, ніж у лужних металів.

Лужноземельні метали менш легко та меншою мірою, ніж натрій, розчиняються у рідкому аміаку з утворенням синіх розчинів, які мають електричну провідність.

Хімічні властивості лужноземельних металів

Лужноземельні метали за хімічними властивостями нагадують лужні метали, хоча лужноземельні метали і менш реакційноздатні. Характеризуються значною хімічною активністю. Лужноземельні метали - сильні відновники, тобто вони, як і лужні метали, мають велику схильність віддавати електрони і перетворюватися на позитивні іони з конфігурацією інертного газу. У всіх своїх стійких сполуках лужноземельні метали виявляють ступінь окиснення +2. Вони активніші за берилій та магній, причому хімічна активність зростає від Ca до Ba.

Кальцій, стронцій і барій енергійно взаємодіють з активними неметалами (галогенами, киснем) вже за звичайних умов. З менш активними (N_2 , H_2 , C, Si та ін.) реагують при більш менш сильному нагріванні:



Реакції супроводжуються виділенням великої кількості теплоти. На повітрі ЛЗМ при кімнатній температурі подібно до лужних металів швидко вкриваються плівкою оксиду та карбонату, а займаються при температурі близько 500°C .

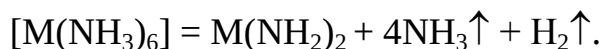
У ряді напруг кальцій та його аналоги розташовані далеко попереду водню у такій послідовності: Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Be. Тому вони легко витісняють водень не лише з розбавлених кислот, але і з води:



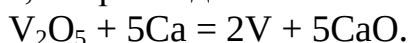
З хлороводною та розбавленою сірчаною кислотами лужноземельні метали реагують з виділенням водню. Реакція з азотною кислотою йде складніше, залежно від її концентрації утворюються різні продукти відновлення. Розбавлену азотну кислоту лужноземельні метали відновлюють головним чином до аміаку або нітрату амонію:



Основними продуктами відновлення концентрованих кислот-окисників є H_2S (для H_2SO_4) та N_2O (для HNO_3). З лугами лужноземельні метали не реагують. ЛЗМ розчиняються в рідкому аміаку з утворенням синіх розчинів, що містять сольватовані електрони. З цих розчинів можна виділити нестійкі комплексні аміакати золотистого кольору складу $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), які поволі розкладаються до відповідних амідів:

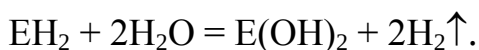


Лужноземельні метали можуть відновлювати багато металів з їхніх оксидів та солей, наприклад:



Гідриди лужноземельних металів. Ca , Sr та Ba утворюють кристалічні EH_2 при безпосередній їх взаємодії з сухим воднем у достатньо м'яких умовах. Ці сполуки мають типово іонний характер, причому аніоном є негативно заряджений водень (H^-).

Гідриди лужноземельних металів - хороші відновники, енергійно взаємодіють з водою за схемою:



На повітрі вони окиснюються, наприклад:



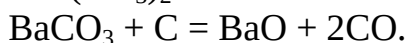
При нагріванні до $\sim 900^\circ$ гідридів лужноземельних металів з їхніми галогенідами в атмосфері водню утворюються стійкі тверді солеподібні речовини з точками плавлення $660\text{--}860^\circ\text{C}$ загальної формули EГН .

Термічна стабільність гідридів зменшується від CaH_2 до BaH_2 , при 600°C всі вони помітно розкладаються.

Оксиди лужноземельних металів

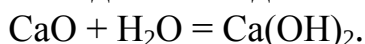
Властивість	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Т.пл., $^\circ\text{C}$	2470	2850	2614	2420	1920
$-\Delta H_f$, кДж/моль	573	609.4	605	590.2	557.6
Густина, г/см ³	3.0	3.6	3.4	4.7	5.7
Твердість (за Моосом)	9.0	6.5	4.5	3.5	3.0
Теплота гідратації, кДж/моль	-23	-37	-65	-83	-106

Оксиди лужноземельних металів у промисловості та у лабораторії добувають не з металів, а термічним розкладом їхніх карбонатів або гідроксидів. Оксид барію зручно також добувати нагріванням нітрату та прожарюванням BaCO_3 з вугіллям:

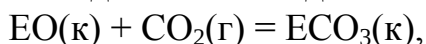


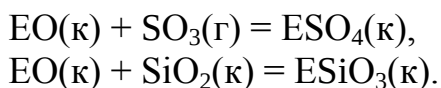
Всі оксиди тугоплавкі, це безбарвні гігроскопічні речовини.

Хімічна активність збільшується при переході від BeO до BaO . Оксиди Ca , Sr та Ba взаємодіють з водою з виділенням великої кількості теплоти, наприклад:



Оксиди EO взаємодіють з кислотними оксидами:

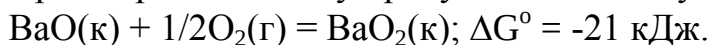




Із збільшенням порядкового номеру Е ці реакції йдуть енергійніше.

ЕО бурхливо реагують і з кислотами.

При нагріванні ВаО у присутності кисню утворюється пероксид барію:

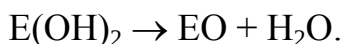


Гідроксиди лужноземельних металів

Гідроксид			Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
Розчинність	E(OH) ₂	при	8·10 ⁻⁶	5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻²	7·10 ⁻²	2·10 ⁻¹
20°C, моль/л							
Друга константа дисоціації			3·10 ⁻⁸	2.5·10 ⁻³	4·10 ⁻³	1.5·10 ⁻¹	2.3·10 ⁻¹
K _{b2}							
Температура розкладу, °C			-	150	550	750	1000

У ряді Be(OH)₂ - Mg(OH)₂ - Ca(OH)₂ - Sr(OH)₂ - Ba(OH)₂ розчинність, сила основ та термічна стійкість зростають. Проте розчинність та сила основ лужноземельних металів менші, ніж у гідроксидів лужних металів. Це пояснюється тим, що заряди іонів лужноземельних металів більші, а розміри менші, внаслідок чого електростатичне тяжіння між іонами лужноземельних металів та іонами OH⁻ сильніше.

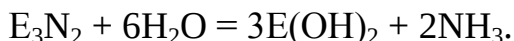
Гідроксиди Ca, Sr та Ba - луги. Гідроксиди E(OH)₂ утворюються з оксидів з меншим виділенням енергії, ніж гідроксиди лужних металів EOH. Внаслідок цього E(OH)₂ термічно менш стабільні, втрачають воду при нагріванні, перетворюючись на оксиди:



У лужних металів подібна реакція спостерігається лише для гідроксиду літію.

Розчин Ba(OH)₂ – баритова вода – лабораторний реактив для відкриття CO₂. Ca(OH)₂ – вапняне молоко, гашене вапно – застосовується як дешева розчинна основа.

Нітриди лужноземельних металів легко і з великим виділенням теплоти розкладаються водою:



Лужноземельні метали можуть утворювати з азотом звичайні нітриди E₃N₂, а також пернітриди M₃N₄, наприклад Ca₃N₄, Sr₃N₄.

Розчинні та нерозчинні солі. Із солей лужноземельних металів добре розчинні у воді нітрати E(NO₃)₂, перхлорати E(ClO₄)₂, ацетати E(CH₃COO)₂, хлориди ECl₂, броміди EBr₂, йодиди EI₂, сульфіді ES, ціаніди E(CN)₂, роданіди (тіоціанати) E(CNS)₂. Більш менш розчинні більшість кислих солей: E(HS)₂, E(HSO₄)₂, E(HCO₃)₂. Більшість же середніх солей лужноземельних металів мало розчинні у воді. До них відносяться сульфати ESO₄, карбонати ECO₃, оксалати EC₂O₄, силікати ESiO₃, фосфати E₃(PO₄)₂, арсенати E₃(AsO₄)₂, фториди EF₂.

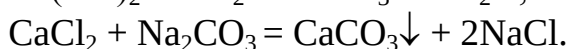
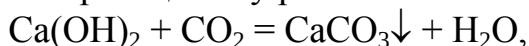
Нітрати лужноземельних металів. Нітрати кальцію та стронцію виділяються у вигляді кристалогідратів, а нітрат барію – без води. Нітрати кальцію та стронцію легкорозчинні у воді, тоді як розчинність Ba(NO₃)₂ та Ra(NO₃)₂ значно менша. Термічна стабільність нітратів зростає при переході від Be(NO₃)₂ до Ba(NO₃)₂. Нітрати

стронцію та барію служать у піротехніці для виготовлення складів, що згорають червоним (стронцій) або зеленим (барій) полум'ям.

Сульфати лужноземельних металів. Сульфати ESO_4 ($\text{E} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$) – одні з найменш розчинних сполук даних металів, причому розчинність знижується із збільшенням розміру катіона. Сульфати стронцію та барію кристалізуються без води, а $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ трапляється у природі (гіпс). Зниження розчинності пов'язане і із зменшенням енергії гідратації двохзарядних катіонів у ряді $\text{Be} - \text{Ba}$, і, мабуть, із зростанням структурної відповідності у тому ж ряді розмірів катіонів E^{2+} і аніона SO_4^{2-} .

Карбонати лужноземельних металів

Карбонати лужноземельних металів добувають дією CO_2 на гідроксиди або обмінними реакціями у розчинах солей E^{2+} з карбонатами лужних металів. Наприклад:



При взаємодії розчиненого у воді CO_2 з нормальними карбонатами утворюються гідрокарбонати, наприклад:



Розчинність карбонатів та сульфатів знижується із збільшенням розміру катіону. На відміну від середніх карбонатів гідрокарбонати добре розчинні у воді.

При нагріванні карбонати розкладаються:

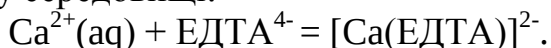


Термічна стійкість карбонатів при переході від BeCO_3 до BaCO_3 зростає.

Комплексоутворююча здатність іонів лужноземельних металів. Комплексоутворююча здатність іонів лужноземельних металів вища, ніж у лужних металів. При переході від лужних металів до лужноземельних металів зменшуються іонні радіуси, а заряд збільшується у два рази. Тому поляризуюча сила E^{2+} набагато більше E^{1+} , що і веде до кращої комплексоутворюючої здатності лужноземельних металів.

Іони M^{2+} не мають порожніх комірок, необхідних для надання ліганду, щоб утворити донорно-акцепторний зв'язок і, крім того, не мають електронних пар, придатних для утворення π -дативного зв'язку. Тому комплексні сполуки елементів ІІА групи повинні бути побудовані за рахунок іон-іонної або іон-дипольної взаємодій. Отже, найсильнішим комплексоутворювачем у ряді $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ буде іон Be^{2+} завдяки його маленькому розміру та великій густині заряду. А найбільш нестійкі комплекси утворює барій. Таким чином, у ряді $\text{Be} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ стійкість координаційних сполук падає. Кальцій та стронцій дають аквакомплекси $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_6]\Gamma_2$, де $\Gamma = \text{Cl}$ та Br . Розчинення лужноземельних металів у рідкому аміаку веде до утворення нейтральних комплексів $[\text{E}(\text{NH}_3)_6]$, які повністю розкладаються водою. Безводні хлориди, броміди та йодиди здатні приєднувати молекули NH_3 з утворенням аміакатів складу $\text{M}\Gamma_2 \cdot 8\text{NH}_3$, стійкість яких падає у ряді $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$. У водних розчинах елементи ІІА групи можуть реагувати з кисневмісними хелатоутворюючими речовинами. Серед них найбільш важливими є комплексони – поліаміно-поликарбонові кислоти, які мають високу (до 12) дентатність та містять як кисень, так і азот-донорні атоми. Найміцніші комплекси виникають, коли координу-

ються і азот, і кисень з утворенням 5-членних хелатних циклів. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} утворюють з комплексонами хелатні комплекси високої стійкості. Найширше застосовуються комплекси з етилендіамінтетраацетатом (ЕДТА), що утворюються у лужному середовищі:



Величини K_y комплексів з ЕДТА:

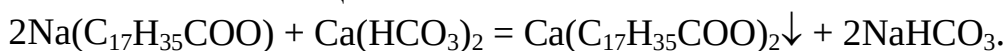
Комплексопат	MgA^{2-}	CaA^{2-}	SrA^{2-}	BaA^{2-}
$pK_y MA^{2-}$	8.69	10.70	8.63	7.76

У цьому ряді максимальна стабільність спостерігається для комплексів Ca^{2+} . Це пояснюється тим, що для хелатних комплексів дуже важливий принцип структурної, геометричної відповідності: центральний іон не повинен бути дуже маленьким і дуже сильним поляризатором. Таким чином, для полідентатних лігандів зміна стійкості у ряді $Ca - Ba$ складніша, ніж для монодентатних.

Твердість води

Природну воду, що містить у розчині значну кількість іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у вигляді солей кальцію та магнію, називають твердою. При невеликому вмісті солей кальцію або магнію (менше 80 мг Ca^{2+} або 50 мг Mg^{2+} на 1 л води) або в їх відсутності природну воду вважають м'якою.

У твердій воді погано піниться мило, що являє собою суміш натрієвих солей стеаринової та пальмітинової кислот, це зумовлене утворенням нерозчинних кальцієвих та магнієвих солей цих кислот:



Згідно введеному тепер стандарту, твердість води H вимірюється у мілімолях кількості речовини еквівалентів Ca^{2+} та Mg^{2+} , що містяться в 1 л води. 1 ммоль твердості відповідає 20,04 мг Ca^{2+} /л або 12,16 мг Mg^{2+} /л. Якщо у воді містяться солі кальцію та магнію, то твердість виражається сумою ммоль кількості речовини еквівалентів Ca^{2+} та Mg^{2+} в 1 л води:

$$T = \frac{mgCa^{2+} / л}{20.04} + \frac{mgMg^{2+} / л}{12.16}.$$

Розрізняють твердість карбонатну (тимчасову, усувну) та некарбонатну (постійну, неусувну).

Твердість води, зумовлена гідрокарбонатами кальцію та магнію, називається тимчасовою, оскільки вона усувається простим кип'ятінням води: гідрокарбонати перетворюються на середні карбонати:



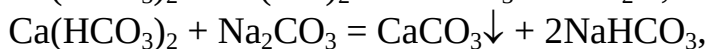
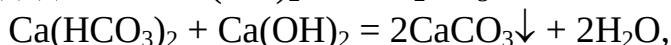
випадають в осад або кристалізуються на стінках посудини.

Твердість, що залишається після кип'ятіння води, називається постійною. Вона спричинена присутністю у воді сульфатів та хлоридів кальцію та магнію, які не розкладаються при кип'ятінні води.

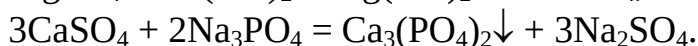
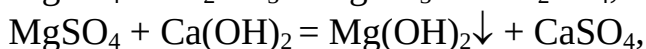
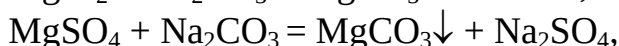
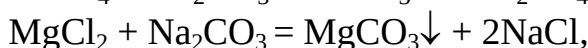
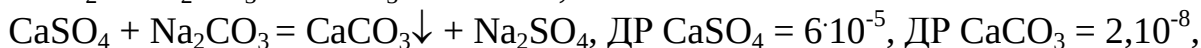
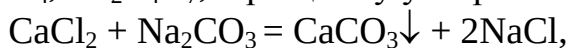
Загальна твердість знаходиться як сума:

$$T_{\text{загальна}} = T_{\text{карбонатна}} + T_{\text{некарбонатна}}.$$

Способи усунення твердості. Усунення твердості води полягає у видаленні з неї іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Твердість води усувають фізичними та хімічними методами. Тимчасова твердість усувається кип'яченням води, а також підвищенням рН води при додаванні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або Na_2CO_3 :



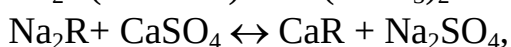
Постійну твердість усувають введенням деяких реагентів: Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, при цьому утворюються нерозчинні сполуки кальцію та магнію:



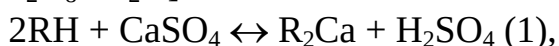
Радикальніший спосіб зм'якшення твердої води полягає у додаванні до неї комплексонів. При цьому двохзарядні іони Ca^{2+} та Mg^{2+} зв'язуються у міцні хелатні комплекси та стають інертними по відношенню до мила, не осідають на стінках котлів високого тиску тощо.

Широко використовується метод демінералізації води за допомогою іонообмінних колон. Іоніти – тверді матеріали, здатні до іонного обміну. Іоніти є твердими поліелектролітами, у яких іони одного знаку заряду закріплені на твердій матриці, а іони протилежного знаку заряду здатні переходити до розчину та замінюватися на інші іони того ж знаку заряду. За характером обмінюваних іонів серед іонітів розрізняють катіоніти та аніоніти. Катіонітами називають складні речовини, нерозчинні у воді, здатні обмінювати свої катіони (наприклад Na^+ та H^+ на Ca^{2+} та Mg^{2+}).

Для усунення твердості методом іонного обміну воду пропускають крізь шар катіоніту. При цьому катіони Ca^{2+} та Mg^{2+} , що знаходяться у воді, обмінюються на катіони Na^+ або H^+ , що містяться у вживаному катіоніті:

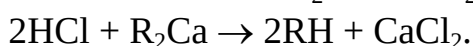
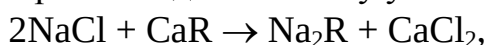


де R може бути складним алюмосилікатним іоном, наприклад $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.



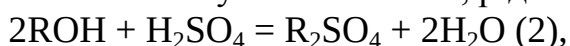
де R – складний органічний радикал.

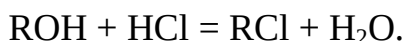
Після заміщення великої частини іонів Na^+ або H^+ катіонит регенерують витримкою його протягом деякого часу у контакті з насиченим розчином NaCl або HCl (H_2SO_4):



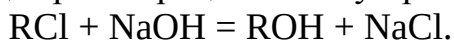
Катіонування застосовується для очищення не лише природних, але й стічних вод.

У аніонообмінних смолах активними є основні групи $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. Обмінними аніонами служать іони OH^- , рідше Cl^- та інші аніони. Процеси аніонування:





процес регенерації аніоніту проводять за допомогою розчину NaOH:



Шляхом послідовної обробки води за допомогою катіоніту та аніоніту (процеси (1) та (2)) здійснюють демінералізацію – знесолення води, так можна добути дистильовану воду.

Переробка та використання природних сполук кальцію

Вапно. Початковою сировиною для добування вапна служить вапняк. Вапняк піддають випаленню, він розкладається з утворенням оксиду кальцію – негашеного вапна. Негашене вапно є білим дуже вогнестійким порошком. При додаванні води негашене вапно піддається гасінню з виділенням великої кількості теплоти, внаслідок чого утворюється гідроксид кальцію - гашене вапно.

Гашене вапно, приготоване з певною кількістю води, є пастою, що має характер колоїдного гелю. Суміш гашеного вапна з піском (1 частина на 3-4 частини піску) і водою називається вапняним розчином і служить для того, щоб скріплювати цеглини при кладці стін. Твердіння вапняного розчину відбувається спочатку через випаровування води і поглинання її пористою цеглиною, при цьому утворюються кристали гідроксиду кальцію, які цементують пісок; а потім в результаті поглинання гашеним вапном діоксиду вуглецю з повітря і утворення карбонату кальцію. Зважаючи на виділення води при твердненні вапняного розчину в побудованих з його допомогою будівлях довгий час зберігається вогкість.

Гашене вапно застосовується для добування соди, NaOH, хлорного вапна CaOCl_2 та інших сполук кальцію, вапняних добрив та захисних засобів для рослин (вапняно-сірчаний відвар), для пом'якшування води, дублення шкір, нейтралізації стічних вод, добування органічних кислот з рослинних соків і виділення цукру з меляси.

Мармур є прекрасним матеріалом для скульптурних робіт, виготовлення електричних розподільних щитів і панелей.

Крейда використовується як мінеральна фарба, як основа складів для поліровки, в паперовій та гумовій промисловості як наповнювач, для виробництва зубного порошку, для виготовлення шкільної крейди.

Гіпс

Алебастр, або палений гіпс – гідрат складу $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, або $\text{CaSO}_{4,0,5}\text{H}_2\text{O}$. Його добувають випаленням гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $150-180^\circ\text{C}$. При змішуванні з водою дрібні кристали алебастру розчиняються, приєднують воду, а потім кристалізуються у вигляді довгих голок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Алебастр

Гіпс

Лекція 19

Хром, молібден, вольфрам

Елементи VIB групи періодичної системи - хром, молібден і вольфрам - утворюють підгрупу хрому.

Знаходження в природі елементів підгрупи хрому

Всі три представники VIB групи відносяться до досить розповсюджених елементів. Хром за поширеністю перевершує нікель і кобальт. Відповідно до загальної геохімічної закономірності вміст більш важких аналогів - молібдену та вольфраму - значно менший. Елементи підгрупи хрому трапляються лише у вигляді сполук. Хром і вольфрам у природі частіше перебувають у вигляді сполук з киснем (оксиди, важкорозчинні солі кисневмісних кислот), а молібден - із сіркою (сульфіди). Хром іноді трапляється як супутник алюмінію, наприклад, у мінералах рубін і смарагд, у яких атоми алюмінію в невеликому ступені заміщені на атоми хрому; шпінелях, силікатах.

Головне джерело хрому -

FeCr_2O_4 (або $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)- хроміт, або хромистий залізняк, що представляє собою шпінель, у якій Cr(III) займає октаедричні порожнечі, а Fe(II) - тетраедричні. У хроміті залізо може бути частково заміщене на Mg, а хром заміщений на Al. Кристалічна структура (кубічна) хроміту аналогічна структурі магнетиту (магнітного залізняку) Fe_3O_4 .

Технічне значення має також

PbCrO_4 – крокоїт, у якому й був відкритий хром в 1798 р. (червона свинцева руда).

Вміст молібдену в рудах не перевищує 1-2 % (мас.). У промисловості для виділення молібдену використовують такі мінерали:

MoS_2 - молібденіт, молібденовий блиск,

PbMoO_4 - вульфеніт (жовта свинцева руда),

CaMoO_4 - повеліт.

Вольфрам знаходять майже винятково у вигляді вольфраматів (солей вольфрамової кислоти H_2WO_4) двовалентних металів. До них відносяться

CaWO_4 - шеєліт (тунгстейн),

$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ - вольфраміт - твердий розчин і (або) суміш ізоморфних FeWO_4 і MnWO_4 ,

PbWO_4 - штольцит.

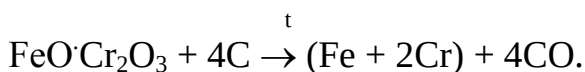
Рідше трапляються

WO_3 - тунгстит,

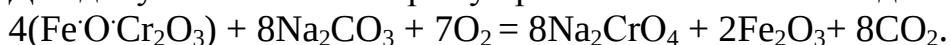
WS_2 - вольфрамовий блиск (у суміші з молібденовим).

Способи добування

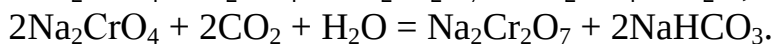
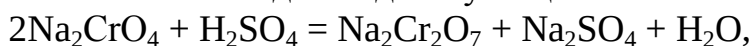
Хром використовують в основному для легування сталей, тому зазвичай виплавляють сплав ферохром. Його добувають відновленням хроміту:



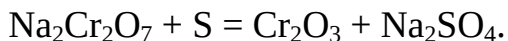
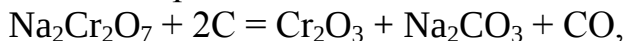
Для добування чистого хрому хроміт сплавляють із содою при доступі повітря:



Хромат натрію, що утворився, розчиняють у воді, добутий розчин обробляють сірчаною кислотою або діоксидом вуглецю:



При концентруванні розчину виділяється дихромат натрію, що відновлюють вугіллям або сіркою:



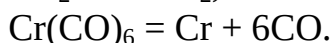
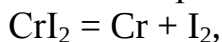
Оксид хрому Cr_2O_3 відновлюють алюмінієм або силіцієм:

$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к}) + \text{Al}(\text{к}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Cr}(\text{к})$, $\Delta G^0_{298} = -523$ кДж, $\Delta H^0_{298} = -498.8$ кДж (реакція Бекетова),

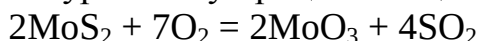


Використати вуглець при добуванні чистого металу не можна, тому що утворюються карбіди хрому.

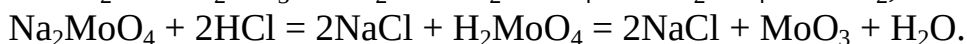
Металевий хром виходить також при електролізі водного розчину, що містить CrO_3 ($\approx 25\%$) і H_2SO_4 ($\approx 0.2\%$); застосовують також електроліз розчину сульфату хрому або розплавлених солей (фториди хрому в суміші із фторидами лужних металів). При електролізі добувають особливо чистий хром. Хром особливої чистоти добувають також термічним розкладанням німічних сполук (галогенідів, карбонілів):



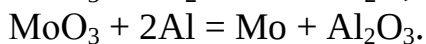
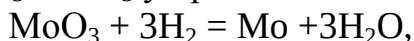
Для виробництва молібдену молібденові руди піддають флотації, утворені концентрати переробляють пірометалургійним або гідрометалургійним методами. У пірометалургійному процесі концентрат обпалюють



або сплавляють із карбонатом натрію в присутності повітря з подальшою обробкою плаву концентрованою соляною кислотою:



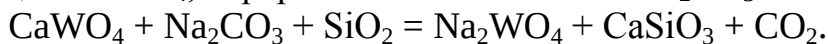
У гідрометалургійному методі молібден зазвичай витягають у вигляді парамолібдату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, термічним розкладанням якого добувають MoO_3 . MoO_3 у промисловості відновлюють воднем або алюмінієм:



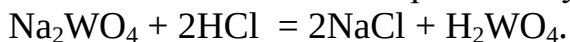
Відновлювати молібден вугіллям не можна, тому що при цьому утворюються карбіди, а не метал.

У значних кількостях виробляють сплав феромолібден, що утворюється при відновленні MoO_3 за допомогою феросиліцію.

При виробництві вольфраму руди збагачують флотацією, а також гравітаційним, електростатичним і магнітним методами. Концентрати, що містять вольфрамат кальцію CaWO_4 , переробляють спіканням з Na_2CO_3 і SiO_2 :



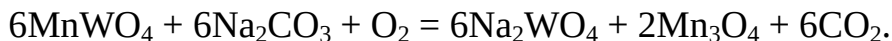
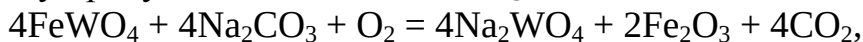
Na_2WO_4 за допомогою HCl переводять у вольфрамову кислоту H_2WO_4 :



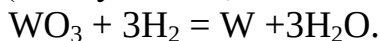
Прожарюванням H_2WO_4 добувають оксид WO_3 :



Концентрати руд, що містять $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, обробляють розчином лугу або спікають у присутності кисню з Na_2CO_3 :



Далі добувають H_2WO_4 і потім WO_3 . Вольфрам добувають відновленням WO_3 воднем (або вуглецем, для чого використовують чисті сорти сажі):



Використають також газофазний метод добування молібдену та вольфраму за рахунок реакції взаємодії EF_6 з воднем при високій температурі (1200°C).

Більші кількості вольфраміту використовують для виробництва феровольфраму.

Особливо чисті молібден і вольфрам добувають термолізом карбонілів.

При відновленні MoO_3 і WO_3 метали виходять у вигляді порошків. Компактні метали добувають головним чином методом порошкової металургії. Цей спосіб складається із пресування порошку в заготівлю й спікання заготівлі в атмосфері водню.

Фізичні властивості. У вигляді простих речовин хром, молібден та вольфрам - сірувато-білі блискучі метали. Стійкі за звичайних умов модифікації мають структуру об'ємноцентрованого куба (к.ч. 8).

На властивості цих металів великий вплив чинять домішки. Дуже чисті метали добре піддаються механічній обробці, прокату, пластичні. Чистий хром недостатньо твердий, а технічний хром - найтвердіший метал. Чисті молібден та вольфрам значно м'якші, однак сліди домішок також збільшують їхню твердість та крихкість.

Всі три метали є найбільш тугоплавкими у своїх d-рядах, а вольфрам взагалі найбільш тугоплавкий зі всіх металів. Як відомо, висока температура плавлення свідчить про помітний ковалентний внесок у хімічний зв'язок. Збільшенням ковалентного внеску у хімічний зв'язок і спричинене підвищення температури плавлення у ряді $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$, а також зростання теплоти атомізації (сублімації) у тому самому ряді: $\Delta H^\circ_{\text{сублім}, 298}$, кДж/моль $\text{Cr} - 368$, $\text{Mo} - 669$, $\text{W} - 878$.

Елементи підгрупи хрому парамагнітні.

Хімічні властивості хрому, молібдену та вольфраму

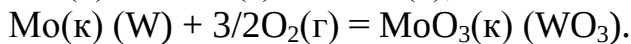
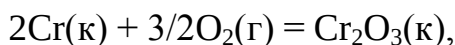
У хімічному відношенні хром, молібден та вольфрам досить інертні, причому, як і в інших підгрупах d-елементів, із зростанням порядкового номера хімічна активність помітно знижується.

Молібден та вольфрам внаслідок лантаноїдного стиснення мають близькі радіуси атомів та іонів E^{+6} , тому за своєю хімічною поведінкою вони набагато сильніше відрізняються від хрому, ніж між собою.

Вищий ступінь окиснення, як і у елементів головної підгрупи, дорівнює +6. Тенденція до утворення стійких сполук у вищому ступені окиснення у ряді Cr-Mo-W збільшується, а в нижчому - падає. Для хрому найбільш стійкі похідні Cr(III) , а для молібдену та вольфраму - в ступені окиснення +6. Можливі також сполуки, де хром та його аналоги виявляють ступені окиснення 0 +1, +2, +4, +5.

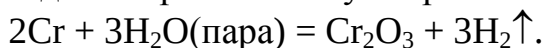
При кімнатній температурі хром, молібден та вольфрам стійкі до повітря та води. За звичайних умов всі три метали помітно взаємодіють лише із фтором, але при

достатньому нагріванні більш менш енергійно сполучаються і з іншими типовими неметалами: киснем, галогенами, халькогенами, елементами VA групи (окрім Bi), неметалами IVA групи, бором. При цьому зберігається загальна тенденція: у більшості випадків молібден та вольфрам окиснюються до ступеня окиснення +6, хром – до +3.



В атмосфері фтору хром перетворюється на трифторид CrF_3 , а молібден та вольфрам – на вищі фториди MoF_6 , WF_6 , при хлоруванні утворюються CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_6 відповідно. Сіркою хром окиснюється до суміші сульфідів, в якій при надлишку сірки переважає Cr_2S_3 , а молібден та вольфрам – до дисульфідів MS_2 . З азотом, вуглецем всі метали підгрупи хрому утворюють високотверді та жароміцні нітриди (M_2N , M_5N_2 , MN і так далі) та карбіди ($(\text{M}_2\text{C}, \text{MC}$ і так далі).

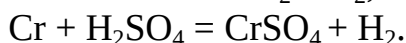
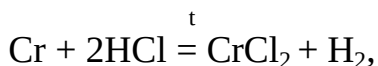
Гідриди хрому, молібдену і вольфраму нестійкі і утворюються лише при високому (>100 кПа) тиску водню. Для хрому відомий лише гідрид CrH , що узгоджується із загальною закономірністю зменшення стійкості гідридів d-металів при русі в періодах зліва направо і в групах зверху вниз. З водою елементи підгрупи хрому взаємодіють при сильному нагріванні:



Взаємодії з водою перешкоджає тонка, але дуже міцна поверхнева оксидна плівка.

У ряді стандартних електродних потенціалів хром, молібден та вольфрам стоять перед воднем, хром – між цинком та залізом, проте вони мало схильні до корозії завдяки оксидній плівці. У молібдену та вольфраму корозійна стійкість у кислих середовищах різко зростає, оскільки склад їхніх пасивуючих плівок близький до ангідридів відповідних кислот (MoO_3 та WO_3) внаслідок підвищення стабільності вищого ступеня окиснення у ряді Cr-Mo-W. Якщо оксидну плівку зруйнувати хімічно, термічно або іншим способом, то метали досить легко реагують із сильними кислотами та їхніми сумішами.

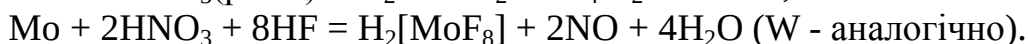
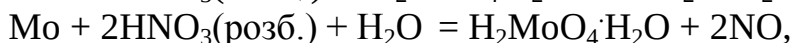
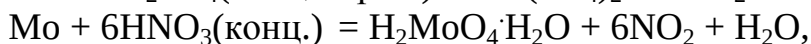
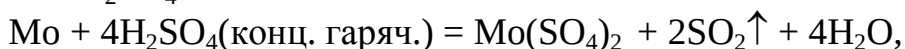
Хром розчиняється у розбавлених кислотах HCl та H_2SO_4 , при цьому утворюються солі хрому(II):



Концентрована H_2SO_4 , HNO_3 та царська горілка на холоді пасивують хром, а гарячі – окиснюють його до солей хрому(III):

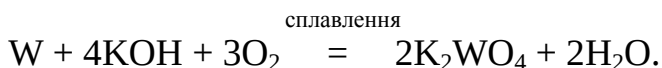
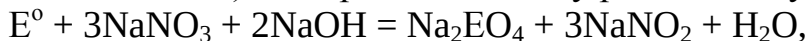


На молібден не діють розбавлені HCl та H_2SO_4 , він реагує з гарячою концентрованою сірчаною кислотою, азотною кислотою, царською горілкою та сумішами HNO_3 з HF або H_2SO_4 .



Вольфрам стійкіший до кислот, ніж молібден. Він дуже стійкий по відношенню до всіх звичайних кислот та їхніх сумішей, окрім $\text{HF} + \text{HNO}_3$ та царської горілки.

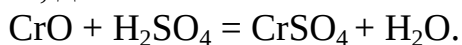
Розчини лугів на всі три метали практично не діють. У присутності окисників (NaNO_3 , KClO_3 , O_2) вони розчиняються у розплавах лугів.



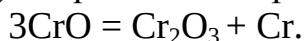
Сполуки хрому(II)

Оксид хрому(II) можна добути обережним зневодненням $\text{Cr}(\text{OH})_2$ у відновній атмосфері. Утворюється також при окисненні амальгами хрому повітрям на холоду.

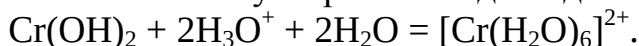
CrO чорного кольору, пірофорний, має основний характер. Розчиняючись у кислотах, дає солі Cr^{2+} :



CrO , як і інші сполуки хрому(II), має велику відновну активність. При невеликому нагріванні диспропорціонує:

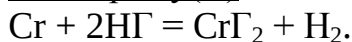


Гідроксид хрому(II) малорозчинний, утворюється при обробці розчинів солей Cr^{2+} лугами. $\text{Cr}(\text{OH})_2$ жовтого кольору, виявляє лише основні властивості, взаємодіє лише з кислотами з утворенням відповідних солей $\text{Cr}(\text{II})$:



$\text{Cr}(\text{OH})_2$ - сильний відновник, легко окиснюється киснем повітря до Cr_2O_3 .

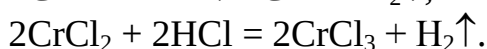
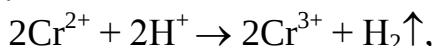
Солі хрому(II). Все галогеніди хрому(II) можна добути за реакцією:



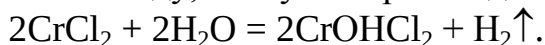
Можливі і інші методи, зокрема, відновлення $\text{Cr}\Gamma_3$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) воднем при нагріванні, взаємодія CrCl_2 з HF . Аналогічно можна добути і інші солі хрому(II).

Аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ синього кольору; таке ж забарвлення мають кристалогідрати, наприклад $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

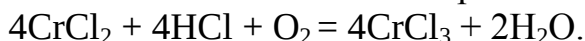
Іон Cr^{2+} є настільки сильним відновником, що здатний витіснити водень за схемою:



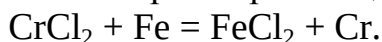
Відновлює воду, поступово розкладаючи її з виділенням водню:



Легко окиснюється киснем повітря:



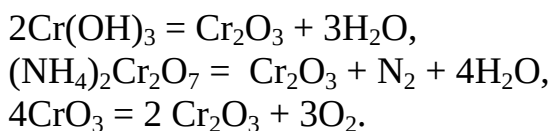
Разом з тим при нагріванні дихлорид хрому відновлюється залізом:



Cr^{2+} входить до складу комплексів $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_2$, $\text{M}_2[\text{Cr}\Gamma_4]$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ тощо.

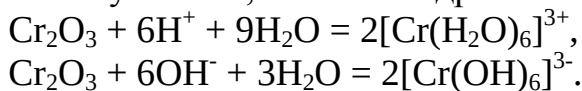
Сполуки хрому(III)

Оксид хрому(III) добувають при прожарюванні $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, суміші $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ із силіцієм, сіркою або вуглецем. Утворюється також при горінні металу в кисні, при термічному розкладі CrO_3 :

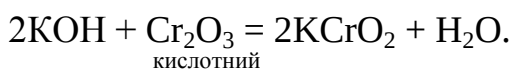
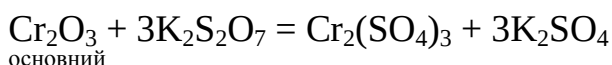
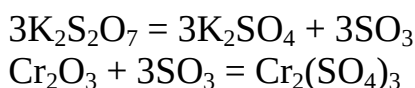


Cr_2O_3 - темно-зелений порошок, а у кристалічному стані - чорний з металевим блиском, дуже тугоплавкий та твердий.

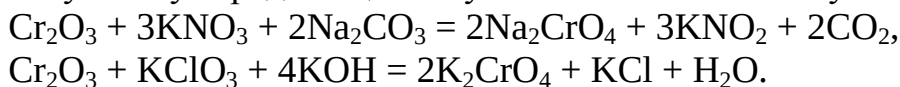
Сильно прожарений або компактний оксид хрому(III) хімічно інертний, але за звичайних умов він, як і його гідратована форма, виявляє амфотерні властивості:



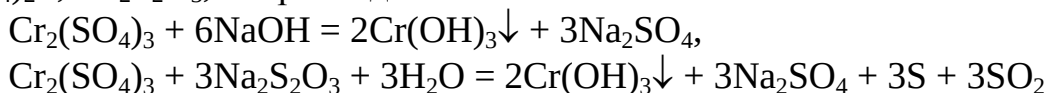
Амфотерна природа Cr_2O_3 виявляється також при його сплавленні з різними реагентами.



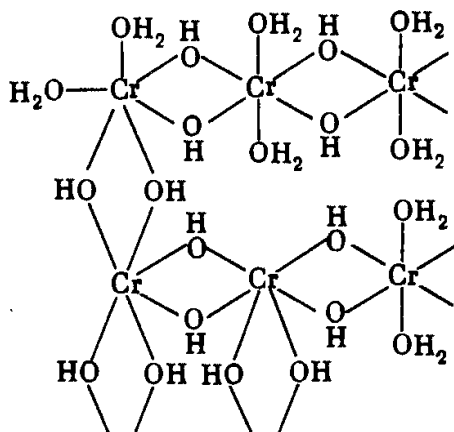
У лужному середовищі сполуки Cr^{+3} окиснюються у Cr^{+6} :



Гідроксид хрому(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ утворюється при взаємодії солей Cr^{3+} з лугами або аміаком у розчині та при гідролітичному розкладі цих солей за участю M_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, наприклад:



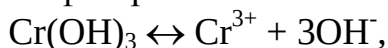
Гідроксид хрому(III) має змінний склад $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і являє собою багатоядерний шаруватий полімер. Його структурними одиницями є октаедри $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ та $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, зв'язані між собою олова OH -містками.



При нагріванні $\text{Cr}(\text{OH})_3$ переходить спочатку в метегідроксид $\text{CrO}(\text{OH})$, або HCrO_2 , а потім в оксид Cr_2O_3 .

Гідроксид хрому(III) осідає з розчинів у вигляді об'ємистого пластівчастого сіро-голубувато-зеленого осаду, важкорозчинний. Вільний HCrO_2 являє собою синювато-сірі кристали, втрачає воду при 430°C із сильним саморозігріванням.

Подібно до гідроксидів алюмінію та цинку, гідроксид хрому(III) має ясно виражені амфотерні властивості. У спрощеному вигляді можна записати:



Як основні, так і особливо кислотні властивості $\text{Cr}(\text{OH})_3$ виражені досить слабо.

Свіжодобутий гель гідроксиду хрому добре розчиняється у присутності кислот та лугів. При розчиненні $\text{Cr}(\text{OH})_3$ у кислотах утворюються похідні іону $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ фіолетового кольору:

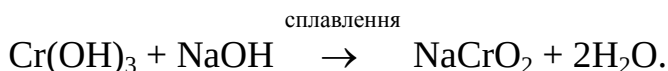


При розчиненні у розчинах лугів гідроксид хрому(III) дає зелені гідроксохромати(III) $\text{M}_n^+[\text{Cr}(\text{OH})_{n+3}]$ ($n = 1, 2, 3$; n зростає із збільшенням концентрації луку), наприклад:

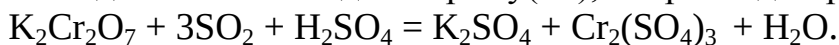


$\text{Cr}(\text{OH})_3$ розчиняється також у надлишку аміаку, причому хром частково переходить у комплексний іон $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

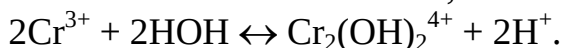
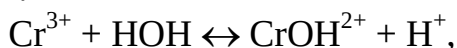
При сплавленні $\text{Cr}(\text{OH})_3$ з лугами утворюються метакроміти:



Солі хрому(III). Солі хрому(III) зазвичай добувають виходячи не з металу, а шляхом відновлення похідних хрому(VI), наприклад за рівнянням

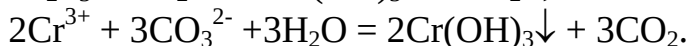
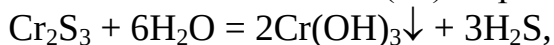


Солі хрому(III) забарвлені у кольори від зелених до синьо-фіолетових. Солі хрому(III) багато у чому схожі на солі алюмінію. У розчині солі $\text{Cr}(\text{III})$ більшою чи меншою мірою гідролізуються, залежно від концентрації та температури утворюються різні за складом та будовою продукти гідролізу, зокрема двоядерні та поліядерні:

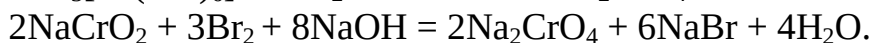
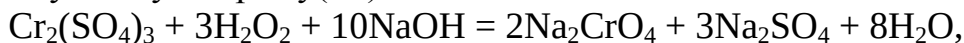


Далі може відбуватися полімеризація цих комплексів.

Солі слабких кислот $\text{Cr}(\text{III})$ гідролізуються повністю:

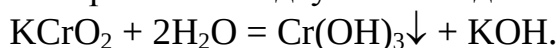


У лужному середовищі солі хрому(III) під дією окисників досить легко переходять у сполуки хрому(VI):

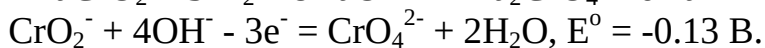
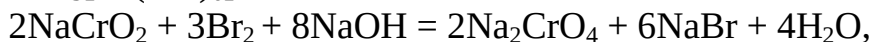
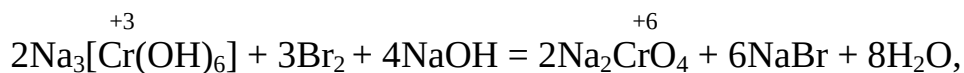


Хроміти - це солі типу $\text{M}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$, $\text{M}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, вони схожі на алюмінати, але менш стійкі. При прожарюванні гідратованих хромітів утворюються безводні хроміти, наприклад, KCrO_2 . Аналогічні безводні хроміти виходять сплавленням Cr_2O_3 з оксидами інших металів.

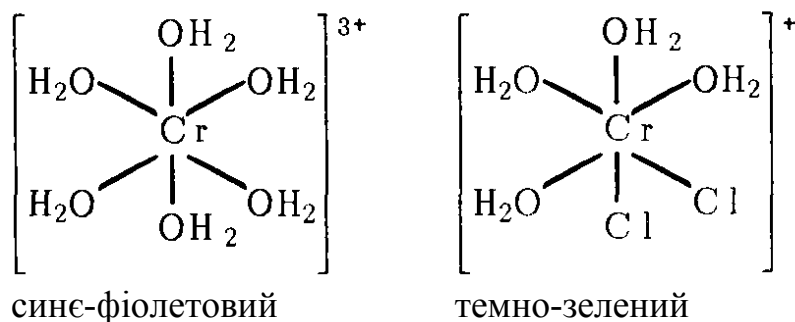
Оскільки кислотні властивості гідроксиду хрому виражені досить слабо, то розчинні хроміти за відсутності надлишку лугу гідролізуються практично повністю:



Під дією окислювачів в лужному середовищі хроміти переходять в хромати:



Гідратна ізомерія хлоридів хрому(III). Залежно від умов (температура, концентрація, pH) склад аквакомплексів хрому(III) змінюється, що супроводжується зміною їхнього забарвлення від фіолетового до зеленого.



Так, у водному розчині при нагріванні $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ піддається таким перетворенням:



При кристалізації з розчинів можуть бути виділені ізомери:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрому(III),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гідрат хлориду хлоропентааквахрому(III),

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – дигідрат хлориду дихлоротетрааквахрому(III).

Ізомерія гідратів хлориду хрому(III) зумовлена різним розподілом одних і тих самих груп (H_2O та Cl^-) між внутрішньою та зовнішньою координаційними сферами. Ізомерія, зумовлена неоднаковим розподілом молекул води та зовнішньосферних іонів між внутрішньою та зовнішньою сферами комплексних сполук, називається гідратною.

Комплексні сполуки та подвійні солі хрому(III)

Для хрому(III) дуже характерні численні комплексні сполуки як аніонного, так і катіонного типу. У всіх комплексах $\text{Cr}(\text{III})$ має к.ч. 6. З катіонних відомі аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, амінокомплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, змішанолігандні, наприклад $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. Відомі багато ацидокомплексів типу $[\text{CrX}_6]^{3-}$, де X – монодендатний ліганд типу F^- , Cl^- , CN^- , NCS^- , або частина полідендатного аніону, наприклад $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

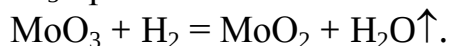
З подвійних солей хрому(III) найпоширенішою є подвійна сіль хрому та калію – хромокалієвий галун $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Він викристалізовується з розчинів, що містять фіолетовий сульфат хрому та сульфат калію, у вигляді великих октаєдрів темно-фіолетового кольору, ізоморфних з алюмокалієвим галуном.

Кисневі сполуки молібдену і вольфраму в нижчих ступенях окислення

Оксиди E(IV) та E(V). Для молібдену відомі оксиди MoO_2 і Mo_2O_5 , для вольфраму - WO_2 . Відомий також оксид CrO_2 , аналогічний оксидам молібдену і вольфраму.

Добування оксиду хрому (IV), або діоксиду хрому CrO_2 проводять обережним окисленням Cr_2O_3 під тиском кисню.

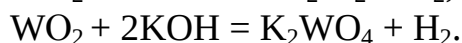
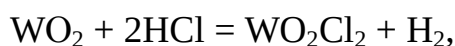
Оксид молібдену(IV), або діоксид молібдену, MoO_2 , утворюється при окислюванні молібдену водяною парою при 800°C , а також при відновленні MoO_3 воднем або NH_3 при $t < 470^\circ\text{C}$:



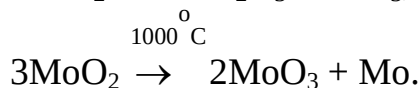
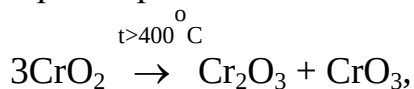
Оксид вольфраму(IV), або діоксид вольфраму, WO_2 , добувають відновленням WO_3 металевим вольфрамом або воднем.

CrO_2 чорного кольору, він проявляє здатність зберігати одного разу надану йому намагніченість (феромагнітні властивості). MoO_2 - порошок буро-фіолетового кольору, добре проводить електричний струм. WO_2 - порошок бурого кольору.

Діоксиди хрому та його аналогів - хімічно інертні речовини, що пояснюється міцністю їхньої кристалічної решітки. Вони нерозчинні у воді, важко розчиняються в кислотах і лугах. Проявляють скоріше слабо виражені кислотні, ніж основні функції. Це підтверджується можливістю добування високотемпературним синтезом сполук типу K_2MoO_3 , Ba_2MoO_4 . WO_2 при взаємодії з кислотами і лугами виділяє водень:



При нагріванні CrO_2 і MoO_2 диспропорціонують:



WO_2 - одна з найбільш термостійких сполук вольфраму (т.пл. 1500°C). Він плавиться і переганяється без розкладання. При нагріванні в кисні окислюється в WO_3 .

Відповідні EO_2 гідроксиди невідомі.

Mo_2O_5 добувають нагріванням розрахованої кількості тонкоподрібненого металевого молібдену з MoO_3 до 750°C . Це тверда речовина фіолетового кольору, розчинна при нагріванні у кислотах.

Лекція 20

Сполуки молібдену та вольфраму

Молібденова та вольфрамова «сині». Т.з. молібденову синь та вольфрамову синь добувають м'яким відновленням або підкислених розчинів молібдату або вольфрамату, або водної суспензії MoO_3 або WO_3 такими реагентами, як Sn^{2+} , SO_2 , N_2H_4 , H_2S , HI , глюкоза. Синь є сумішшю гідратованих оксидів невизначеного складу з проміжним ступенем окиснення елементу від +5 до +6, що мають у розчині інтенсивне блакитне забарвлення.

Наприклад, молібденову синь складу $\text{MoO}_{2,75} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ можна добути за реакцією $4(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O} = 4\text{MoO}_{2,75} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{S} + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

«Сині» є фазами змінного складу та займають проміжне положення між твердими розчинами та власне хімічними сполуками.

Вольфрамові бронзи. Для вольфраму відомий ще один тип твердих сполук змінного складу - т.зв. «вольфрамові бронзи». Вони являють собою вольфрамат лужних і лужноземельних металів із змінним вмістом катіона, наприклад Na_xWO_3 , де $0 \leq x \leq 1$. При $x = 0$ це просто оксид вольфраму, WO_3 , в якому ступінь окиснення вольфраму дорівнює +6. При $x = 1$ це NaWO_3 , в якому ступінь окиснення вольфраму дорівнює +5.

Вольфрамові бронзи утворюються в результаті часткового відновлення вольфраматів лужних та лужноземельних металів, наприклад воднем, натрієм, цинком, вольфрамом при нагріванні, а також при електролітичному відновленні розплавлених вольфраматів.

Структурними одиницями кристалів вольфрамових бронз є радикали WO_3 , що утворюють кубічну ґратку. У порожнинах кристалічної решітки впроваджені іони катіоноутворювачів (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Tl, Pb), а решта електронів делокалізовані в межах всієї ґратки. Наявність делокалізованих електронів надає кристалу металеві властивості. Вольфрамові бронзи мають металевий блиск, високу тепло- і електропровідність, що має електронний характер. Чим ближче x до одиниці (NaWO_3), тим металеві властивості виражені сильніше. У міру зменшення вмісту катіоноутворювача властивості стають все більш неметалічними, аж до прояву діелектричного характеру у WO_3 . Колір вольфрамових бронз залежно від складу змінюється від золотисто-жовтого при $x \sim 0.9$ до блакитно-фіолетового при $x \sim 0.3$.

Вольфрамові бронзи виключно інертні. Вони нерозчинні у воді та у всіх кислотах, за винятком плавикової; вони відновлюють аміачний розчин AgNO_3 до металевого срібла і окислюються киснем у присутності основ з утворенням вольфрамату:



Кисневі сполуки Cr, Mo, W зі ступенем окиснення (VI)

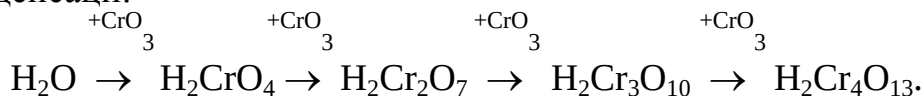
Сполуки хрому(VI)

Оксид хрому(VI), або хромовий ангідрид CrO_3 добувають при взаємодії хроматів та дихроматів з конц. H_2SO_4 :



Його можна добути також дією води на хлорангідрид CrO_2Cl_2 – хлористий хроміл (діоксид-дихлорид хрому).

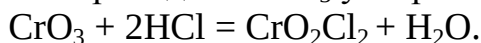
CrO_3 - кислотний оксид. При розчиненні у воді утворюються хромові кислоти $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4$); чим більш концентрований розчин, тим більший ступінь конденсації:



CrO_3 - дуже сильний окисник. З багатьма речовинами, що окиснюються, він реагує з вибухом. Енергійно окиснює органічні сполуки, наприклад:



З хлороводнем CrO_3 утворює CrO_2Cl_2 :



Аналогічна реакція перебігає з HF . При взаємодії з галогенідами лужних металів CrO_3 дає галогенохромати $\text{M}^+\text{CrO}_3\text{Г}$.

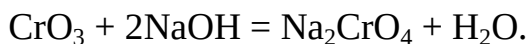
При нагріванні CrO_3 досить легко розкладається:



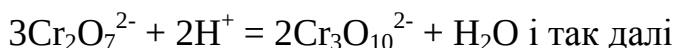
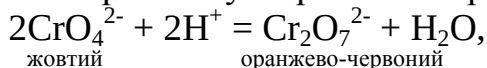
Хромові кислоти $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$. З хромових кислот найбільше значення мають хромова H_2CrO_4 та дихромова $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. У вільному стані не виділені, оскільки при виділенні з розчину вони розпадаються на оксид CrO_3 та воду. У водному розчині це досить сильні кислоти.

Хромати та поліхромати. На відміну від хромових кислот їхні солі цілком стійкі. Солі хромових кислот - хромати та поліхромати. Більше значення мають дихромати.

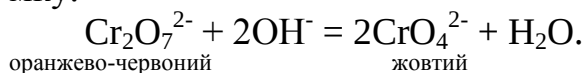
Хромати та дихромати добувають методом, який має широке застосування при добуванні солей з кислотних оксидів, – сплавленням з лужними гідроксидами або карбонатами. У лабораторії хромати часто добувають окисненням хромітов хлором, бромом, гіпохлоритами, гіпобромітами або пероксидом водню у лужному середовищі. Вони утворюються також при взаємодії CrO_3 або розчинів хромових кислот з лугами:



Поліхромати утворюються при дії кислот на хромати:



Якщо ж діяти на розчини поліхроматів лугом, процес йде у зворотному напрямку:

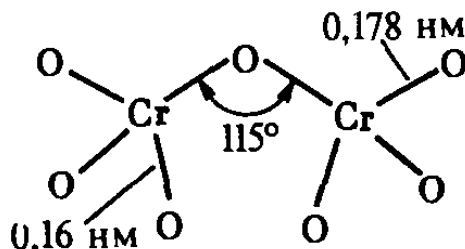


Взаємні переходи хромату та дихромату можна виразити рівнянням оборотної реакції:



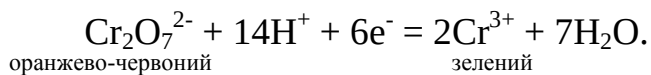
Цю рівновагу можна змістити зміною рН середовища, а також осадженням нерозчинних хроматів Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , ДР яких менший, ніж у відповідних дихроматів. Таким чином, хромати стійкі у нейтральному та лужному середовищах, а дихромати - у кислому середовищі. Кислі солі M^+HCrO_4 невідомі, оскільки при відповідних реакціях утворюються дихромати.

Хромат-іон CrO_4^{2-} має тетраедричну структуру. Буудова іона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ така:

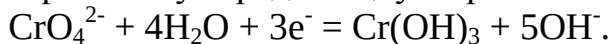


З розчинів можуть бути виділені трихромати $\text{M}_2^+\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ та тетрахромати $\text{M}_2^+\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, які при дії води розкладаються на $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та відповідний дихромат.

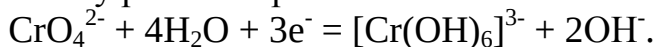
Хромати та дихромати, як і інші сполуки хрому(VI), - сильні окисники, в окисно-відновних процесах переходять у похідні Cr(III) . Особливо сильні окиснювальні властивості мають кислі розчини дихроматів:



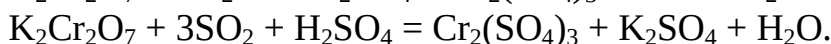
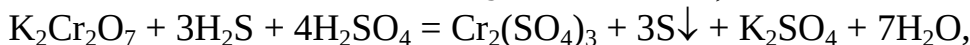
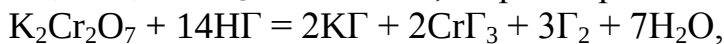
У нейтральному середовищі утворюється гідроксид хрому(III):



У лужному розчині хромат-іон є слабкішим окисником:



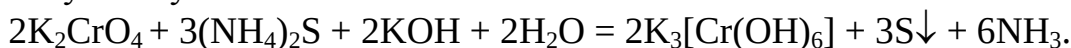
Дихромати та поліхромати у кислому середовищі вже на холоді окиснюють Fe^{2+} , HI, H_2S , H_2SO_3 та їхні солі, а при нагріванні HBr та навіть HCl(конц.):



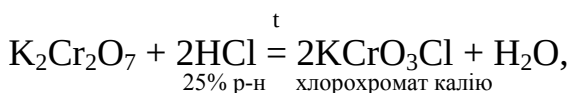
У нейтральному середовищі:



У лужному:



Взаємодія Cl^- та $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ може бути як окисно-відновним процесом (виділення Cl_2), так і не супроводжуватися зміною ступеню окиснення хрому.



При сильному нагріванні хромати та дихромати розкладаються на Cr_2O_3 та хроміти.

Оксиди молібдену та вольфраму(VI). MoO_3 добувають за реакцією молібдену з надлишком кисню при нагріванні, окисненням MoS_2 (окисники O_2 , HNO_3), а також розкладом H_2MoO_4 та парамолібдату амонію $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:

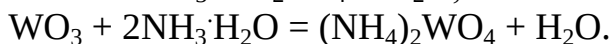
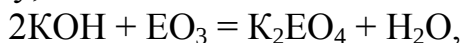


WO_3 утворюється при нагріванні вольфраму на повітрі, прожарюванні вольфрамової кислоти та вольфрамату амонію:



Триоксиди - кристалічні речовини: MoO_3 - білий, WO_3 - жовтий. Оксид MoO_3 мало розчинний, а оксид WO_3 ще менш розчинний у воді та кислотах.

З хімічної точки зору вищі оксиди молібдену та вольфраму, як і вищий оксид хрому, є типовими кислотними оксидами:



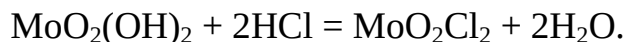
У ряді CrO_3 - MoO_3 - WO_3 кислотні властивості оксидів послаблюються.

Схильність до відновлення у MoO_3 та WO_3 виражена дуже слабо, вони відновлюються лише найсильнішими відновниками, наприклад воднем у момент виділення.

Молібденова та вольфрамова кислоти H_2MoO_4 та H_2WO_4 утворюються при підкисленні розчинів молібдатів та вольфраматів (при кімнатній температурі виділяються осади $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

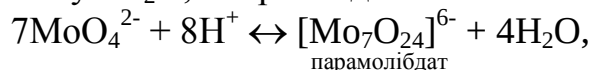


H_2MoO_4 - білі голки, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - жовті кристали, H_2WO_4 жовтого кольору, $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - білого кольору. Безводні молібденова та вольфрамова кислоти практично не розчиняються у воді та відносяться до слабких кислот. Таким чином, у ряді Cr-Mo-W сила кислот H_2EO_4 зменшується. Для молібденової кислоти визначена, хоча і невелика, але все ж помітна дисоціація за основним типом:



При дії лугів на H_2MoO_4 (H_2WO_4) або при сплавленні MoO_3 (WO_3) з лугами утворюються солі - молібдати та вольфрамати загальної формули M^+EO_4 . Хоча молібдати та вольфрамати можна відновити у розчині (утворюється «синь»), але за окисною здатністю вони значно поступаються хроматам та дихроматам.

Одна з характерних особливостей елементів VIB групи у вищих ступенях окиснення - здатність до утворення полісполук, причому тенденція до полімеризації зростає від хрому до вольфраму. Конденсація молібдат- та вольфраMAT-аніонів відбувається при додаванні кислоти шляхом зв'язування через OH-групи та при відщепленні молекул H_2O , наприклад:



Полікислоти молібдену та вольфраму бувають двох типів: 1) ізополікислоти (та відповідні аніони), які, крім молібдену та вольфраму, містять лише кисень або кисень та водень; 2) гетерополікислоти та аніони, до складу яких, окрім молібдену або вольфраму, а також кисню та водню, входять атоми ще одного або двох інших елементів. Для хрому ж властиве утворення лише похідних ізополікислот. У цьому виявляється значна схожість у властивостях сполук молібдену та вольфраму та їхня відмінність від хрому.

Ізополісполуки Mo^{+6} мають різний склад: $\text{M}^+{}_2\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$), $\text{M}^+{}_6\text{Mo}_n\text{O}_{3n+3}$ ($n = 6, 7$), $\text{M}^+{}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. При додаванні до розчинів $\text{M}^+{}_2\text{MoO}_4$ ($\text{M}^+{}_2\text{WO}_4$) кислот утворюються ізополісполуки, що містять аніони $(\text{H}_n\text{Mo}_6\text{O}_{21})^{(6-n)-}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), $(\text{HW}_6\text{O}_{21})^{5-}$ тощо; склад ізополісполук залежить від умов (температура, концентрація, pH, тривалість взаємодії). Ізополісполуки W^{+6} ще різноманітніші, ніж для Mo^{+6} .

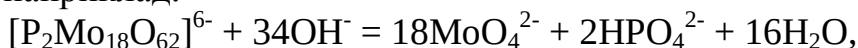
Ізополісполуки містять ланцюги, можливо розгалужені, в яких атоми Mo і W «зшиті» між собою через кисневі містки.

Гетерополікислоти та їхні солі утворюються при підкисленні розчинів молибдату або вольфрамату, що містять інші оксо-аніони (наприклад, PO_4^{3-} або SiO_4^{4-}) або іони інших металів. Гетерополікислоти можна розглядати як координаційні сполуки, аніон яких утворений двома різними кислотними оксидами, причому на одну молекулу одного з них доводиться кілька молекул іншого оксиду. Вільні кислоти і більшість солей гетерополіаніонів добре розчинні у воді і в різних кисневмісних органічних розчинниках, таких, як прості ефіри, спирти і кетони. Гетерополісолі більш стійкі, ніж відповідні кислоти.

У всіх кристалічних сполуках, що містять аніони ізо- та гетерополікислот молібдену і вольфраму, атоми Mo і W знаходяться в центрі октаєдрів, утворених атомами кисню; всі октаєдри з'єднані між собою або загальною вершиною, або загальним ребром, але ніколи не з'єднуються загальною гранню. У міру ускладнення

складу аніону зв'язок з атомами водню у зовнішній сфері комплексу стає полярнішим внаслідок перерозподілу електронної густини і сила полікислот зростає.

Як ізополікислоти, так і гетерополікислоти розкладаються при дії сильних основ, наприклад:



Галогеніди хрому, молібдену, вольфраму. З галогенами Cr, Mo, W утворюють численні галогеніди, різноманітні за складом і за властивостями. Фтор як найенергійніший окислювач реагує з усіма металами з утворенням вищих галогенідів EF_6 , стійкість яких зростає від хрому до вольфраму. CrF_6 вкрай нестійкий. Відомі фториди EF_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6$ для Cr, $n = 3, 4, 5, 6$ для Mo, $n = 4, 6$ для W).

Хлор здатний окислити хром лише до CrCl_4 , молібден - до MoCl_5 , а вольфрам - навіть до вищого хлориду WCl_6 . У цьому найбільш яскраво видна стабілізація вищих ступенів окислення від хрому до вольфраму. Відомі хлориди ECl_n ($n = 2, 3, 4$ для Cr, $n = 2, 4, 5$ для Mo, $n = 2, 4, 5, 6$ для W).

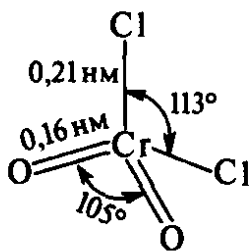
В силу дещо меншої окисної активності броду вищі броміди відповідають формулам CrBr_3 , MoBr_4 , WBr_5 . Відомі броміди EBr_n ($n = 2, 3$ для Cr, $n = 3, 4$ для Mo, $n = 4, 5$ для W).

Оскільки йод - найменш активний окислювач серед галогенів, він утворює сполуки з ще меншими ступенями окислення металу: CrI_2 і CrI_3 , EI_n ($n = 2, 3, 4$ для Mo і W).

Нижчі галогеніди хрому $\text{Cr}\Gamma_2$ і $\text{Cr}\Gamma_3$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) солеподібні і тугоплавкі. Жоден з галогенідів молібдену і вольфраму не є солеподібним. Нижчі хлориди, броміди і йодиди Mo і W являють собою т.зв. кластери - багатоядерні комплекси з безпосереднім зв'язком між атомами комплексоутворювача. Наприклад, молекула MoCl_2 являє собою агрегат $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, причому 8 атомів Cl знаходяться у внутрішній сфері комплексного многоядерного кластера $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, а 4 атома Cl - у зовнішній сфері.

З вищих фторидів CrF_6 - тверда речовина, MoF_6 - легкокипляча рідина, а WF_6 - газ, що свідчить про збільшення тенденції до утворення молекулярних структур і пов'язано з ослабленням металевих властивостей в ряді Cr - Mo - W.

Оксогалогеніди. Для елементів підгрупи хрому характерні оксогалогеніди $\text{EO}_2\Gamma_2$, а для молібдену і вольфраму також $\text{EO}\Gamma_4$. Молекули $\text{EO}_2\Gamma_2$ мають форму викривленого тетраедра з атомом E в центрі:



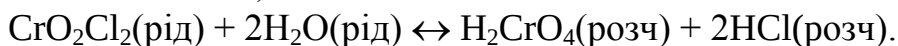
Хлористий хроміл CrO_2Cl_2 - рідина червоно-бурого кольору.

У водних розчинах CrO_2Cl_2 дисоціює за схемою:



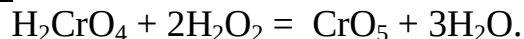
Катіон CrO_2^{2+} називають хромілом.

Хлористий хроміл – хлорангідрид хромової кислоти (подібно до хлористого сульфурилу SO_2Cl_2 – аналогія між елементами головної та побічної підгруп у вищих ступенях окиснення):



CrO_2Cl_2 – сильний окисник, окиснює більшість органічних речовин, а також сірку, фосфор та аміак, які при цьому спалахують.

При взаємодії сполук хрому(VI) з пероксидом водню утворюється пероксид CrO_5 :



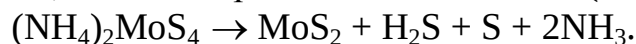
Це речовина темно-синього кольору, що розчиняється в ефірі.

Сульфіди Cr, Mo та W

Для металів підгрупи хрому відомі сульфіди CrS , Cr_2S_3 , для Mo та W - ES_2 та ES_3 . Сульфід хрому типу ES_3 невідомий.

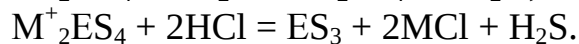
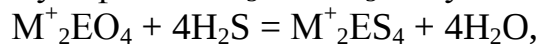
CrS добувають безпосередньою взаємодією елементів при підвищеній температурі, сульфід хрому(III) Cr_2S_3 – при високій температурі з хрому та сірки (або CS_2), а також з CrCl_3 та H_2S .

Дисульфід молібдену MoS_2 добувають прямим синтезом, нагріванням MoO_2 з H_2S (або із сумішшю сірки та поташу), відновленням оксиду молібдену (VI) сірко-воднем, а також термічною дисоціацією $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$:



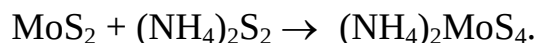
Дисульфід вольфраму WS_2 добувають синтезом з простих речовин, відновленням WO_3 за допомогою S, H_2 , $\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3$ та WCl_6 за допомогою H_2S .

Сульфіди MoS_3 та WS_3 добувають за допомогою реакцій:



Усі сульфіди мають змінний склад, що особливо характерне для нижчих сульфідів.

MoS_2 при сплавленні із сіркою та сульфідами лужних металів, а також при розчиненні у полісульфіді амонію утворює розчинні тіосоли – тиомолібдати типу $\text{M}^+{}_2\text{Mo}^{+6}\text{S}_4$:



Трисульфіди молібдену та вольфраму мають здатність розчинятися у сульфідах лужних металів та амонію з утворенням тіомолібдатів та тіовольфраматів:



При нагріванні трисульфіди ES_3 легко відщеплюють сірку, перетворюючись на дисульфіди ES_2 .

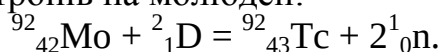
Підгрупа мангану

До підгрупи мангану входять манган, технецій і реній - повні електронні аналоги.

Існування Тс («екамарганцю») було передбачене Д.І. Менделєєвим. Технецій - перший елемент, добутий штучним шляхом, що і підкреслює його назва.

Існування ренію («двимарганцю») також було передбачене на підставі періодичного закону задовго до відкриття цього елемента; вперше реній був виявлений по рентгенівському спектру лише в 1925 р. Пізніше Ноддак, Берг і Такке виділили близько грама ренію з мінералу молібденіту.

Технецій добутий К. Пер'є і О. Сегре в 1936 р. при тривалому впливі потоку дейтронів на молібден:



Знаходження в природі

У природі трапляються лише манган і реній: манган в основному у вигляді сполук з киснем, а реній - із сіркою.

Елементи підгрупи мангану сильно розрізняються за поширеністю в природі. Манган - 14-й елемент за поширеністю на Землі, він перевершує всі важкі метали, уступаючи тільки залізу. Невеликі кількості мангану містять багато гірських порід. Трапляються також скупчення його сполук, головним чином

$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - піролюзит (кристалічний).

MnO_2 зустрічається також у вигляді поліаніту, викристалізованого з розчинів у кубічній системі, і манганомелану - аморфного гелю, що містить воду.

У природі трапляються ще

Mn_2O_3 - брауніт,

Mn_3O_4 - гаусманіт,

MnCO_3 - родохрозит, або діалогіт, мангановий шпат, малиновий шпат,

$\text{Mn}(\text{OH})$ - манганіт (бура манганова руда),

MnS_2 - мангановий колчедан,

$(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ - біксбіт,

MnS - манганова обманка.

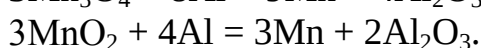
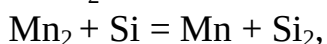
Реній - один з найбільш рідкісних та розсіяних елементів. Самостійних родовищ не має, самостійні мінерали утворює рідко. Відомий

CuReS_4 - джезказганіт.

Навіть найбільш багатим ренієм мінерали (молібденіти) містять його у кількостях, що зазвичай не перевищують 0.1 % (мас.). Супроводжує також мінерали міді, цинку, свинцю, ніобію, платини, вольфраму.

Добування мангану, технецію та ренію

Манган добувають відновленням його оксидів (піролюзиту, гаусманіту або попередньо обпалених карбонатних або сульфідних руд) вуглецем, силіцієм (у вигляді силікомангану) або алюмінієм:



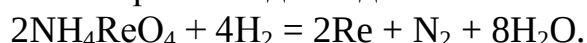
Манган добувають також електролізом водного розчину MnSO_4 . Для цього руду відновлюють до сполук Mn(II) , а потім розчиняють у суміші сірчаної кислоти із сульфатом амонію.

Основну масу мангану виплавляють у вигляді феромангану (сплав 60-90 % Mn і 40-10 % Fe).

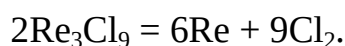
Оскільки реній є рідкісним елементом і практично не має природних мінералів, для його добування відходи мідного та молибдено-вольфрамового виробництва збагачують для добування ренієвмісних концентратів. Ці відходи спочатку піддають окисному випалу, при цьому реній переходить у вищий оксид Re_2O_7 , що шляхом вищолочування переводять у перренат калію KReO_4 . Перренат калію відновлюють воднем при нагріванні:



Можна використати для відновлення також NH_4ReO_4 і Re_2O_7 :

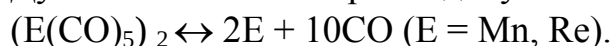


Реній високої чистоти можна добути нагріванням ReCl_5 або $(\text{ReCl}_3)_3$ до 1200-1400°C:

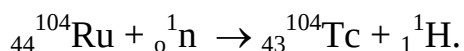
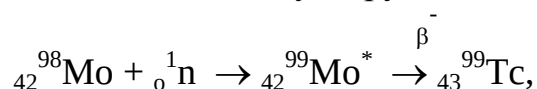


Металевий реній виділяють також при електролізі розчинів NH_4ReO_4 і KReO_4 .

Дуже чисті манган і реній добувають карбонільним способом:



Добування технецію тепер засноване на опроміненні його сусідів по періодичній системі - молибдену та рутенію - нейтронами:



Технецій може бути виділений з урану, що відробив у ядерному реакторі. Для цього уран розчиняють в HNO_3 і обробляють розчин сірководнем, при цьому випадає осад Tc_2S_7 .

Фізичні властивості. Манган, технецій, реній - сріблясто-білі метали, схожі за зовнішнім виглядом на залізо (Mn) або платину (Tc , Re). Для мангану відомі чотири модифікації.

	Температурна область стійкості	ρ , г/см ³	Тип решітки
α -Mn	< 710°C		Кубічна
β -Mn	742-1079°C	7.44	-
γ -Mn	1101-1143°C	7.29	Тетрагональна
δ -Mn	1160- $t_{\text{пл}}$	7.21	ОЦК (к.ч. 8)

Технецій та реній не мають поліморфних модифікацій і утворюють кристали з щільно упакованою гексагональною структурою (к.ч. 12).

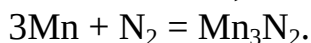
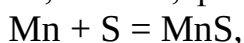
Манган, технецій та реній досить тверді, твердість від мангану до ренію зменшується. Домішки силіцію, фосфору або бору роблять їх крихкими. Дуже чистий манган можна прокатувати та штампувати.

Манган та його аналоги відносять до числа тугоплавких металів. Зростання температур плавлення та кипіння в ряді Mn - Tc - Re свідчить про посилення ковалентного внеску у зв'язок, утворений за рахунок електронів $(n - 1)d$ -орбіталей. Реній за тугоплавкістю поступається лише вольфраму.

Манган, технецій та реній парамагнітні.

Хімічні властивості елементів підгрупи мангану

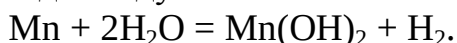
Манган, технецій, реній - типові d-метали. Близькістю розмірів атомних та іонних радіусів Tc та Re пояснюється схожість їхніх хімічних властивостей. Хімічна активність простих речовин у ряді Mn-Tc-Re знижується. Компактний манган на повітрі вкривається дуже тонкою захисною плівкою Mn_2O_3 , завдяки чому зберігає стійкість до подальшого окиснення навіть при нагріванні. Навпаки, у дрібно роздробленому стані він окиснюється досить легко. При нагріванні технецію та ренію у присутності кисню утворюються леткі оксиди Tc_2O_7 та Re_2O_7 , які не захищають метал від подальшого окиснення. Внаслідок досить високої активності манган, особливо у роздробленому стані, легко окиснюється при нагріванні галогенами, киснем, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем, силіцієм та бором:



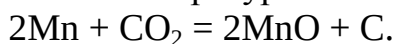
Із фтором манган утворює MnF_3 та MnF_4 , з рештою галогенів - MnX_2 . З силіцієм манган утворює ряд силіцидів: Mn_5Si_3 , Mn_3Si , Mn_5Si . У системі манган – вуглець знайдені різноманітні карбіди: $Mn_{23}C_6$, $Mn_{15}C_4$, Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 . Їх синтезують з простих речовин або взаємодією металу з вуглеводнями. Описані фосфіди мангану Mn_2P , MnP , MnP_4 та ін. Їх синтезують з простих речовин у запаяних ампулах.

Технецій та реній вступають до хімічної взаємодії з неметалами при достатньо сильному нагріванні. З киснем утворюються E_2O_7 . Із фтором реній дає ReF_6 , із хлором - $ReCl_5$, із бромом - Re_3Br_9 , з йодом не реагує. З сіркою реній дає ReS_2 , з фосфором - ряд сполук: Re_2P , ReP_2 тощо. Нітридів та карбідів реній не утворює. Технецій взаємодіє з металами подібно до ренію.

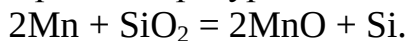
З воднем манган, технецій та реній хімічно не взаємодіють, в інтервалі 0-100 °C практично не реагують з водою. Манган у дрібнодисперсному стані при нагріванні розкладає воду:



Тонкий порошок мангану при температурі близько 700°C займається в атмосфері вуглекислого газу, а у вигляді амальгами реагує з вуглекислим газом навіть при кімнатній температурі:

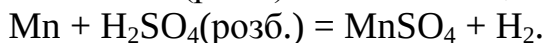
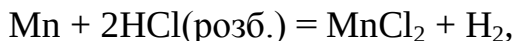


При температурі 1500°C манган оборотно відновлює кремнезем:

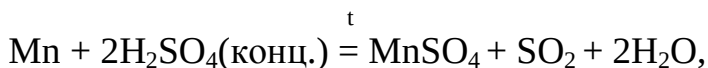


При температурі 900°C манган взаємодіє з бурою $Na_2B_4O_7$ та оксидом бору з утворенням феромагнітного бориду MnB .

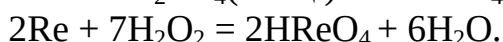
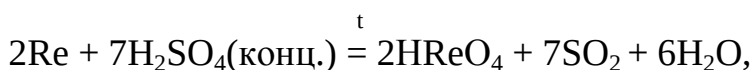
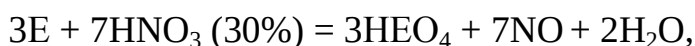
В електрохімічному ряді напруг манган розташований між магнієм та цинком, а технецій та реній відносяться до благородних металів та у ряді напруг розташовані правіше за мідь. Тому манган досить активно взаємодіє з розбавленими HCl та H_2SO_4 :



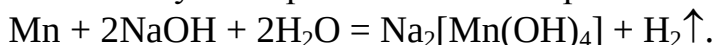
Холодні концентровані HNO_3 та H_2SO_4 пасивують манган, а при нагріванні азотна та концентрована сірчана кислоти окиснюють манган до Mn^{2+} :



Технецій та реній не розчиняються у плавиковій та соляній кислотах, розчиняються лише в окиснювальних середовищах - HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$, H_2O_2 , бромній воді:



У сильнолужних розчинах манган розчиняється з виділенням водню:



Манган та його аналоги здатні утворювати карбоніли складу $(\text{E}(\text{CO})_5)_2$.

Зіставлення кислотно-основних і окисно-відновних властивостей сполук мангану та його аналогів в різних ступенях окислення

Манган добре ілюструє залежність кислотно-основних властивостей оксидів та гідроксидів, а також окисно-відновних властивостей сполук від ступеня окислення. Оскільки підвищення ступеня окислення атома пов'язано зі збільшенням заряду і зменшенням радіусу, то із зростанням ступеня окислення тенденція до утворення аніонних комплексів зростає, а катіонних падає, разом з чим посилюється кислотний характер і слабшає основний характер оксидів і гідроксидів. Для кислотних і лужних властивостей оксидів і гідроксидів металів існують загальні правила: 1) Оксиди будь-якого елемента в його вищому ступені окислення прагнуть утворювати кислоти. 2) Нижчі оксиди будь-якого елемента прагнуть утворювати основи. 3) Проміжні оксиди можуть бути амфотерними, тобто вони можуть утворювати як кислоти, так і основи.

Цим правилам підлягають, зокрема, хром і манган. Так, оксид хрому(VI) є кислотним оксидом, він утворює хромати і поліхромати. Нижчий оксид CrO має основний характер: він утворює іон хрому(II) Cr^{2+} та його солі. У гідроксиді хрому(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ хром знаходиться в проміжному ступені окислення, тому цей гідроксид має амфотерні властивості. З кислотами він утворює солі хрому(III), такі, як сульфат хрому(III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, а в розчинах сильних основ розчиняється з утворенням іонів типу $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$.

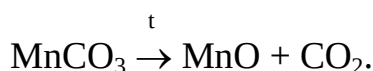
Точно так само манган у вищих ступенях окислення +7 і +6 утворює аніони MnO_4^- і MnO_4^{2-} , а в нижчих ступенях окислення - катіони Mn^{2+} і Mn^{3+} . Проміжний

ступінь окислення +4 характеризується слабкою амфотерністю. Отже, оксиди MnO і Mn_2O_3 мають основний характер, MnO_2 амфотерний, а MnO_3 і Mn_2O_7 - кислотні оксиди.

В цілому тенденція у зміні кислотно-основних і окисно-відновних властивостей сполук елементів VII В групи може бути виражена схемою:

Підвищення стабільності ступеня окислення Посилення кислотних властивостей Посилення основних властивостей					Посилення кислотних властивостей
+2	+3	+4	+6	+7	
MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_3)	Mn_2O_7	
Mn(OH)_2	Mn(OH)_3	Mn(OH)_4	(H_2MnO_4)	HMnO_4	
-	-	-	-	-	
-	-	(Tc(OH)_4)	(H_2TcO_4)	HTcO_4	
ReO	Re_2O_3	ReO_2	ReO_3	Re_2O_7	
-	$\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Re(OH)_4	(H_2ReO_4)	HReO_4	
Підвищення стабільності ступеня окислення Посилення відновних властивостей Посилення окисних властивостей					

Оксид мангану(II) добувають за реакціями термічного розкладу оксалату або карбонату мангану в інертній атмосфері:

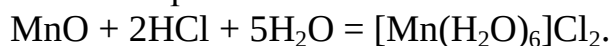


Він утворюється також при відновленні вищих оксидів гіدразином або воднем:
 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}.$

Оксид мангану(II) має змінний склад (MnO - $\text{MnO}_{1.5}$).

Оксид MnO сіро-зеленого кольору, т.пл. 1780°C , не розчиняється у воді, має напівпровідникові властивості.

У MnO переважають основні властивості. Він легко взаємодіє з кислотами:

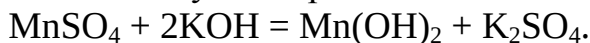


З лугами реагує лише при досить сильному і тривалому нагріванні.

При нагріванні MnO окислюється киснем повітря до MnO_2 .

Гідроксид мангану(II)

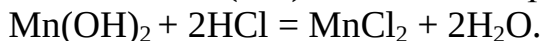
Оскільки оксид MnO з водою не взаємодіє, гідроксид добувають непрямим шляхом - дією лугів на розчини солей Mn^{2+} :



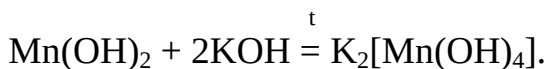
Аміак лише частково осаджує гідроксид мангану, а у присутності іонів амонію осад абсолютно не утворюється.

Гідроксид мангану(II) являє собою драглистий рожево-білий осад, трохи розчинний у воді.

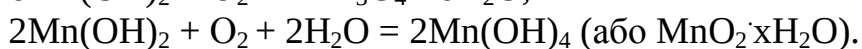
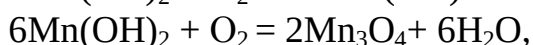
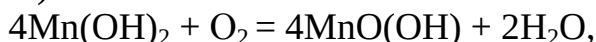
На відміну від інших водних оксидів із змінним вмістом води, склад $\text{Mn}(\text{OH})_2$ строго сталий. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ є основою середньої сили. Легко взаємодіє з кислотами:



За жорстких умов (сильне та тривале кип'ятіння з розчинами лугів) виявляє деякі ознаки амфотерності, утворюючи аніонні гідроксокомплекс:



На повітрі осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$ швидко набуває сірого, а потім коричневого забарвлення внаслідок поступового окиснення $\text{Mn}(\text{II})$ до сполук $\text{Mn}(\text{III})$ і навіть до сполук $\text{Mn}(\text{IV})$:



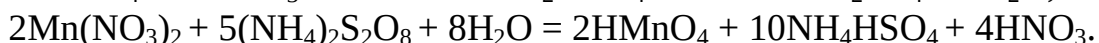
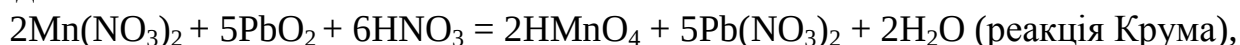
Процес окиснення перебігає практично повністю та служить основою для аналітичного кількісного визначення розчиненого у воді кисню.

Солі мангану(II)

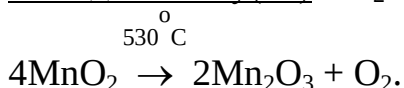
Манган(II) утворює солі зі всіма відомими аніонами. Солі мангану(II) утворюються при розчиненні мангану у розбавлених кислотах або при дії кислот на різні природні сполуки мангану. Більшість солей мангану(II) має рожевий колір, так само забарвлені і їхні розчини. Розбавлені розчини солей Mn^{2+} безбарвні.

Більшість солей $\text{Mn}(\text{II})$ добре розчинні у воді. Малорозчинні MnS , MnCO_3 , $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, MnF_2 , $\text{Mn}(\text{CN})_2$.

У кислому середовищі солі мангану(II) є найстійкішими похідними цього елементу. У нейтральних розчинах вони частково гідролізуються. У присутності сильних окисників (PbO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaBiO_3 , KClO_3 , O_3) похідні Mn^{2+} можуть виступати як відновники:



Оксид мангану(III) Mn_2O_3 добувають за реакцією:



Його можна добути і окисненням MnO на повітрі при 300°C .

Встановлено, що в структурі цього оксиду манган знаходиться в різних ступенях окислення: +2 і +4, що можна представити у вигляді формули $\text{Mn}^{+2}\text{Mn}^{+4}\text{O}_3$.

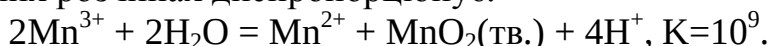
Mn_2O_3 чорного кольору. Як і MnO , Mn_2O_3 являє собою тугоплавкі кристали, не розчиняється у воді, має напівпровідникові властивості. Як і у MnO , у Mn_2O_3 переважають основні властивості.

Оксид мангану (III) - досить сильний окислювач.

Гідроксид мангану(III) $\text{Mn}(\text{OH})_3$ чорно-коричневого кольору, майже не розчинний у воді. Як і $\text{Mn}(\text{OH})_2$, характеризується переважно основним характером, хоча в жорстких умовах проявляє деякі ознаки амфотерності.

Солі мангану(III). При розчиненні $\text{Mn}(\text{OH})_3$ у відповідних кислотах можна добути MnCl_3 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, MnPO_4 і деякі інші солі (MnPO_4 не розчиняється у воді).

Всі прості солі $\text{Mn}(\text{III})$ малостійкі. Навіть за відсутності відновників іон Mn^{3+} у водних розчинах диспропорціонує:

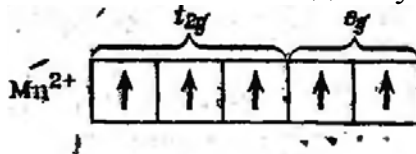


У кислих розчинах солі $\text{Mn}(\text{III})$ мають тенденцію відновлюватися до солей $\text{Mn}(\text{II})$, а у нейтральних розчинах повністю гідролізуються до $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

Комплексні сполуки мангану (II), (III)

Ступень окиснення	Електронна фігурація	кон-	К.ч.	Геометрія сполуки	Приклади сполук
+2	d^5		4	Тетраедр	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$
				Квадрат	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
			6	Октаедр	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{MnF}_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$
+3	d^4		6	Октаедр	$\text{Mn}(\text{acac})_3$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
			5	Квадратна піраміда	$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{MnCl}_5]$

Комплексоутворення для Mn^{2+} менш характерне, ніж для інших d-елементів. Це пов'язано з електронною конфігурацією d^5 - іона Mn^{2+} . У високоспіновому комплексі (слабке поле ліганда) електрони заповнюють по одному всі d-орбіталі.



В результаті на орбіталях містяться d-електрони як з високою, так і з низькою енергією; енергія стабілізації кристалічним полем для комплексів $\text{Mn}(\text{II})$ дорівнює нулю. Тому константи стійкості комплексів мангану(II) у водних розчинах невеликі в порівнянні з константами стійкості комплексів двовалентних катіонів наступних елементів (Fe^{2+} - Cu^{2+}).

У сильному полі лігандів комплекси Mn^{2+} містять 1 неспарений електрон на 3d-орбіталях комплексоутворювача.

Для Mn^{2+} характерні комплексні сполуки з такими лігандами, як H_2O , OH^- , CN^- , CNS^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_3 , етилендіамін, F^- , Cl^- , Br^- , I^- . У більшості координаційних сполук для Mn^{2+} характерний гібридний стан sp^3 (к.ч. 4) і sp^3d^2 або d^2sp^3 (к.ч. 6).

Завдяки наявності неспарених електронів як у сильному, так і в слабкому полі лігандів більшість комплексів Mn^{2+} парамагнітна. Дімагнітними комплекси Mn^{2+} можуть бути лише в тому випадку, якщо виникає кластер зі зв'язком Mn-Mn :

Це реалізується, наприклад, в карбонілі.

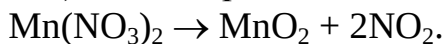
Як звичайно, комплексоутворення стабілізує нестійкі у водному розчині ступені окиснення. Тому стабільність Mn^{3+} також підвищується за рахунок комплексоутворення, і манган(III) утворює досить стійкі комплекси з фтором і хлором типу $\text{M}^+[\text{Mn}^{3+}\text{F}_5]$, $\text{M}^+[\text{Mn}^{3+}\text{Cl}_5]$ (червоні), ацетилацетонат, оксалати, малоната, ціаніди. Комплекс $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]$ є єдиним прикладом нізкоспінового комплексу для Mn^{3+} .

Сполуки мангану(IV)

Оксид мангану(IV)

Оксид мангану(IV) - найстійкіша сполука мангану, широко поширена в природі і представляє собою одне з головних джерел марганцю.

Оксид мангану(IV) можна добути обережним прожарюванням ($\sim 530^\circ\text{C}$) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ на повітрі:

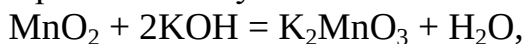


Його можна добути також окисненням $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ хлоратом калію у конц. азотній кислоті при нагріванні або відновленням перманганату.

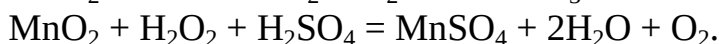
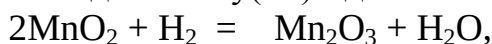
Діоксид мангану - чорно-бура тверда речовина, зазвичай змінного складу. За звичайних умов у воді не розчиняється. Досить добре проводить електричний струм.

Оксид мангану(IV) - амфотерна сполука, причому і кислотна, і основна функції у нього виражені слабо. Основній функції відповідає сіль $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ чорного кольору, яку добувають окисненням MnSO_4 . У водних розчинах ця сполука гідролізується повністю.

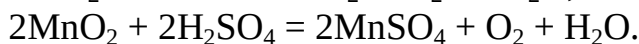
При сплаві з лугами або основними оксидами MnO_2 виявляє кислотну функцію:



Оксид мангану(IV) - досить сильний окисник:



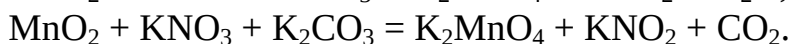
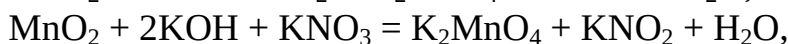
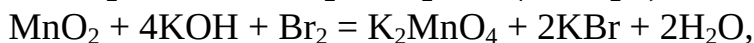
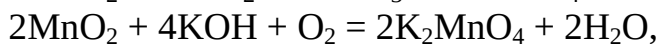
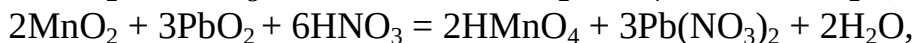
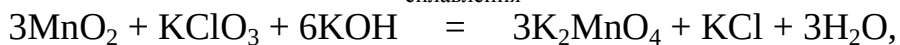
При нагріванні з кислотами MnO_2 не утворює аквакомплексів Mn^{4+} , а виявляє окисні властивості:



При взаємодії MnO_2 з гарячою HNO_3 також виділяється кисень.

При взаємодії MnO_2 з найсильнішими окисниками утворюються похідні Mn(VI) і Mn(VII) :

сплавлення



Оксиду MnO_2 відповідає гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$, що утворюється лише непрямим шляхом. Як і MnO_2 , $\text{Mn}(\text{OH})_4$ амфотерний.

Манганіти. Солі, що відповідають кислотним властивостям $\text{Mn}(\text{OH})_4$, називаються манганітами, а сам гідроксид у цьому випадку розглядається як кислота. Солі добувають як нейтралізацією розчинів, так і сухим шляхом - прожарюванням MnO_2 з оксидами металів. Манганіти нестійкі, їх важко виділити в чистому вигляді.

Найпростіші манганіти - $\text{M}^{+2}\text{MnO}_3$ і $\text{M}^{+1}_4\text{MnO}_4$. Для лужноземельних металів описані сполуки MO_nMnO_2 , де $n = \frac{1}{2}, 1, 2, 3, 5$.

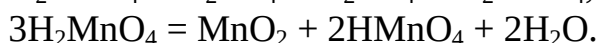
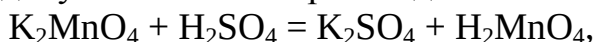
Сполуки, що містять елементи підгрупи мангану у вищих ступенях окислення

Сполуки, в яких ступені окислення мангану та його аналогів +6, нечисленні. З них стійкіші сполуки ренію і технецію, для яких відомі фториди, хлориди, ряд оксогалогенідів та оксиди.

Стійкість сполук E^{+7} у ряді Mn - Tc - Re підвищується. Для Mn(VII) відомі лише оксид Mn_2O_7 і оксофторид MnO_3F , а для Re(VII) добута вся гама сполук ряду $ReF_7 - ReOF_5 - ReO_2F_3 - ReO_3F - Re_2O_7$.

Манганиста кислота та манганати

Ступеню окиснення Mn^{+6} відповідає нестійка манганиста кислота H_2MnO_4 , яка при добуванні миттєво розкладається:



Як і H_2MnO_4 , у вільному стані не добутий і оксид Mn(VI) - MnO_3 .

Солі H_2MnO_4 - манганати - добувають сплавленням MnO_2 з лугом у присутності окисників або відновленням перманганатів у лужному середовищі.

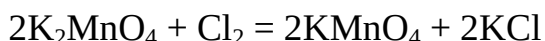
Манганати - сполуки яскраво-зеленого кольору. Манганати натрію та калію добре розчинні у воді, манганат барію малорозчинний.

Похідні MnO_4^{2-} у водних розчинах існують лише при великому надлишку лугу, інакше вони диспропорціонують:

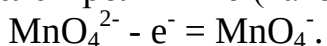


Всі похідні Mn(VI) є окисниками та легко відновлюються у лужному середовищі до MnO_2 , а в кислому - до солей Mn(II).

Манганат-іон можна окиснити до перманганат-іону MnO_4^- при взаємодії з хлором:



або електролітично (катодним окисненням):



При нагріванні вище 500 °C манганати розкладаються з виділенням O_2 .

Манганова кислота та перманганати

Ступеню окиснення Mn^{+7} відповідає $HMnO_4$ - манганова кислота, яка при добуванні у вільному вигляді миттєво розкладається:



Манганова кислота існує лише у розчинах з концентрацією не більше 20%, при великих концентраціях вона розкладається. Водні розчини цієї кислоти можна добути при обробці перманганату барію сірчаною кислотою.

$HMnO_4$ є сильною кислотою, по силі приблизно рівною $HClO_3$. $HMnO_4$ - сильний окисник.

У розчині існують і аналогічні маргановій кислоті технецієва $HTcO_4$ і ренієва $HReO_4$ кислоти. Сила кислот у розчинах та їхня окислювальна активність зменшуються у ряді $HMnO_4 - HTcO_4 - HReO_4$. Кислотам HEO_4 відповідають солі $M^I E O_4$ - перманганати, пертехнати та перренати.

Перманганати у промисловості добувають електрохімічним окисненням манганату: біля аноду утворюється перманганат, а на катоді виділяється водень.

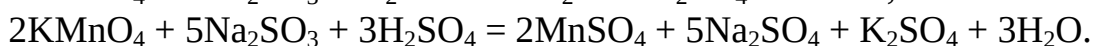
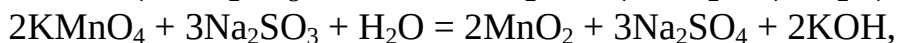
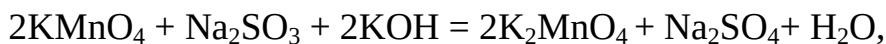
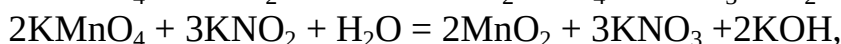
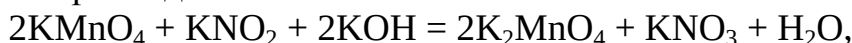
Використовують також електрохімічне окиснення феромангану у лужному середовищі (KOH). З феромангану виготовляють аноди. При окисненні на аноді утворюються KMnO_4 та нерозчинний $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який відокремлюють.

Водні розчини MnO_4^- можна готувати також окисненням розчинів $\text{Mn}(\text{II})$ за допомогою дуже сильних окисників, наприклад PbO_2 , NaBiO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

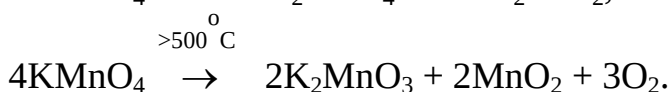
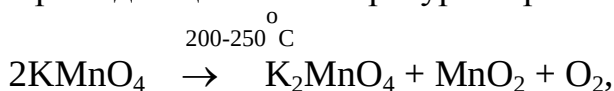
Найважливіша сіль із сполук мангану(VII) - перманганат калію KMnO_4 . Перманганати у кристалічному стані - чорні речовини, їхні розчини мають червоно-фіолетове забарвлення (окрім AgMnO_4 , який має білий колір). Перманганати стійкі у водних розчинах та є сильними окисниками. Напрямок реакції відновлення іону MnO_4^- залежить від середовища, в якому перебігає процес. Від середовища залежить і окиснювальна активність перманганатів.

	кисле середовище	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E^\circ_{298} = 1,58 \text{ В}$
Відновник KMnO_4	+ нейтральне середовище	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	$E^\circ_{298} = 0,60 \text{ В}$
	лужне середовище	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	$E^\circ_{298} = 0,56 \text{ В}$

Наприклад:



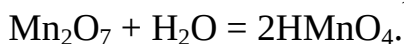
При підвищенні температури перманганати розкладаються:



Дією конц. H_2SO_4 на перманганати добувають оксид мангану(VII):



Mn_2O_7 - нестійка темно-зелена важка масляниста рідина. Оксид мангану(VII) виявляє кислотні властивості, є ангідридом манганової кислоти:



Mn_2O_7 - сильний окисник, енергійно окиснює органічні речовини (спирт, ефір), які при цьому займаються.

Якщо не застосовувати спеціальних заходів, Mn_2O_7 розкладається із вибухом:



Стійкість оксидів E_2O_7 зростає в ряді $\text{Mn}-\text{Tc}-\text{Re}$, про що свідчать значення $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -938 \text{ кДж/моль}$ для Tc_2O_7 і $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -1198 \text{ кДж/моль}$ для Re_2O_7 .

Лекція 22

Підгрупа міді

Природні сполуки. Всі елементи ІВ групи відносяться до порівняно мало розповсюджених у земній корі. Завдяки низькій хімічній активності міді, срібла й золота всі вони хоча й рідко, але трапляються в природі у вільному стані, причому самородки міді досягають значної величини (до декількох сотень кілограмів), самородки золота мають меншу масу (до декількох десятків кілограмів). Тому мідь, срібло й золото відомі з далекої стародавності (з 3600 р. до н.е.).

Мідь і срібло трапляються в природі головним чином у вигляді сульфідів, у тому числі разом із сульфідами інших металів. Мідь також поширена у вигляді арсенідів, хлоридів, карбонатів, стибідів.

Головні мінерали, що містять мідь:

CuFeS_2 - халькопірит, мідний колчедан,

Cu_2S - халькозин (мідний блиск),

CuS - ковелін,

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ - малахіт,

Cu_2O - куприт, червона мідна руда,

Cu_3FeS_3 - ерубесцит, борніт, кольоровий мідний колчедан,

$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ - азурит,

Cu_3SbS_3 - тетраедрит,

CuPbSbS_3 - бурноніт.

Мідь присутня також і в силікатах, таких як H_2CuSiO_4 - діоптаз, що кристалізується в гексагональній системі, забарвлений у зелені кольори й використовуваний як прикраса.

Придатними для переробки вважають мідні руди, що містять не менш 0,5% (мас.) міді.

Мідь - найважливіший мікроелемент для рослин. Органічна сполука міді гемоціанін є речовиною, що забарвлює кров молюсків.

Найважливіший мінерал срібла -

Ag_2S - аргентит, срібний блиск - звичайно міститься як домішка в поліметалевих рудах (супутники Cu, Ni, Zn, Sb, As, Cd).

Срібло також трапляється у вигляді хлориду

AgCl - кераргірит,

Ag_3AsS_3 - прустит, арсеносрібна обманка,

Ag_3SbS_3 - піраргірит, сурм'яносрібна обманка,

AgBr - бромаргірит,

Ag_2Sb - дискразит,

AuAgTe_4 - сильваніт,

Ag_2Te - гесит.

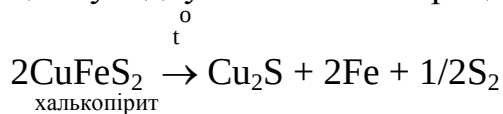
Мінерали, що містять золото, трапляються дуже рідко. До них відносять

AuTe_2 - калаверит.

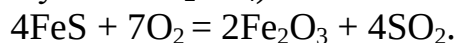
У невеликих кількостях золото трапляється у сульфідних рудах заліза, свинцю та міді. Вода океану містить $\sim 1,1 \cdot 10^{-9}$ г/л золота.

Переробка природних сполук міді, срібла та золота

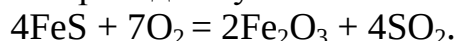
Застосовується кілька варіантів пірометалургійного виробництва міді. 1) У поширеному методі концентрат руди з добавкою флюсу SiO_2 піддають окисній плавці. При цьому відбуваються такі процеси:



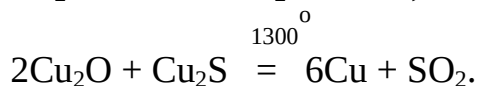
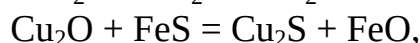
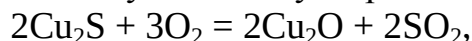
Значна частина сполученої із залізом сірки окиснюється до SO_2 (який направляють на добування H_2SO_4)



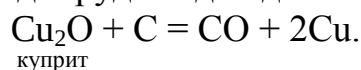
Залізо переходить у шлак:



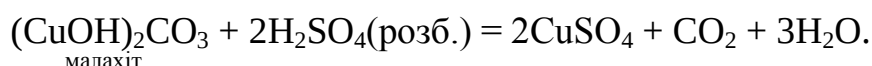
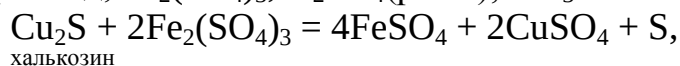
Неокисненими залишаються Cu_2S і деяка кількість FeS . У печі утворюються два рідких шари - зверху більш легкі шлаки, а внизу - розплав, що складається з FeS і Cu_2S (штейн). Шлаки зливають, а рідкий штейн переливають у конвертер, у який додають флюс і вдмухують повітря. У конвертері сульфід заліза перетворюється в оксид, що переходить у шлаки й утворюється розплавлена мідь:



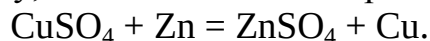
Оксидні руди міді відновлюють коксом:



2) Деяку кількість міді добувають з бідних руд гідрометалургійними методами. Руду обробляють розчинами, що реагують зі сполуками міді з утворенням $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$, наприклад, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 (розб.), NH_3 :



З доуютого розчину металеву мідь виділяють дією водню, порошкоподібного заліза, цинку, алюмінію або електролітичним методом:



Подальше очищення міді здійснюється електролітичним рафінуванням. При цьому листи чорнової міді (анод) поміщають у розчин електроліту $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, у якому анодна мідь окиснюється до іонів $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ і потім осаджується в чистому виді на катоді з попередньо очищеної міді.

Срібло виділяють з неочищених металів міді, свинцю та ін., у рудах яких завжди міститься домішка срібла.

1) Для виділення срібла із чорнового свинцю застосовують

а) метод Паттинсона (1833), заснований на взаємній нерозчинності свинцю та срібла у твердому стані. При охолодженні розплавленого сплаву спочатку на його поверхні збираються кристали чистого свинцю, які видаляють. При 304°C твердне евтектична суміш, що містить 2,5 % срібла. Евтектику піддають купелюванню -

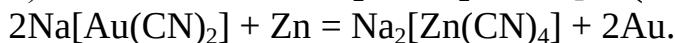
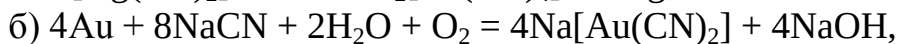
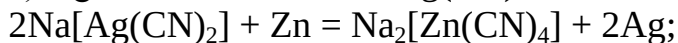
продувають струмінь повітря над розплавленим металом, поки весь свинець перейде у свинцевий глет і залишиться майже чисте срібло (95 %).

б) Метод Паркеса (1855) полягає в додаванні 1-2 % цинку в розплавлений свинець, що містить срібло. Цинк утворить зі сріблом стійкі інтерметаліди Ag_2Zn_3 , Ag_2Zn_5 , нерозчинні в рідкому свинці. Вони спливають на поверхню розплавленого свинцю у вигляді «сріблистої плівки». Її знімають із шару рідкого свинцю, потім цинк відганяють (т. кип. Zn 906°C), а свинець видаляють у вигляді оксиду, який добувають окисненням на повітрі при нагріванні.

2) Срібло добувають обробкою ртуттю анодних шлаків електролітичного рафінування міді, нікелю та свинцю.

Очищення срібла проводять методом електролітичного рафінування, електроліт AgNO_3 .

З бідних руд, що містять срібло та золото, метал витягають способом П. Р. Багратіона, заснованим на обробці руди 0,1-0,2 %-ним розчином ціаніду калію або натрію в присутності кисню повітря:



Здавна для виділення золота використовували спосіб відмивання водою більш легкої частини порожньої породи із золотоносного піску, а також обробку золотоносного піску рідкою ртуттю з її наступним відгоном (амальгамний спосіб).

Для витягу золота з розчинів використовують іонообмінні смоли.

Золото очищають електролітичним методом (електроліт $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{HCl}$).

Для видалення срібла із золота використовують афінаж - нагрівання сплаву з конц. сірчаною кислотою, що розчиняє тільки срібло незалежно від його концентрації в сплаві.

Фізичні властивості. Мідь, срібло та золото - блискучі метали з гранецентрованою кубічною решіткою.

Значно більші густини, температури плавлення та кипіння, твердості металів підгрупи міді порівняно з лужними металами спричинені меншими розмірами їхніх атомів та більш щільною упаковкою в кристалічній решітці за рахунок участі в утворенні зв'язку як ns -, так само і $(n-1)d$ -електронів. Порівняно з міддю та золотом для срібла спостерігаються занижені значення температур плавлення та кипіння, енергії атомізації та першого іонізаційного потенціалу і завищені теплопровідність та електропровідність. Це спричинене тим, що валентний електрон срібла менше схильний до ефекту проникнення через особливу стабільність повністю заповненої $4d$ -оболонки (вже у паладію).

Мідь, срібло та золото порівняно м'які, дуже пластичні, в'язкі. Особливою пластичністю характеризується золото. З нього можна витягнути дріт діаметром в 0.001 мм (яка приблизно у 50 разів тонша від людського волосу), а шляхом кування або прокатки золота можуть бути добуті листочки («золота фольга») завтовшки до 0.0001 мм.

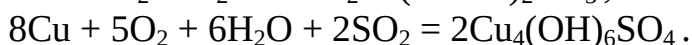
Мідь, срібло та золото перевершують решту металів за теплопровідністю та електропровідністю.

Мідь, срібло та золото утворюють сплави один з одним та з багатьма іншими металами. Зокрема, всі вони сплавляються зі ртуттю (важче від інших мідь).

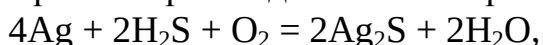
Хімічні властивості

Хімічна активність металів Cu, Ag, Au порівняно невелика і швидко зменшується із зростанням порядкового номера елемента. Мідь, срібло та золото важко окиснюються, а їхні іони M^{n+} легко відновлюються. Золото за інертністю перевершує платинові метали.

На повітрі мідь вкривається зеленим пухким шаром основних карбонатів та сульфатів:

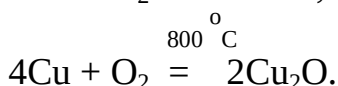
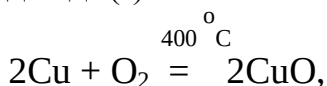


Срібло чорніє від наявності сірководню:

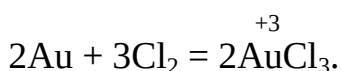
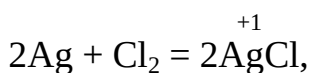
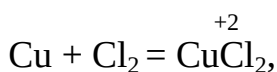


тоді як золото не змінюється.

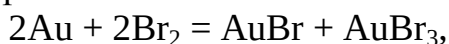
З киснем безпосередньо взаємодіє лише мідь. При розжарюванні міді до 400 °C на повітрі утворюється оксид міді(II), а при обмеженому доступі повітря та 800 °C - оксид міді (I):



Благородні метали Ag та Au не окиснюються киснем навіть при нагріванні, проте у вигляді тонких плівок можуть бути окиснені кисневою плазмою або озonom при опромінюванні ультрафіолетом. З азотом, воднем та вуглецем метали IB групи не взаємодіють навіть при високих температурах. Найлегше мідь та її аналоги реагують з галогенами. Мідь при низьких температурах не взаємодіє зі фтором через утворення щільної фторидної плівки CuF_2 . З іншими галогенами мідь легко сполучається вже при звичайній температурі, а золото реагує із сухими галогенами лише при нагріванні. При взаємодії з галогенами утворюються сполуки, в яких мідь та її аналоги виявляють найбільш типові для них ступені окиснення:



За силою агресивної дії на золото галогени можна розташувати у такому порядку: $\text{Br}_2(\text{p}) > \text{I}_2(\text{r}) > \text{Cl}_2(\text{r}) > \text{F}_2(\text{r})$. З парами броду золото реагує вже при кімнатній температурі:



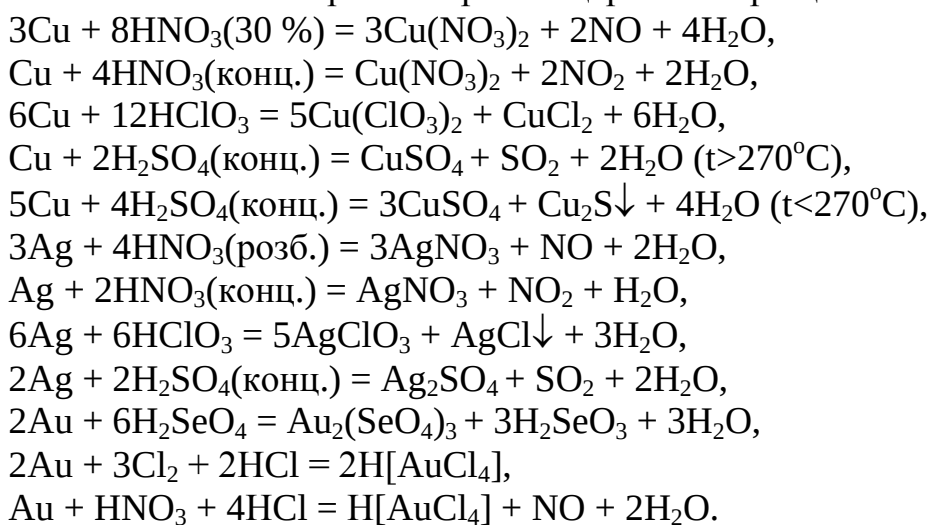
з йодом - при 60-110 °C з утворенням AuI , з газоподібними хлором та фтором - вище 200 °C та 300 °C, утворюючи тригалогеніди. Золото легко розчиняється у водному розчині хлору («хлорній воді»):



За таких умов реакція взаємодії найповільніше перебігає у срібла зважаючи на покриття його поверхні шаром важкорозчинного AgCl.

Реакція міді з сірководнем вище 400°C приводить до сульфідів міді(I), а нижче цієї температури – до суміші Cu₂S та CuS. Срібло у розплавленій сірці перетворюється на сульфід Ag₂S. З фосфором мідь дає фосфіди Cu₃P, CuP₂, Cu₂P₇, срібло - AgP₂, Ag₃P₁₁, золото - AuP₃, Au₂P₃. Срібло утворює міцні сполуки із селеном. Золото не взаємодіє з сіркою, хоча з телуrom утворює телурид AuTe₂.

В електрохімічному ряді мідь, срібло та золото стоять після водню, причому мідь стоїть майже поряд з ним, а золото - далі за всі метали. Тому вони не взаємодіють з водою та не витісняють водень з розчинів кислот. Кислоти можуть окиснювати їх лише за рахунок аніона: мідь та срібло розчиняються в HNO₃, HClO₃ та конц. H₂SO₄, золото - у гарячій конц. H₂SeO₄, насиченому хлором розчині HCl, суміші соляної кислоти та гіпохлорита натрію та царській горіліці:

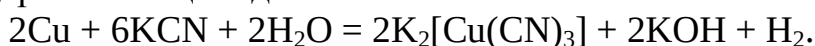


У двох останніх випадках взаємодія відбувається за рахунок окиснення золота атомарним хлором та утворення аніонного комплексу.

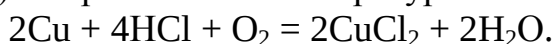
Дещо активніша мідь реагує з дуже концентрованими галогеноводневими кислотами (окрім фтороводневої) за рахунок зв'язування іонів Cu⁺ у міцні аніонні комплекси:



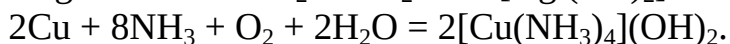
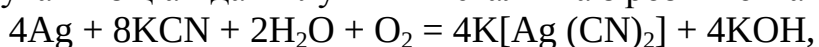
Аналогічний окисно-відновний процес, зумовлений комплексоутворенням, перебігає у розчинах ціанідів:



Мідь та срібло можуть взаємодіяти з хлороводнем у присутності окисника (кисню) та при високій температурі:

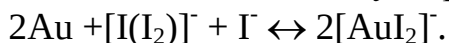


У відсутності окисників мідь, срібло та золото стійкі до дії розчинів та розплавів гідроксидів лужних елементів, проте завдяки комплексоутворенню вони можуть реагувати із ціанідами лужних металів та з розчином аміаку:



Реакція з аміаком у присутності кисню характерна лише для міді, оскільки вона розташована у ряді напруг лівіше срібла та золота.

При обробці дрібнодисперсного золота водним розчином, що містить дийодидат калію та йодид калію, утворюється водорозчинний комплекс золота(+1):



Цю реакцію застосовують при переробці золотовмісних відходів.

При нагріванні золото також реагує з полісульфідами та тіосульфатами лужних металів з утворенням тіосолей, з розчином хлорного заліза.

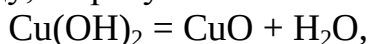
Мідь, срібло та золото не взаємодіють з лугами, що дозволяє використовувати, зокрема, срібні тиглі для лужного плавлення.

З металами мідь, срібло та золото утворюють інтерметаліди, наприклад, CuZn , Cu_5Sn , Cu_3Al , Au_3Hg , AuHg , AuHg_3 , Ag_4Hg_3 , Ag_5Hg_8 .

Сполуки міді(II) та (I)

Оксид міді(II)

Оксид міді(II) у промисловому масштабі добувають окисненням мідної стружки киснем повітря ($<400^\circ\text{C}$), а у лабораторних умовах - термічним розкладом гідроксиду, нітрату або основного карбонату міді(II):



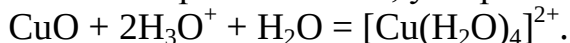
Оксид міді(II) можна добути також прожарюванням сульфату:



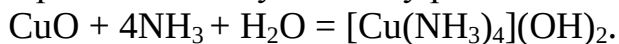
CuO чорного кольору, у воді практично нерозчинний.

Оксид міді(II) - амфотерна речовина, переважають у нього основні властивості.

У кислотах він розчиняється, утворюючи відповідні солі Cu^{2+} :

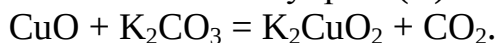


Легко розчиняється у водному розчині аміаку з утворенням комплексних сполук:



темно-синій

При сплавленні CuO з лугами, оксидами та карбонатами лужних металів утворюються темно-сині купрати(II) $\text{M}^+{}_2\text{CuO}_2$ - куприти:



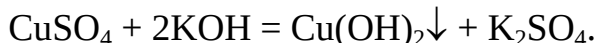
Оксид міді(II) виявляє окисні властивості. Він легко відновлюється до металу воднем або оксидом вуглецю(II) при $\sim 250^\circ\text{C}$. При нагріванні з різними органічними речовинами CuO окиснює їх, перетворюючи вуглець на діоксид вуглецю, а водень - на воду та відновлюючись при цьому у металеву мідь. На цьому засноване застосування CuO в органічному кількісному аналізі.

При 1026°C CuO розкладається:

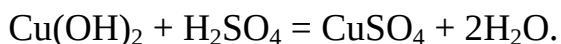


Гідроксид міді(II)

Гідроксид міді(II) випадає при обробці розчинів солей міді(II) гідроксидами лужних металів:



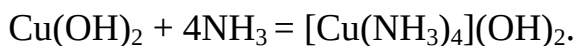
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ - речовина блакитного кольору, у воді практично нерозчинний. Це слабка основа, що має невеликою мірою амфотерні властивості. Розчиняється у кислотах з утворенням солей:



При нагріванні $\text{Cu}(\text{OH})_2$ розчиняється у концентрованих розчинах лугів, утворюючи сині гідроксокупрати(II) - куприти:



Гідроксид міді(II) легко розчиняється у водному розчині аміаку з утворенням розчину темно-синього кольору, що містить гідроксид тетраамінміді(II), що є сильною основою:



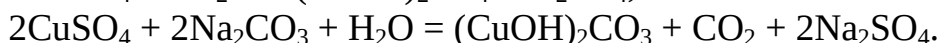
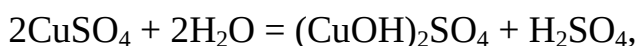
Цей розчин (реактив Швейцера) має здатність розчиняти клітковину, що використовується у виробництві штучного шовку.

Вже при слабкому нагріванні ($\sim 100^\circ\text{C}$) навіть під водою гідроксид міді(II) розкладається на оксид та воду.

Солі міді(II)

Більшість солей міді(II) легко розчиняються у воді з утворенням гексаакваіону $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, що має світло-синє забарвлення. Це забарвлення спостерігається і у водних розчинах солей міді(II), і в деяких кристалогідратах. У твердому стані забарвлення солей різне. Наприклад: $\text{CuCl}_{2,2}\text{H}_2\text{O}$ – зелений, CuSO_4 – білий, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – синій, CuS – чорний.

Розчинні солі міді(II) гідролізуються з утворенням малорозчинних основних солей:



Для солей міді(II) можливий прояв окиснювальних властивостей. Так, спроби добути у розчині йодид міді(II), ціанід міді(II) та роданід (тіоціанат) міді(II) приречені на невдачу, оскільки перебігають окисно-відновні реакції:



Усі розчинні солі міді(II) отруйні: спричиняють болі у шлунку та блювоту при попаданні всередину, дратують очі та шкіру, часто викликають алергічні дерматити.

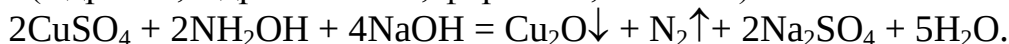
Куприти - солі, що містять комплексний іон $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, синього кольору. Деякі з них виділені у вільному стані: $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. Куприти дуже нестійкі, у водних розчинах легко розкладаються, виділяючи гідроксид міді(II) в осад, що свідчить про слабкість його кислотних властивостей. При нагріванні вище 200°C гідроксокуприти втрачають воду і перетворюються на відповідні діоксокупрати(II): Na_2CuO_2 , BaCuO_2 .

Лекція 23

Сполуки міді (I, III). Сполуки срібла та золота

Оксид міді(I)

У лабораторних умовах Cu_2O виділяють з лужних розчинів $\text{Cu}(\text{II})$ дією відновників (гідразин, гідроксиламін, формалін, глюкоза):



Промисловий спосіб добування Cu_2O заснований на використанні електролізу водного розчину хлориду натрію з мідним анодом:

катод(-): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$,

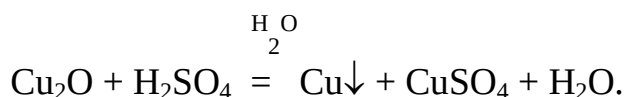
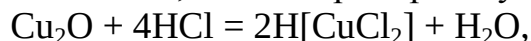
анод(+): $\text{Cu}^0 + 2\text{Cl}^- - \text{e}^- = [\text{CuCl}_2]^-$,

електроліт: $2[\text{CuCl}_2]^- + 2\text{OH}^- = \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 4\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Оксид міді(I) можна добути також при термічному розкладі CuO та при прямій взаємодії міді з киснем при 800°C .

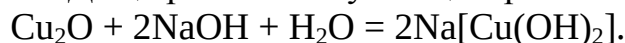
Cu_2O червоного кольору, у воді нерозчинний, з водою не взаємодіє.

Cu_2O амфотерний. З кислотами реагує з утворенням солей Cu^+ , які або утворюють комплекси, або диспропорціонують:



Cu_2SO_4 можна добути лише дією 100%-ної H_2SO_4 на Cu_2O .

Кислотна природа Cu_2O виявляється при взаємодії з відповідними основними сполуками. При сплавленні з оксидами лужних елементів утворює купрати(I) складу NaCuO . Дещо розчинний у концентрованих розчинах лугів:



Кислотні властивості Cu_2O менш виражені, ніж у CuO .

Оксид міді(I) розчиняється в аміаку з утворенням амінів:



Cu_2O дуже стійкий до нагрівання, він має найбільшу термічну стійкість зі всіх оксидів та гідроксидів підгрупи міді ($t_{\text{розкл.}} = 1800^\circ\text{C}$).

Гідроксид міді(I)

Гідроксид міді(I) CuOH , що відповідає оксиду Cu_2O , є слабкою основою. Він нестійкий, при спробі добування за обмінними реакціями розкладається на оксид та воду:



З аміаком утворює безбарвну сполуку $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Ця сполука значно стійкіша та по силі наближається до лугів.

Солі міді(I)

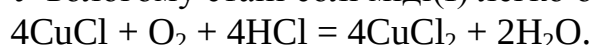
Солі міді(I) утворюються при відновленні відповідних сполук Cu(II) . Наприклад:



Малостійкий комплекс $\text{K}[\text{CuCl}_2]$ при сильному розбавленні водою розчину дисоціює на HCl та CuCl , причому хлорид міді(I) випадає в осад.

У водному розчині вільний іон Cu^+ може бути присутнім лише у надзвичайно низькій концентрації. Відомі сполуки міді(I) або нерозчинні, або є комплексними сполуками.

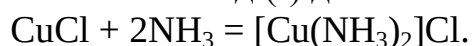
У вологому стані солі міді(I) легко окиснюються киснем повітря:



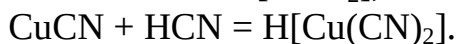
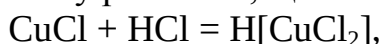
Для них можливі також реакції диспропорціонування:



Більшість солей міді(I) досить легко розчиняються у присутності аміаку, наприклад:



Крім того, нерозчинні у воді галогеніди, ціаніди, сульфіді тощо досить легко розчиняються у розчинах, що містять надлишок відповідного аніону:



Із солей міді(I) стійким є сульфід Cu_2S , певну стійкість мають також галогеніди міді(I), причому стійкість зростає у ряді $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$ (CuF невідомий).

Комплексні сполуки міді(II) та міді(I)

Ступінь окислення	Електронна конфігурація	К.ч.	Геометрія сполуки	Приклади сполук
+1	d^{10}	2	Лінійна	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$
		3	Плоска трикутна	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
		4	Тетраедрична	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
+2	d^9	4	Квадратна	$[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$
			Тетраedr	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{CuBr}_4]$
		5	Тригональна біпіраміда	$[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$
			Квадратна піраміда	$[\text{Cu}(\text{ДМГ})_2]_2$ (тв)
		6	Викривлена октаедрична	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, K_2CuF_4 , $\text{K}_2[\text{CuEDTA}]$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$

Мідь, срібло і золото у всіх своїх ступенях окислення є ефективними комплексоутворювачами. Більшість розчинних сполук міді, срібла і золота є комплексними сполуками.

З ацидокомплексів Cu(I) найстійкіші ціанідні. Так, для $[\text{CuCl}_2]^-$ $K_y = 2 \cdot 10^5$, для $[\text{CuBr}_2]^-$ - $8 \cdot 10^6$, для $[\text{CuI}_2]^-$ - $7 \cdot 10^8$, а для $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ - $1 \cdot 10^{24}$. Аквакомплекси Cu^+ нестійкі, набагато стійкіші аміакати. Для міді(I) поряд з комплексами без π -зв'язків відомі комплекси з лігандами р π - та d π -типу, наприклад з олефінами та ацетиленом.

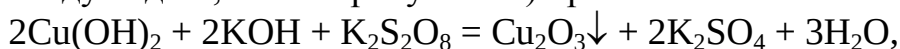
Для міді(II) характерні як катіонні, так і аніонні комплекси. З катіонних комплексів стійкі аквакомплекси з іоном $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ блакитного кольору. Дуже характерні комплекси з азотовмісними лігандами, наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($K_{\text{ст}} = 1 \cdot 10^{12}$) і хелатний $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ($K_{\text{ст}} = 1 \cdot 10^{20}$).

З аніонних комплексів для міді(II) характерні гідроксокупрати(II) типу $\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, галогенокупрати(II) типу $\text{M}^+[\text{CuF}_3]$ та $\text{M}_2^+[\text{CuF}_4]$. Цілком стійкі і добре розчинні у воді ціаноккупрати(II) типу $\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{CN})_4]$. Відомі також аніонні комплекси Cu(I) з карбонат-, сульфат-і іншими аніонами: $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{M}_2^+[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

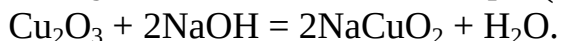
Сполуки міді(III)

Оксид міді(III)

Cu_2O_3 можна добути дією на $\text{Cu}(\text{OH})_2$ сильних окисників (персульфату калію, пероксиду водню, гіпохлориту калію) при -20°C :



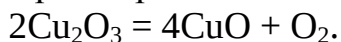
Cu_2O_3 – кристалічна речовина червоного кольору. З гідроксидами лужних металів утворює гідроксокупрати(III) або купрати:



Cu_2O_3 - дуже сильний окисник, наприклад, він окиснює соляну кислоту до хлору:

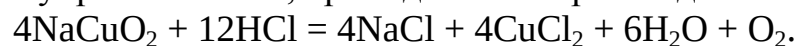


При нагріванні вже до 100 °С Cu_2O_3 розкладається:



Купрати деяких лужних і лужноземельних металів можна добути, наприклад, нагріванням суміші оксидів в атмосфері кисню. KCuO_2 - сполука, побудована у вигляді плоского квадрату, блакитно-сталевого кольору, діамагнітна.

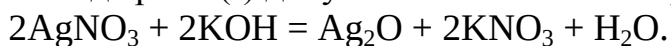
Купрати нестійкі, при підкисленні розкладаються з виділенням кисню:



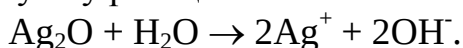
Сполуки срібла(I)

Оксид срібла(I)

Оксид срібла(I) добувають за обмінними реакціями з розчинних солей:

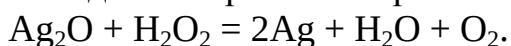


Ag_2O - речовина коричневого кольору, трохи розчинний у воді, причому розчин має лужну реакцію:



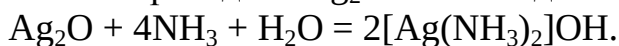
Ag_2O амфотерний. З кислотами взаємодіє з утворенням простих солей (AgNO_3 , AgCl , Ag_2SO_4), поглинає з повітря діоксид вуглецю, утворюючи карбонат срібла(I). Кислотна природа Ag_2O виявляється в його здатності утворювати аргентати(I) при розчиненні у концентрованих розчинах лугів та при сплавленні з оксидами лужних елементів.

Оксид срібла(I) - сильний окисник, наприклад, по відношенню до пероксиду водню та деяких органічних речовин:

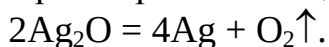


У концентрованих лужних розчинах Ag_2O відновлюється легше, ніж у воді.

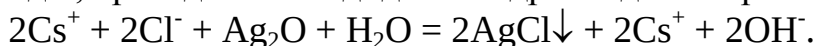
Аміак переводить Ag_2O в катіон діаміносрібла(I):



При нагріванні вище 160 °С оксид срібла(I) розкладається:

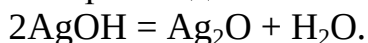


Оксид срібла(I) застосовують у неорганічній хімії для перетворення розчинних хлоридів, бромідів або йодидів на гідроксиди. Наприклад:



Гідроксид срібла(I)

Гідроксид срібла(I) AgOH існує лише у дуже розбавленому розчині, при виділенні він розкладається:



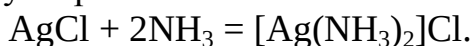
Добути темний осад AgOH вдається лише при низьких температурах (-50 °С) із спиртових розчинів нітрату срібла(I) осадженням гідроксид-іонами. Досягши кімнатної температури, він повністю розкладається.

AgOH - амфоліт із сильніше вираженими основними властивостями. Гідроксид срібла є досить сильною основою. Це підтверджується тим, що солі срібла не гідролізуються.

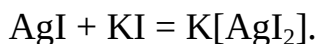
Розчинні та нерозчинні солі срібла

З солей срібла(I) розчинні у воді AgNO₃, AgClO₄, AgClO₃. Погано розчинні Ag₂SO₄, Ag₂CO₃, CH₃COOAg, Ag₃PO₄, AgCN, AgSCN, Ag₂S. Розчинність галогенідів AgГ зменшується при переході від AgF до AgI. Все галогеніди срібла стійкі, плавляться без розкладу.

Хлорид та бромід срібла розчиняються у надлишку розбавленого розчину аміаку з утворенням аміакатів:



AgI не розчиняється за цих умов. Його можна розчинити у надлишку йодиду металу:



Все галогеніди срібла розчиняються у розчині Na₂S₂O₃:



Комплексні сполуки срібла(I). Відомо безліч комплексів срібла(I) як у розчинах, так і в твердому стані з лігандами, здатними утворювати π-зв'язки, і з лігандами, що не мають такої здатності. Найстійкіші комплекси Ag⁺ мають лінійну структуру L-Ag-L (к.ч. 2) в результаті sp-гібридизації близьких за енергією АО. К.ч. срібла сильно залежить від природи лігандів, і різноманіття відомих комплексів обумовлено здатністю іона Ag⁺ утворювати зв'язки за рахунок гібридних орбіталей sp² і sp³ поряд з sp. До числа лінійних комплексів відносяться, наприклад, [Ag(NH₃)₂]⁺, [Ag(CN)₂]⁻.

З лигандами, що мають dπ-донорні властивості, особливо з лігандами, що містять атоми S, Se, P і As, переважно утворюються комплекси з к.ч. 3 і 4. Так, тетраедрична структура виявлена у аніону [Ag(SCN)₄]³⁻.

Як і для міді(I), аквакомплекс срібла нестійкі. Набагато стійкіші аміакати: для [Ag(NH₃)]⁺ pK 3.32, для [Ag(NH₃)₂]⁺ pK 7.23.

З ацидокомплексів Ag⁺ + найстійкіші ціанідні. Так, для [AgCl₂]⁻ pK 5.04, [AgBr₂]⁻ 7.34, [AgI₂]⁻ 11.74, [Ag(CN)₂]⁻ 19.85, [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ 13.46.

Процес сріблення

Метали покривають сріблом гальванічним методом. До складу електролітичних ванн входять Na[Ag(CN)₂], NaCN, Na₂CO₃, а також органічні сполуки сірки і селеніт натрію як поліруючі добавки.

Срібні гальванічні покриття застосовуються для захисту від корозії і надання красивого зовнішнього вигляду, тобто як захисно-декоративні, для підвищення електричної провідності, поліпшення відбивної здатності поверхні.

Вироби зі скла та пластмас покривають сріблом за допомогою реакції «срібного дзеркала». Поверхню скла або пластмаси заздалегідь знежирюють, а потім покривають розчином, що містить аміачний комплекс срібла(I) та відновник – глюкозу або формальдегід. При нагріванні розчину на поверхні скла або пластмаси виділяється металеве срібло у вигляді щільного блискучого дзеркального шару:

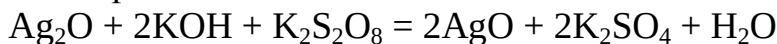


Срібло у ступенях окислення +2 і +3

Бінарні сполуки у ступенях окислення +2 і +3 для срібла нестабільні. Відомо всього дві бінарні сполуки Ag^{2+} : оксид AgO і фторид AgF_2 .

Оксид срібла(II)

Оксид срібла(II) можна добути окисненням Ag_2O персульфатом у лужному середовищі при $\sim 90^\circ\text{C}$:



або дією озону на металеве срібло або Ag_2O .

Оксид срібла(II) відповідає формулі $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$. AgO - чорний порошок, нерозчинний у воді.

AgO є сильним окисником, розчиняється у кислотах з виділенням кисню:



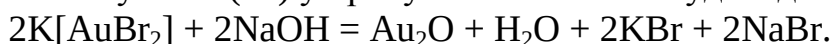
При 100°C AgO розкладається. Анодне окиснення AgO , розчиненого в HClO_4 , веде до утворення Ag_2O_3 , який вміть розкладається при виділенні з розчину.

Нестійкі і нехарактерні ступеня окислення +2 і +3 для срібла значно стабілізуються за рахунок комплексоутворення.

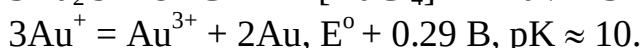
Добуті комплексні фториди $\text{M}[\text{AgF}_3]$, $\text{M}_2[\text{AgF}_4]$, квадратні $\text{M}[\text{AgF}_4]$, де $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Всі ці сполуки є сильними окислювачами.

Оксиди золота та їхні гідрати

Оксид золота(I) добувають непрямим шляхом: при дії KOH на сполуки Au(I) або на сполуки Au(III) у присутності якого-небудь відновника:



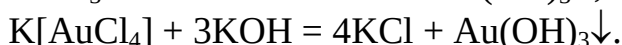
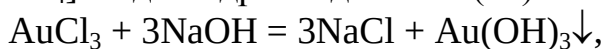
Au_2O - речовина сіро-фіолетового кольору, нерозчинна у воді. Легко диспропорціонує:



При нагріванні до 200°C Au_2O розпадається на компоненти.

Нестійкий AuOH є основою середньої сили.

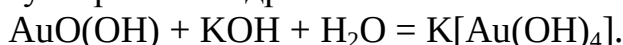
Оксид і гідроксид золота (III). При дії лугів на розчини AuCl_3 , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ осідає гідроксид золота (III):



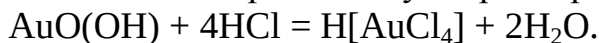
При висушуванні $\text{Au}(\text{OH})_3$ утворюється метегідроксид $\text{AuO}(\text{OH})$, а при обережному нагріванні до $140\text{-}150^\circ\text{C}$ утворюється оксид Au_2O_3 .

Au_2O_3 ($\Delta H_{\text{f}, 298}^0 = +79 \text{ кДж/моль}$) - чорно-бурий порошок, не розчиняється у воді і не реагує з нею. Є амфотерною сполукою з переважанням кислотних ознак. Взаємодіє як з кислотами, так і з лугами. При нагріванні вище 160°C розкладається на Au і O_2 .

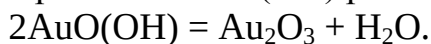
Метегідроксид $\text{AuO}(\text{OH})$ - оранжевий порошок. Має амфотерний характер, причому кислотний характер виражений сильніше. Тому він практично не реагує з розведеними кислотами, але легко взаємодіє з розведеними розчинами сильних основ з утворенням гідроксокомплексів:



У конц. HCl переходить у тетрахлороаурат(III) водню:



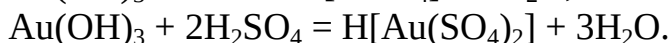
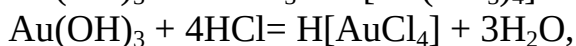
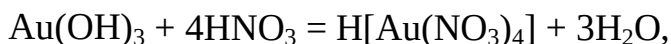
При 150°C AuO(OH) розкладається:



Гідроксид золота(III) Au(OH)₃ ($\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -350$ кДж/моль) - речовина бурого кольору. Він амфотерний, причому кислотна функція у нього виражена сильніше основної. Легко розчиняється в лугах, утворюючи гідроксоаурати(III):



Навіть розчинення в кислотах Au(OH)₃ відбувається за рахунок утворення аніонних комплексів:

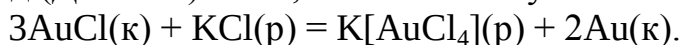


Через те, що кислотний характер виражений більш сильно, Au(OH)₃ був названий золотою кислотою, а відповідні солі - ауратами. Аурати - солі Au(OH)₃ з основами - походять від комплексної кислоти H[Au(OH)₄], наприклад жовтий K[Au(OH)₄]·H₂O, зелений Ba[Au(OH)₄]₂·5H₂O мало розчинний у воді.

Солі та комплексні сполуки золота

Солі золота(III) стійкіші, ніж солі золота(I). Так, для AuCl₃(к) $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -48.5$ кДж/моль, а для AuCl $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -18.0$ кДж/моль.

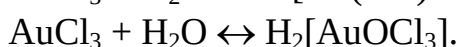
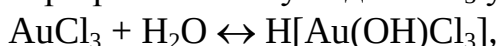
Як і у срібла, у золота в ступені окислення +1 важкорозчинні хлорид, бромід та йодид (ДР≈10⁻¹⁶). Солі, як і інші сполуки золота(I), дуже легко диспропорціонують:



Галогеніди золота(III) добре розчиняються у воді і в органічних розчинниках, які є донорами. Прості нітрати, сульфати і карбонати золота(III) невідомі; у водному розчині вони повністю гідролізуються, а в сильноокислму середовищі утворюють комплексні кислоти. Галогеніди золота(III) також схильні до гідролізу, для AuF₃ необоротного:



При розчиненні у воді AuCl₃ утворюються аніонні комплекси:

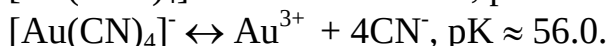
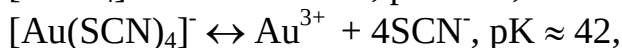
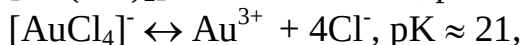
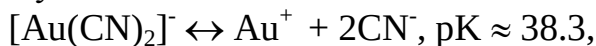


Утворена кислота H₂[AuOCl₃] з іонами Ag⁺ дає важкорозчинну сіль Ag₂[AuOCl₃].

При дії на галогеніди Au(III) надлишку концентрованої галогеноводневої кислоти утворюються комплексні іони [AuBr₄]⁻, [AuCl₄]⁻.

Ступень окислення	Електронна конфігурація	К.ч.	Геометрія сполуки	Приклади сполук
+1	d ¹⁰	2	Лінійна	[Au(CN) ₂] ⁻ , [AuI ₂] ⁻
		4	Тетраedr	[Au(diars) ₂] ^{+I}
+3	d ⁸	4	Плоска	[AuBr ₄] ⁻ , [AuCl ₄] ⁻ , [AuF ₄] ⁻
		5	Тригональна піраміда	[Au(diars) ₂ I] ²⁺
		6	Октаedr	[AuBr ₆] ³⁻ , KAuF ₄

Оскільки домінуючу роль для здатності до комплексоутворення елементів ІВ-групи відіграє π -зв'язування спарених електронів $(n-1)d$ -оболонки з лігандами, то при переході від міді до золота здатність до утворення комплексів зростає внаслідок лабільності d -електронних пар у важчих елементів. Золото дає ряд стійких комплексів в ступенях окислення +1 та +3, що в значній мірі визначає всю хімічну поведінку цього елемента:

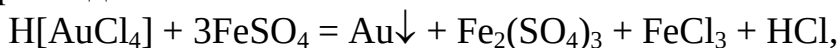


Висока стійкість ціанідних і роданідних комплексів Au^{3+} визначається накладенням двох факторів: збільшенням ступеня окислення комплексоутворювача і потужним кристалічним полем CN^- і SCN^- , які стоять на початку спектрохімічного ряду.

Найвідомішими сполуками золота є кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ та її натрієва сіль.

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ - золотохлороводнева кислота, тетрахлорозолота кислота, тетрахлороаурат(III) водню - утворюється при розчиненні золота в царській горілці або в насиченій хлором HCl . $K_{\text{ст}} [\text{AuCl}_4]^- = 2 \cdot 10^{21}$. При упарюванні відповідних розчинів виділяється $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - жовті голчасті гігроскопічні кристали. $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ - також жовті кристали. Як сама кислота, так і багато її солей (хлороауратів) добре розчинні не лише у воді, але і в деяких органічних розчинниках (спирт, ефір).

Сполуки золота є окислювачами і відновлюються легше, ніж сполуки срібла. Наприклад:



При пропусканні крізь водний розчин $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ аміаку в присутності нітрату амонію утворюється $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ з плоскоквратною структурою катіону.

При нагріванні $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ утворюється AuCl_3 , потім хлорид золота(I) і золота(III) $\text{Au}[\text{AuCl}_4]$ і, нарешті, AuCl . При подальшому нагріванні втрачається весь хлор і залишається чисте золото.

Зміна характерних ступенів окиснення в ряду мідь - срібло - золото

Мідь, срібло і золото кожен у своєму періоді є передостанніми d -елементами. Проте їх атоми містять на $(n-1)d$ -підрівні не 9, а 10 електронів, оскільки структура $(n-1)d^{10}ns^1$ більш стійка, ніж $(n-1)d^9ns^2$. Тому в атомах Cu , Ag , Au відбувається «провал» s -електрона, який призводить до повного заповнення електронами $(n-1)d$ -орбіталей. У зовнішньому шарі для цих елементів є тільки один s -електрон. Загальної ступенем окислення елементів ІВ групи є +1, пов'язаний із втратою цього електрона. Однак стійкий цей ступінь окислення лише у срібла за рахунок особливої міцності $4d^{10}$ -конфігурації. Міцність пояснюється тим, що ця конфігурація сформувалася вже у паладію - елементу VIIIВ групи, що передує сріблу в періодичній системі. Конфігурації же $3d^{10}$ (у міді) і $5d^{10}$ (у золота) набагато більшою мірою схильні до збудження і розпарювання d -електронів з переходом в p -підрівень. Тому у міді з'являється стійкий ступінь окислення +2, а у золота, де позначається додатковий відштовхуючий вплив електронів $4f^{14}$ -екрану, - ступінь окислення +3.

Таким чином, для міді найхарактерніші сполуки зі ступенями окислення +1 і +2, для срібла +1, для золота +1 і +3. Отже, мідь, срібло і золото є єдиними елементами, які можуть давати сполуки, де вони проявляють ступінь окислення вище номера групи періодичної системи, до якої належать.

Цинк, кадмій і ртуть – елементи побічної підгрупи II групи. Їхні атоми мають по два електрони в зовнішній оболонці. Лише ці електрони беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, тому Zn, Cd і Hg максимально двовалентні.

Мінерали цинку, кадмію та ртуті

За поширеністю у природі елементи побічної підгрупи II групи стоять далеко за відповідними елементами головної підгрупи. Цинк посідає 23-є місце за поширеністю, а кадмій і ртуть представлені в земній корі більш скромно. Проте вони здавна добре відомі, тому що утворюють локальні родовища та відносно легко витягаються з руд. Цинк і кадмій внаслідок їхньої значної хімічної активності трапляються в природі тільки у вигляді сполук, а ртуть іноді трапляється у вільному стані. Мінерали кадмію звичайно супроводжують мінерали цинку.

Всі три елементи переважно трапляються у вигляді сульфідів типу ES:

ZnS- сфалерит і вюртцит (кубічна та гексагональна кристалічні структури), цинкова обманка,

CdS – грінокіт,

HgS – кіновар (гексагональна структура), $\square$ онко розт.

Зустрічаються також карбонати:

ZnCO₃ – смітсоніт (ізоструктурний із CaCO₃), каламін, шляхетний галмей, цинковий шпат,

CdCO₃ – отавит.

Важливими рудами є також

Zn₂SiO₄ – вілеміт,

ZnO – цинкіт,

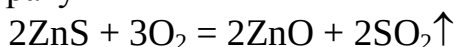
Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O – геміморфіт, звичайний галмей.

Цинк і кадмій звичайно містяться в поліметалевих рудах і є супутниками свинцю, міді, срібла.

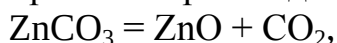
Добування цинку, кадмію та ртуті

Добування цинку та кадмію в промислових умовах тепер здійснюють переважно двома способами: пірометалургійним і електрохімічним.

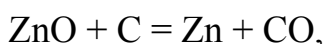
Пірометалургійний спосіб складається з 1) окисного випалу сульфідного концентрату



або термічного розкладання карбонатної породи

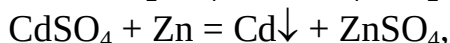
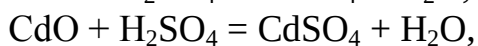
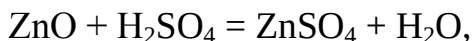


2) відновлення цинку або кадмію за допомогою вугілля, водню або інших відновників



3) сублімації металу.

В електрохімічному способі ZnO, що містить домішку CdO, добутий при окисному випалі, обробляють сірчаною кислотою та з добутого розчину виділяють кадмій відновленням його надлишком цинкового пилю:

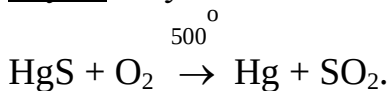


а фільтрат направляють на електролітичне добування цинку:

катод (Al)(-): $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}^0 \downarrow$,
 анод (Pb)(+): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$.

Виділений з розчину кадмій разом із залишком цинку обробляють теплим і вологим повітрям для перетворення кадмію в оксид, що потім переводять за допомогою H_2SO_4 у сульфат. З добутого розчину кадмій виділяють електрохімічно, як і цинк, на катоді.

Ртуть добувають випалом кіноварі у високих печах:



Від більшості домішок ртуть очищають промиванням 20 %-ним розчином HNO_3 , домішки металів (крім срібла та золота) переходять у розчин. Ртуть високої чистоти добувають вакуумною дистиляцією або електролізом.

Фізичні властивості. Цинк, кадмій та ртуть – м'які блискучі метали. Ртуть – єдиний з відомих металів, що за стандартних умов перебуває у рідкому стані, це найбільш леткий метал.

Подібно до ізоструктурних їм берилію та магнію, метали підгрупи цинку мають структури, які відрізняються від досконалої найбільш щільної гексагональної упаковки внаслідок подовження вздовж осі шостого порядку. Ртуть кристалізується у ромбодричній структурі.

На відміну від лужноземельних металів, цинк, кадмій та ртуть є важкими металами. У протилежність до ковкого і тягучого кадмію цинк за звичайних умов досить крихкий. Проте при нагріванні до 100- 150°C цинк набуває пластичності, легко прокатується у листи. При 200°C цинк знов стає крихким, легко подрібнюється у порошок. Кадмій же стає крихким при нагріванні до 80°C.

Ртуть дуже токсична. Її слід зберігати у закритих посудинах у добре провітрюваних приміщеннях.

Хімічні властивості

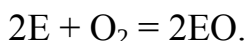
За хімічною активністю цинк та його аналоги поступаються лужноземельним металам. Цинк, кадмій та ртуть за своєю хімічною поведінкою дещо нагадують перехідні елементи першої групи. Як і в ІВ групі, хімічна активність металів зверху вниз падає. Відповідно зменшуються негативні значення стандартних ентальпій та ізобарних потенціалів утворення однотипних сполук. Наприклад:

	ZnO	CdO	HgO	ZnS	CdS	HgS
$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	-348	-255	-91	-209	-152	-58
$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	-318	-226	-58.5	-204	-147	-51
T. Разл., °C	1950	1813	400			

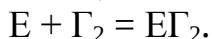
Хімічно найактивнішим з металів ІІВ групи є цинк.

На повітрі метали ІІВ групи втрачають блиск, оскільки вкриваються оксидною плівкою, плівка на поверхні цинку містить також основний карбонат. Завдяки цій плівці цинк, кадмій та ртуть стійкі на повітрі.

При нагріванні цинк та кадмій легко утворюють оксиди, ртуть $\square$ онко розтеповільно:

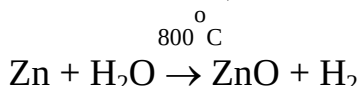


Оскільки рідкий стан полегшує хімічну взаємодію, то з сіркою ртуть взаємодіє на холод, для цинку та кадмію необхідне нагрівання, утворюються сполуки типу ES. Легше, ніж цинк та кадмій, ртуть взаємодіє також з галогенами:

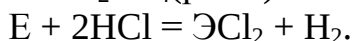


Всі три метали безпосередньо реагують з фосфором, селеном та іншими неметалами.

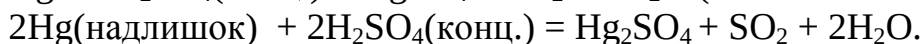
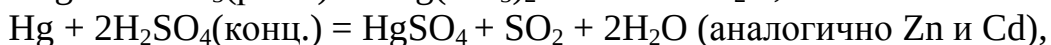
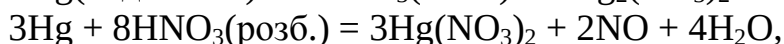
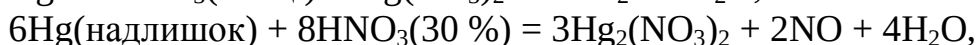
У ряді напруг цинк розташований лівіше за залізо, кадмій – дещо правіше за нього, а ртуть – значно правіше за водень. Незважаючи на те, що цинк та кадмій більш металеві, ніж водень, вони практично не витісняють його з води, оскільки поверхня металів покрита захисною плівкою. Проте при температурі червоного каління розплавлений цинк витісняє водень з водяної пари:



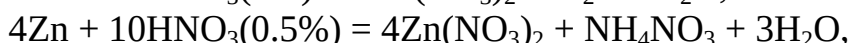
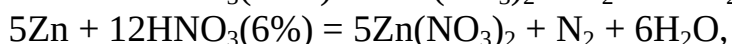
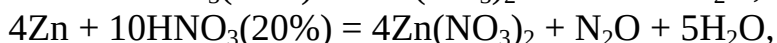
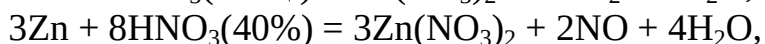
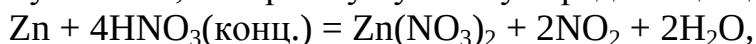
Цинк та кадмій легко реагують з кислотами, що не мають $\square$ онко розтерт властивостей, з виділенням водню, ртуть же з такими кислотами не реагує.



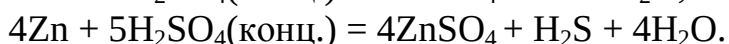
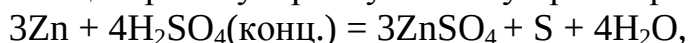
Ртуть розчиняється лише у кислотах, що є досить сильними окисниками за рахунок своїх аніонів. При цьому можуть утворитися похідні як Hg(I), так і Hg(II):



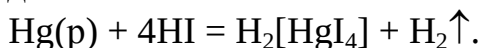
Цинк та кадмій по відношенню до HNO_3 та H_2SO_4 поведуться значно активніше. Склад продуктів відновлення визначається концентрацією розчину кислоти. На напрям перебігу процесу впливають також температура, кількість кислоти, чистота металу, час проведення реакції. Наприклад, цинк дуже розбавлену HNO_3 відновлює до іону амонію, а нітрати у лужному середовищі – до аміаку:



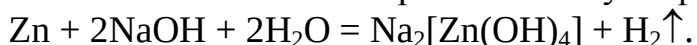
Концентровану сірчану кислоту при нагріванні він може відновити до S та H_2S :



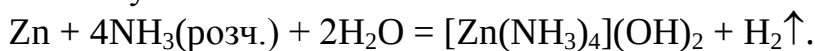
За рахунок сильного комплексоутворення ртуть здатна витіснити водень з йодоводневої кислоти:



З сильними основами через свою явну амфотерність реагує лише цинк:



Цинк, на відміну від усіх інших d-елементів, здатний взаємодіяти з водним розчином аміаку:



Він розчиняється також у концентрованому гарячому розчині хлориду амонію:

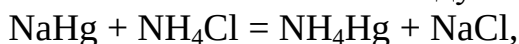


Сплави ртуті з металами носять назви амальгам. Амальгами утворюють Na, K, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb. Невідомі амальгами Mn, Fe, Co, Ni.

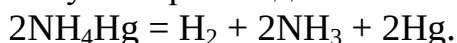
Амальгами можна добути розтиранням або навіть простим перемішуванням металу із ртуттю.

Амальгами можуть бути «твердими розчинами» (наприклад, амальгама кадмію) та інтерметалічними сполуками. Наприклад, золото дає Hg_3Au_2 , HgAu_3 ; натрій утворює із ртуттю сім сполук: NaHg_2 , NaHg_4 , NaHg , $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$, Na_3Hg тощо; калій – п'ять, найбільш стійка – KHg_2 .

Амальгами срібла, золота й олова знаходять застосування у стоматології. Амальгама натрію у лабораторних умовах застосовується як відновник. При змішуванні її з насиченим на холоду хлоридом амонію утворюється амальгама амонію у вигляді пластівчастого об'ємистого осаду:



яка поступово розкладається:

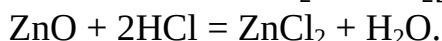
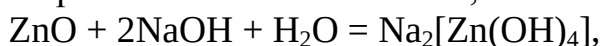


Зміна кислотно-основних властивостей оксидів та гідроксидів у ряді Zn(II)-Cd(II)-Hg(II)

Оксиди ZnO та CdO утворюються при згорянні металу на повітрі або при піролітичному розкладі карбонатів або нітратів. Червоний HgO можна добути обережним піролизом нітратів Hg^{2+} або Hg_2^{2+} , взаємодією ртуті з киснем при 300-350 °C або нагріванням лужного розчину K_2HgI_4 . Жовтий HgO утворюється при додаванні OH^- до водного розчину Hg^{2+} .

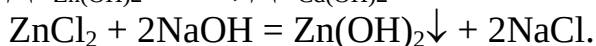
У ряді $\text{ZnO}-\text{CdO}-\text{HgO}$ зменшується стійкість оксидів та посилюється забарвлення: ZnO – білий, CdO – коричневий, HgO – червоний. Все це тверді речовини, що не взаємодіють з водою.

З оксидів підгрупи цинку амфотерність виявляє лише оксид цинку, що взаємодіє як з розчинами сильних основ, так і кислот:



Оксиди кадмію та ртуті виявляють основний характер, їхня взаємодія з кислотами призводить до утворення солей.

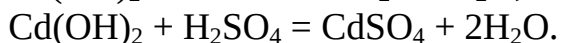
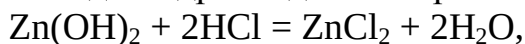
Гідроксиди $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та $\text{Cd}(\text{OH})_2$ випадають в осад при дії основ на розчини солей. $\text{ДР}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} \sim 10^{-11}$, $\text{ДР}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} \sim 10^{-14}$.



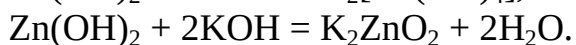
Аналогічний їм гідроксид ртуті $\text{Hg}(\text{OH})_2$ відщеплює воду вже у момент утворення. Тому при дії сильних лугів на солі ртуті(II) виділяється жовтий оксид ртуті(II):



$\text{M}(\text{OH})_2$ – амфотерні сполуки з переважанням основних властивостей, із зростанням радіусу іону амфотерність падає. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – сильніша основа, ніж $\text{Zn}(\text{OH})_2$, а кислотні властивості гідроксид кадмію виявляє меншою мірою, ніж $\text{Zn}(\text{OH})_2$. У кислотах обидва гідроксиди легко розчиняються:



Гідроксид цинку розчиняється у надлишку лугів з утворенням гідроксоцинкатів, а при сплавленні з лугами утворює цинкати:

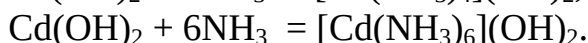
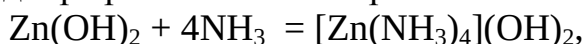


Гідроксид кадмію у лугах розчиняється значно важче – при кип'ятінні з конц. Лугом, утворюючи гідроксокадмати:



У відсутності надлишку луку гідроксокадмати легко розкладаються водою.

Гідроксиди цинку та кадмію взаємодіють також з розчинами аміаку з утворенням добре розчинних безбарвних $\square$ онко розт:

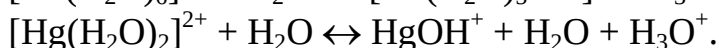
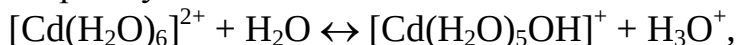


Гідроліз солей цинку(II), кадмію(II), ртуті(II)

Іони M^{2+} безбарвні. Нітрати та сульфати M^{2+} розчинні у воді. Фториди – важко-розчинні речовини, менш розчинні, ніж інші $\square$ онко розте; відносна розчинність зростає у ряді $\text{ZnF}_2 - \text{CdF}_2 - \text{HgF}_2$. Це пов'язане не тільки з високою енергією ґратки $\square$ онко роз, але й з тим, що для $\square$ онко роз, на відміну від інших $\square$ онко розтер, не характерне утворення фторидних комплексів. Розчинність інших $\square$ онко розтер падає у ряді $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Галогеніди цинку та кадмію розчиняються також у спирті, ацетоні та $\square$ онших органічних розчинниках.

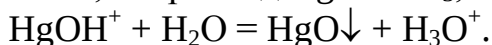
Хлориди, броміди, йодиди, ціаніди Cd^{2+} та особливо Hg^{2+} є слабкими електролітами, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ практично не дисоціює.

Нормально дисоційовані солі цинку та його аналогів схильні у розчині до значного гідролізу:



У водних розчинах із вмістом $\text{Zn}(\text{II})$ та $\text{Hg}(\text{II})$ більше 1 моль/л відбувається утворення двоядерних гідроксоаквакомплексів складу $[\text{E}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{OH}]^{3+}$.

Катіон HgOH^+ залежно від складу розчину може або утворювати малорозчинні основні солі, наприклад HgOHNO_3 , або розпадатися:



Зміна типу зв'язку в аналогічних сполуках $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$

Іонність зв'язку в аналогічних сполуках зменшується в ряді $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg}$ (прояв вторинної періодичності).

Так, у ряді оксидів EO ZnO має структуру вюртцита, HgO ромбічну структуру, а CdO має кристалохімічну будову NaCl, що свідчить про більшу іонність CdO.

Температура плавлення фториду, хлориду та броміду кадмію набагато вища, ніж у відповідних похідних цинку та ртуті. Крім того, CdF₂ кристалізується в структурі CaF₂. Це говорить про більшу іонність похідних кадмію.

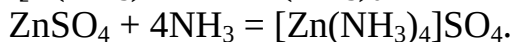
У сполуках ртуті велика частка ковалентного зв'язку. Так, більшість простих розчинних сполук цинку: $\square$ онко розте, нітрати, сульфати та $\square$ он. – є сильними електролітами, демонструючи тим самим іонний характер зв'язку. Відносно добре розчинні у воді сполуки ртуті: HgCl₂ – сулема, Hg(CN)₂ – навпаки, проявляють властивості слабких електролітів. У цих сполуках ізольовані молекули із двома σ -зв'язками $\square$ оють лінійну структуру (sp-гібридизація АО ртуті). Галогеніди ртуті у твердому вигляді мають молекулярну ґратку, їх розчинність у воді від хлориду до йодиду ртуті різко падає. Подібно більшості ковалентно зв'язаних сполук, HgCl₂, HgBr₂ та HgI₂ розчиняються в органічних розчинниках (етанолі, діетиловому ефірі, бензолі). HgCl₂ легко сублімує, його гідроліз у водних розчинах незначний.

Комплексні сполуки цинку(II), кадмію(II), ртуті(II)			
к.ч.	Зв'язуючі електрони	Геометрія сполуки	Приклади сполук
2	sp	лінійна	Zn(CH ₃) ₂ , Cd(C ₆ H ₅) ₂ , Hg(CN) ₂
4	sp ³	тетраедр	K ₂ [Zn(OH) ₄], [Zn(H ₂ O) ₄]SO ₄ , [Zn(NH ₃) ₄]Cl ₂ , [Zn(NH ₃) ₂ Cl ₂], [Zn(CN) ₄] ²⁻ , [CdBr ₄] ²⁻ , [Cd(NH ₃) ₄] ²⁺
5	sp ³ d	викривлена тригонально-біпірамідальна або квадратно-пірамідальна	Zn(Acac) ₂ ·H ₂ O
6	sp ³ d ²	октаедр	[Zn(NH ₃) ₆] ²⁺ (тільки в кристалах), [Cd(NH ₃) ₆](NO ₃) ₂

Для Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ характерна схильність до комплексоутворення. Оскільки атоми цинку, кадмію та ртуті мають завершену d-оболонку (d¹⁰), те ефект стабілізації кристалічним полем лігандів через повну заселеність електронами d_γ і d_ε енергетичних підрівнів в їхніх октаедричних та тетраедричних координаційних сполуках не проявляється. Тому більшість їхніх координаційних сполук безбарвні, а стереохімія визначається винятково розмірами іонів, електростатичними силами та ковалентністю зв'язків. Вплив розміру іона робить більш імовірним для Cd²⁺, чому для Zn²⁺, к.ч., рівне шести. Для Cd²⁺ це найбільш характерне к.ч. Для цинку(II) найбільш характерно к.ч. 4, а для ртуті(II) приблизно однаково характерні к.ч. 2, 4 і 6.

У хімії координаційних сполук підгрупи цинку, як і в зміні типу зв'язку в простих сполуках, має місце вторинна періодичність. Наприклад, рK_н для $\square$ онко розт [E(NH₃)₄]²⁺: 9.46 (Zn²⁺), 7.12(Cd²⁺), 19.28(Hg²⁺). Така ж картина найменшої стійкості координаційних сполук кадмію спостерігається також для комплексів з тіосечовиною, а також для ацидокомплексів. Так, рK_н для $\square$ онко розтерто комплексів [E(S₂O₃)₂]²⁻: 8.2 (Zn²⁺), 6.4 (Cd²⁺), 24.4 (Hg²⁺).

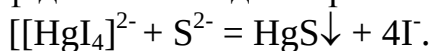
При розчиненні сполук E(II) у воді, а також при взаємодії EO або E(OH)₂ з кислотами утворюються стійкі аквакомплекси типу [E(H₂O)₄]²⁺ і [E(H₂O)₆]²⁺. Аміакати типу [E(NH₃)₄]²⁺ та [E(NH₃)₆]²⁺ легко утворюються дією аміаку на розчини солей:



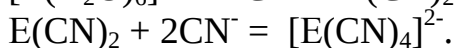
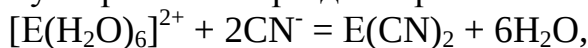
Усі три елементи дають координаційні сполуки з галогенід-іонами. Стійкість таких комплексів зростає у ряді Zn-Cd-Hg, а також росте з переходом від хлору до йоду, що відповідає росту донорної активності галогенід-іонів:

	[ZnCl ₄] ²⁻	[CdCl ₄] ²⁻	[HgCl ₄] ²⁻
lgK _y	-1.52	1.7	15.22
	[ZnBr ₄] ²⁻	[CdBr ₄] ²⁻	[HgBr ₄] ²⁻
lgK _y	-2.5	2.93	21.00
	[ZnI ₄] ²⁻	[CdI ₄] ²⁻	[HgI ₄] ²⁻
lgK _y	-0.5	5.4	29.8

Тетрайодомеркуратний аніон, маючи дуже велике значення константи стійкості, не руйнується навіть у □онко розтерт середовищах. Лише при додаванні до нього сульфід-іонів випадає чорний сульфід ртуті:



Найміцніші комплекси з π-акцепторними лігандами CN⁻ типу [E(CN)₄]²⁻, які легко утворюються при дії на розчини солей E(II) основного ціаніду:



Відомі також тіоціанатні комплекси складу [E(NCS)₄]²⁻ та [E(NCS)₆]⁴⁻, де E = Zn, Cd, Hg. Амбидентатний ліганд NCS⁻ зв'язаний з комплексоутворювачем E порівню: Zn-NCS, Cd-SCN (за винятком Cs₄[Cd(NCS)₆]) та Hg-SCN. Стійкість комплексів також зростає від цинку до ртуті.

Стійкі гідроксокомплекси утворює цинк: M₂[Zn(OH)₄] та M'₂[Zn(OH)₆] (M = K, Rb, Cs; M' = Sr, Ba) і дуже нестійкі – кадмій. Ртуть гідроксокомплексів не утворює.

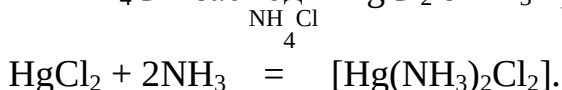
Утворення комплексів для Zn, Cd, Hg трохи менш характерно, ніж для Cu, Ag, Au, але більш характерно, ніж для лужноземельних металів.

Дітіокарбамати або комплекси цинку з іншими сірковмісними сполуками є важливими прискорювачами процесу вулканізації гуми.

Амідні сполуки ртуті

Ртуть – єдиний метал, для якого відомі амідні сполуки, що містять зв'язок Hg-N, стійкий у водному середовищі (інші метали утворюють подібні сполуки лише у неводних розчинах).

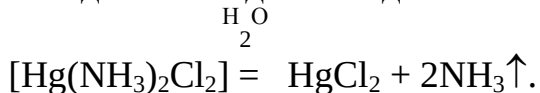
Продукти реакцій взаємодії HgCl₂ з аміаком залежать від умов реакції. У конц. Розчині NH₄Cl взаємодія HgCl₂ з NH₃ призводить до випадіння осаду [Hg(NH₃)₂Cl₂]:



Аміакат взаємодіє з розбавленими кислотами:



та розкладається водою з виділенням аміаку:

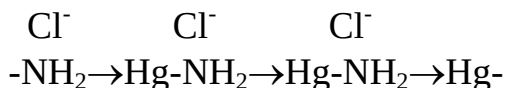


$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ називають білим плавким кристалічним преципітатом. Він має структуру амінокомплексу $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Hg} \leftarrow \text{NH}_3\text{Cl}_2]$.

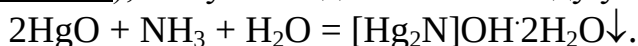
Якщо у розчині немає солей амонію, то замість $\square$ аміакату виділяється білий осад амідної сполуки ртуті:



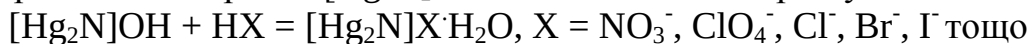
NH_2HgCl – неплавкий білий преципітат, що сублімує без плавлення. РСА показав, що в ньому є нескінченні ланцюги катіонів та іони хлору:



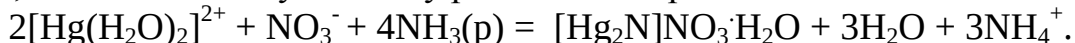
Дуже характерні для ртуті також різні солі імідної основи $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (основа Міллона), яка у вигляді жовтого осаду утворюється при взаємодії з аміаком HgO :



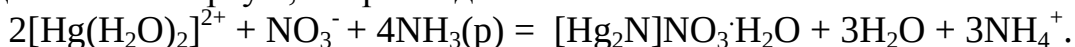
Це сполука містить іон $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$, який можна розглядати як іон NH_4^+ , в якому чотири атоми водню замінено двома атомами Hg. Молекули води розташовані у порожнечках кристалічної ґратки $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}$. Основа Міллона реагує з кислотами:



Солі основи Міллона утворюються також при взаємодії з аміаком усіх солей ртуті, що піддаються у водному розчині електролітичній дисоціації:



Аналогічні сполуки утворюються при дії водних розчинів NH_3 та KOH на деякі ацидокомплекси ртуті, наприклад:

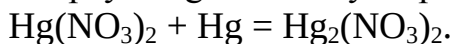


Водний розчин, що містить, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ та KOH , називається реактивом Несслера та використовується в аналітичній практиці для виявлення слідів аміаку та солей амонію. Вже невеликі кількості $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ надають розчину жовтуватий колір, а при значному вмісті - бу-ий з виділенням осаду бурого кольору.

Сполуки ртуті(I)

На відміну від цинку та кадмію, атоми ртуті можуть зв'язу'атися один з одним ковалентним неполярним зв'язк'м, утворюючи угруповання Hg_2^{2+} , кожний атом якої формально має ступінь окиснення +1.

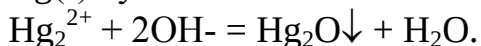
Іон ртуті Hg_2^{2+} легко утворюється при відновленні солей ртуті(II):



Усі сполуки Hg_2^{2+} діамонко розтележно від умов вони проявляють і відновні, і окисні властивості.

Оксид ртуті(I)

Оксид ртуті(I) осаджується у вигляді буро-чорного осаду при обробці розчину солі Hg(I) лугом:



Він легко розкладається на HgO та Hg ; ця реакція прискорюється під дією тепла та світла:

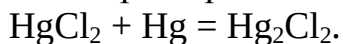


Гідроксид ртуті(I) нестійкий. Очевидно, якби його можна було виділити, він виявився б більш сильною основою, ніж гідроксид ртуті(II), якби він також міг бути добутий.

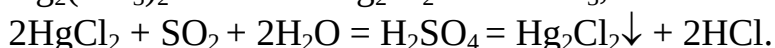
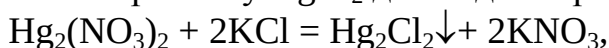
Солі ртуті(I)

Більшість солей ртуті(I) безбарвні та важко розчинні у воді. Добре розчиняється $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_{2,2}\text{H}_2\text{O}$. Розчинні солі ртуті(I) сильно дисоційовані та помітно гідролізовані.

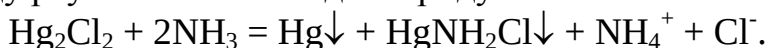
Хлорид ртуті(I) - ка-омель - до-увають сухим способом шляхом нагрівання тонк-онко розтертої HgCl_2 та Hg:



Мокрий спосіб полягає або в обробці розчину нітрату ртуті(I) іонами Cl^- , або у відновленні розчину HgCl_2 діоксидом сірки:



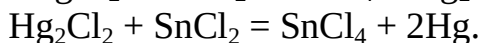
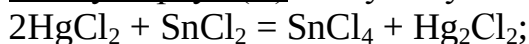
Hg_2Cl_2 має вигляд білої блискучої кристалічної маси або білого порошку, погано розчиняється у воді (2 мг/л). Водний розчин аміаку дає із Hg_2Cl_2 суміш чорного осаду ртуті та білого амідохлориду:



На світлі поступово чорніє, очевидно, внаслідок переходу в Hg та HgCl_2 .

Окисно-відновні властивості сполук ртуті

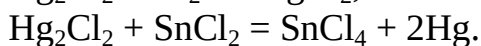
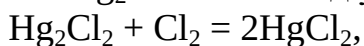
Сполуки ртуті(II) можуть бути окисниками, наприклад для сулеми HgCl_2 :



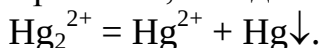
Іон ртуті Hg_2^{2+} легко утворюється при відновленні солей ртуті(II):



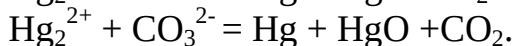
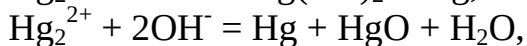
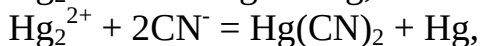
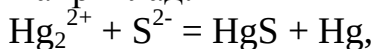
Іон Hg_2^{2+} залежно від умов виявляє і відновні, і окисні властивості. Наприклад:



Крім того, похідні іону Hg_2^{2+} схильні до диспропорціонування:



Наприклад:



Лекція 25

Сімейство заліза

Побічна підгрупа VIII групи Періодичної системи Д.І. Менделєєва займає особливе місце: до неї входять дев'ять елементів, що утворюють три тріади, що входять до 4-й, 5-й і 6-й великих періодів. Першу тріаду утворюють залізо, кобальт і нікель, другу - рутеній, родій і паладій, і третю тріаду - осмій, іридій і платина. У тріаді заліза найбільш яскраво проявляється горизонтальна аналогія, характерна для d-елементів у цілому. Fe, Co і Ni мають дуже близькі атомні радіуси, практично однакові потенціали іонізації, однакові значення відносної електронегативності. Отже, Fe, Co і Ni досить близькі один до одного і суттєво відрізняються від двох інших тріад. По-цьому їх зазвичай виділяють в сімейство заліза.

Находження у природі

Залізо - найпоширеніший з важких металів, серед всіх металів посідає друге місце за поширенням у природі після алюмінію, а за вмістом в земній корі воно стоїть на четвертому місці. Кобальт і нікель містяться на Землі в значно меншому ступені, хоча й відносяться до досить розповсюджених елементів.

Залізо може траплятися у природі у вільному стані: самородне залізо (ферит) і метеоритне залізо. Залізні метеорити містять у середньому 90 % Fe, 8.5 % Ni і 0.5 % Co. На 20 кам'яних метеоритів припадає в середньому один залізний. Маса великих метеоритів може досягати сотні та більше кілограмів. Основна ж маса заліза входить до складу надзвичайно великого числа первинних і вторинних мінералів, гірських та осадових порід. Залізо трапляється у вигляді різних сполук: оксидів, сульфідів, силікатів, карбонатів, фосфатів. Більша частина заліза верхніх шарів Землі перебуває у вигляді кисневих сполук, з яких найбільш важливі:

Fe₂O₃·nH₂O - лімоніт (бурий залізняк),
 Fe₂O₃ - гематит (червоний залізняк),
 Fe₃O₄ - магнетит (магнітний залізняк),
 FeCO₃ - сидерит (шпатовий залізняк), болотна руда,
 FeS₂ - пірит (залізний колчедан, сірчаний колчедан),
 FeAsS - арсенопірит (арсеновий колчедан),
 FeS - пирротин (магнітний колчедан),
 FeAs₂ - лелінгіт,
 (Mg, Fe)Si₂ - олівін.

До складу вод мінеральних джерел входять FeSO₄ і Fe(HCO₃)₂, вміст заліза сягає 100 мг/л. В організмі людини перебуває близько 3 г Fe, головним чином, у вигляді гемоглобіну.

Чисто кобальтові руди трапляються рідко. Частіше трапляються кобальт і нікель разом, іноді утворюючи самостійні родовища. Звичайно ж кобальтові та нікелеві руди пов'язані з родовищами заліза. На відміну від заліза кобальт і нікель частіше утворюють сульфідні та арсенідні мінерали, ніж оксидні. Відомі мінерали:

CoAsS - кобальтин (кобальтовий блиск),
 CoAs₂ - скутерудит, смальтит (кобальтовий шпейс),
 (Co, Fe)As₂ - сафлорит,
 (Co, Ni)₃S₄ - лінеїт (кобальто-нікелевий колчедан),

$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ - залізонікелевий колчедан, пентландит,
 NiAs - нікелін, червоний нікелевий колчедан,
 NiS - мілерит,
 NiAsS - герсдорфіт, миш'яково-нікелевий блиск,
 $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{As}$ - купфернікель,
 NiAs_2 - хлоантит, білий нікелевий колчедан,
 NiAsSb - ульманит,
 $(\text{Mg}, \text{Ni})_6(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - гарнієрит,
 $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu})\text{S}$ - магнітний колчедан.

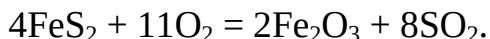
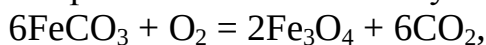
Кобальт і нікель містяться у деяких мідних, срібних, манганових і поліметалевих рудах. Кобальт міститься у тваринних і рослинних організмах (вітамін B_{12}).

Доменний процес добування чавуну

Добування металевого заліза з його сполук можна здійснити різними способами. Основним способом технічного добування заліза є відновлення залізних руд карботермічним методом. Оскільки розплавлене залізо має здатність розчиняти вуглець, то при виплавці виходить не чисте залізо, а його сплав з вуглецем - чавун.

Чавун – це сплав на основі заліза, що містить більше 2.06 % вуглецю, із включенням домішок силіцію, мангану, фосфору, сірки та ін. Це твердий і крихкий матеріал. Температура плавлення чавуну (від 1050 до 1135°C) значно нижча, ніж чистого заліза (1539°C).

Зазвичайно залізну руду спочатку обпалюють із метою видалення води, розкладання карбонатів і окиснення сульфідів або арсенідів:



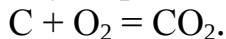
Виплавку чавуну ведуть у доменних печах. Доменна піч є піччю безперервної дії. Будучи раз уведеною до експлуатації («задутою»), вона потім неспинно функціонує протягом кількох років. Верхня половина доменної печі зветься шахтою та закінчується нагорі отвором – колошником, що закривається рухливою воронкою – колошниковим затвором. Найширша частина печі називається распаром, а нижня частина – горном. У горні є спеціальні отвори – фурми.

Згори у доменну піч вводять «шихту». Шихта – послідовні шари залізної руди, здрібненої до невеликих шматків (або брикетів), вуглецю та флюсів. Вуглець беруть у вигляді коксу, одержуваного термолізом кам'яних вугіль певних складів (марок). Флюси – спеціальні добавки, необхідні для додання легкоплавкості шлакам, що утворюються. Знизу в піч крізь фурми продувають попередньо нагріте повітря, у якому вуглець згоряє. За рахунок згоряння коксу температура у нижній частині доми підтримується на рівні приблизно 1800°C.

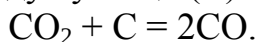
Доменний процес складається з таких стадій:

1) протиток - тверда шихта просувається по доменній печі згори вниз, а гази, навпаки, знизу нагору.

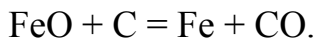
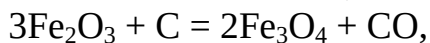
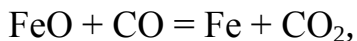
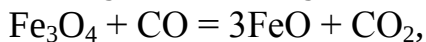
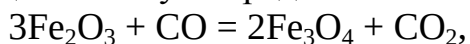
2) утворення оксиду вуглецю(II). У горні вугілля згоряє, утворюючи CO_2 :



Проходячи нагору крізь розпечені шари коксу, оксид вуглецю(IV) відновлюється до оксиду вуглецю(II):

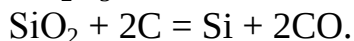
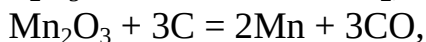
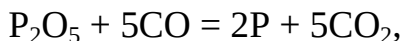
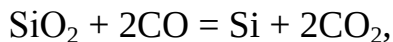
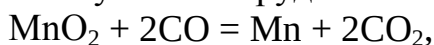


3) відновлення залізної руди. Оксиди заліза поступово відновлюються до металу, що може бути представлено такою послідовністю реакцій:



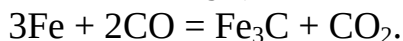
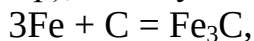
Найістотнішою є роль оксиду вуглецю(II) як відновника оксидів заліза. Хоча вуглець сам по собі відновлює оксиди заліза, ця твердофазна реакція перебігає з малою швидкістю через утруднений контакт між реагентами. Газоподібний же оксид вуглецю(II) легко проникає між зернами оксидів заліза та завдяки тісному зіткненню відновника з окисником реакція йде досить швидко.

Одночасно з оксидами заліза відновлюються також оксиди інших елементів, що містяться у залізній руді:



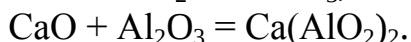
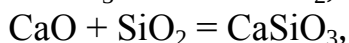
4) регенерація оксиду вуглецю(II) - діоксид вуглецю, що утворився при відновленні залізної руди, переводиться коксом знову в CO, що вертається на стадію відновлення залізної руди.

5) науглерожування заліза. Залізо, опускаючись у більш гарячу частину печі (распар), насичується вуглецем, утворюючи чавун:



6) розплавлення та спуск чавуну – при температурі вище 1150°C сплав заліза з вуглецем плавиться, розплав збирається в металоприймачу (горні), звідки періодично (кожні 4-6 годин) здійснюється його спуск.

7) утворення та спуск шлаків - шлаки утворюються в розплавленій зоні із присутніх у руді домішок і флюсів, які переводять тугоплавкі компоненти руди в легкоплавкі шлаки. Руди, що містять багато карбонатів (кальцію та магнію), змішують із кислим флюсом, що містить надлишок кремнезему (піском, глиною). Вапняк застосовують як флюс у тому випадку, якщо руда містить багато кремнезему.



Шлаки у рідкому стані накопичуються на поверхні чавуну та зберігають його від окиснення повітрям або киснем. Шлаки періодично випускають із печі через жужільну лютку.

Продуктами доменного процесу є:

чавун, що містить, крім Fe, 3-5 % C, 0.3–2.5 % Si, 0.5-6.0 % Mn, 0.08-2.2 % P і 0.03-0.12 % S;

доменні шлаки, що складаються із силікату та алюмосилікату кальцію;

доменний газ, що містить 60 % N_2 , 30 % CO, 10 % CO_2 і багато пилу. Цей газ використовують для нагрівання повітря, що надходить у піч. Його очищають від пилу та потім у суміші з повітрям спалюють у сталевих кауперах, футерованих вогнетривкою цеглою. Коли внаслідок згоряння доменного газу один з кауперів нагрівається до високої температури, газ подають в інший каупер, а гарячий каупер використовують для підігріву повітря, що подається в доменну піч.

Виплавка чавуну істотно прискорюється та полегшується при вдмухуванні збагаченого киснем повітря. При цьому попередній підігрів його стає зайвим, завдяки чому відпадає необхідність у складних і громіздких кауперах, різко (в 1.5 рази) підвищується продуктивність печі й зменшується (на 1/4) витрата палива.

Чавун, як правило, не піддається куванню або прокатці. Він іде головним чином для виливків важких машинних частин (станин і т.п.). Для лиття безпосередньо використовується близько 20 % чавуну, а близько 80 % іде на подальшу переробку в сталь і для добування ковкого заліза.

Переділ чавуну на сталь і ковке залізо

Сталь – це ковкий сплав на основі заліза зі вмістом вуглецю від 0.02 до 2.06 %.

Ковке залізо – майже чисте залізо зі вмістом 0.1-0.2 % вуглецю; загальна кількість всіх домішок у ньому не перевищує 0.5 %.

Зниження вмісту вуглецю в сталі в порівнянні із чавуном надає їй надзвичайно цінні властивості, яких не було в чавуну - ковкість, здатність прокочуватися в тонкі листи, труби, балки, рейки, дріт та ін.

Існує кілька способів переробки чавуну на сталь: конверторний, мартенівський, електроплавлення в дугових печах і т.п. В основі переробки чавуну на сталь лежить окиснення вуглецю та домішок, що містяться в чавуні (фосфору, сірки), і відділення оксидів, що утворюються, у газову фазу або в шлаки.

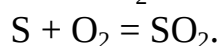
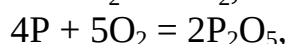
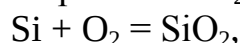
Конверторний спосіб має два різновиди: бесемерівський і томасівський.

Метод Бессемера (1855) полягає в продуванні крізь розплавлений чавун повітря до повного згоряння домішок. Повітря, що продувається, окиснює силіцій, манган та інші домішки, а в останню чергу вуглець. Реакція завершується приблизно за 10 хв, що можна спостерігати за зміною характеру полум'я палаючого оксиду вуглецю(II), що викидається з конвертора.

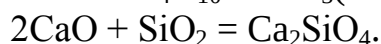
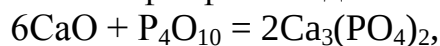
Метод Томаса (1878) відрізняється тим, що для футеровки конвертора застосовується доломіт, це дозволяє переробляти чавун з більшим вмістом фосфору.

Конвертор являє собою піч грушоподібної форми, що обертається навколо горизонтальної осі.

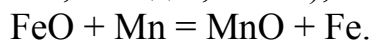
При продуванні повітря крізь розплавлений чавун частина вуглецю окиснюється, утворюючи CO_2 ; інші домішки окиснюються за рівняннями:



CO_2 і SO_2 відділяються в газову фазу, а SiO_2 і P_2O_5 у методі Томаса зв'язуються в силікати й фосфати за допомогою основної футеровки (доломіту):



Частково при продуванні повітря окиснюється й залізо. Для видалення надлишкового кисню в процесі добування стали в розплавлений чавун вводять раскисники (манган, ванадій, титан), які взаємодіють із надлишковим FeO:



Оксиди мангану, ванадію або титану, що утворилися, як і оксиди силіцію та фосфору, переходять у шлаки. Шлак, що виходить (томасшлак), що містить фосфати, подібнюють і використовують як фосфорне добриво (томасове борошно).

У ході дуття в металі розчиняється помітна кількість азоту, що зумовлює схильність такої сталі до старіння - втраті із часом пластичності та зростанню крихкості. Сталь більш високої якості дає мартенівський спосіб.

За мартенівським способом (1860) чавун плавлять у полум'яній відбивній печі, додаючи сталевий лом і гематит. Домішки видаляють у мартенівських печах повітрям або киснем, які пропускають над розжареним чавуном.

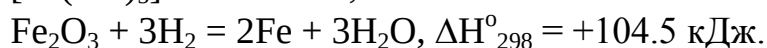
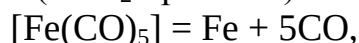
Мартенівська піч - широка піч із горном, у якому високу температуру створює факел палаючого генераторного газу над розплавленим металом. І повітря, і газ попередньо нагрівають, пропускаючи їх крізь два каупери, подібні наявним у доменній печі. Вуглець та інші домішки, що містяться в розплавленому чавуні, окиснюються як повітрям, що надходить у піч, так і гематитом (металобрухтом).

При мартенівському способі плавки стали перебігають ті ж процеси, що й при бесемерівському або томасівському конвертуванні, однак ці процеси перебігають повільніше й тому їх легше контролювати та регулювати. Процес триває близько 8 годин. Мартенівським методом можна добувати різні сорти стали із заданим вмістом вуглецю, силіцію та легуючих добавок (мангану, молібдену, вольфраму та ін.).

Для добування спеціальних сталей вищої якості використовують електропечі з електричною дугою або індукційні печі високої частоти.

Ковке залізо добувають переплавленням чавуну у відбивній печі з подом, виготовленим з оксиду заліза. При перемішуванні розплавленого чавуну оксид заліза окиснює розчинений вуглець до оксиду вуглецю; сірка, фосфор і силіцій при цьому також окиснюються та переходять у шлаки. У міру видалення домішок температура плавлення заліза підвищується та маса гусне. Її витягають із печі й обробляють паровим молотом для відділення від шлаків.

Чисте залізо добувають у вигляді порошку відновленням його оксидів воднем або термічним розкладанням карбонілу $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, а також електролізом розчинів солей (FeCl_2 при 30°C):

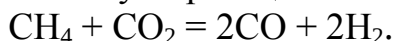


Технічно чисте залізо добувають також алюмо- або кремнийтермічним відновленням:

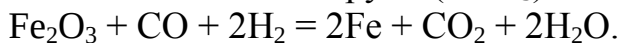


Залізо високого ступеня чистоти, що містить $10^{-6} \%$ домішок і менш, добувають методом зонної плавки.

Великий інтерес представляє пряме відновлення заліза з руд минаючи стадію виробництва чавуну, сумішшю оксиду вуглецю(II) з воднем, одержуваного із природного газу за реакцією:



Відновлення заліза з руди (Fe_2O_3) можна виразити рівнянням:

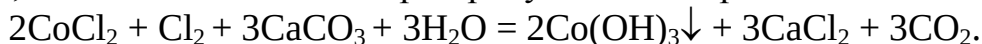


Добування кобальту та нікелю. Металургійна переробка арсенидних і сульфоарсенидних руд, що містять Co і Ni, включає такі стадії:

1) випал руди. При цьому утвориться суміш оксидів кобальту та нікелю, As_2O_3 і SO_2 . As_2O_3 і SO_2 відганяють.

2) переведення відповідних оксидів у розчин при обробці кислотами. Наприклад, суміш оксидів обробляють соляною кислотою, кобальт і нікель переходять у розчин у вигляді хлоридів.

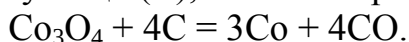
3) відділення кобальту від нікелю осадженням гідроксиду $\text{Co}(\text{OH})_3$ дією Cl_2 , NaCl , білильного вапна або при продуванні повітря:



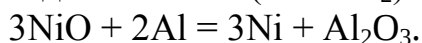
При цьому Ni^{2+} і інші двозарядні катіони лишаються в розчині.

4) переклад $\text{Co}(\text{OH})_3$ в оксид кобальту Co_3O_4 шляхом прожарювання.

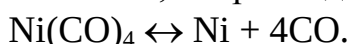
5) відновлення оксиду кобальту вугіллям, алюмінієм, силіцієм, воднем, оксидом вуглецю(II), метаном при нагріванні



Виділення нікелю з руд – складний багатостадійний процес. Внаслідок ряду пірометалургійних операцій добувають NiO , що відновлюють вуглецем в електропечах, водняним газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) при 350°C , алюмінієм, воднем, силіцієм, бором:



Дуже чисті кобальт і нікель (із чистотою 99.99 % і вище) добувають карбонільним способом, наприклад:

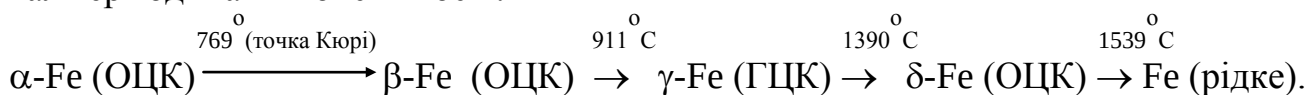


Хімічно чисті метали можуть бути добуті також електролізом розчинів солей.

Фізичні властивості. У компактному кристалічному стані залізо, кобальт та нікель являють собою сріблясто-білі метали з сіруватим (Fe), рожевуватим (Co) та жовтуватим (Ni) полиском.

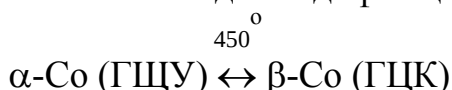
Для заліза та кобальту характерний поліморфізм, на відміну від нікелю, який аж до температури плавлення має ГЦК-структуру.

У заліза чотири алотропні форми (α , β , γ та δ), кожна з яких має певний інтервал термодинамічної стійкості:



α , β та δ -форми дещо відрізняються за параметрами ОЦК-решітки, α та β -форми мають однакові властивості, крім магнітних: α -Fe - феромагнетик, β -Fe - парамагнетик.

Кобальт має дві модифікації (α та β):



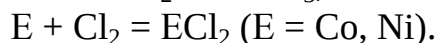
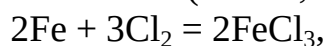
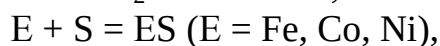
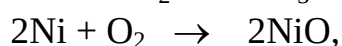
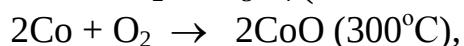
Залізо, кобальт, нікель - тверді та міцні метали. На їхні механічні властивості сильно впливають домішки. Чисті метали пластичні, проте навіть незначні кількості вуглецю та інших елементів підвищує їхню твердість та крихкість, що особливо помітно у кобальту. Залізо та нікель легко куються та прокатуються, кобальт - важче.

Залізо, кобальт, нікель - сильні феромагнетики. При нагріванні до певної температури (точка Кюрі) феромагнітні властивості зникають і метали стають парамагнітними.

Зменшення температури плавлення у ряді Fe - Co - Ni спричинене зменшенням числа неспарених електронів на 3d-орбіталях, а звідси й ковалентного внеску, що зміцнює хімічний зв'язок, у цьому ряді.

Хімічні властивості заліза, кобальту та нікелю

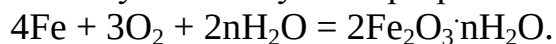
У хімічному відношенні залізо, кобальт та нікель відносяться до металів середньої активності, причому у ряді Fe-Co-Ni хімічна активність металів падає. Ці метали стійкі на повітрі до 400-700 °C завдяки утворенню захисної оксидної плівки. У відсутності вологи вони за звичайних умов помітно не реагують навіть з такими типовими неметалами, як O₂, S, Cl₂, Br₂. При нагріванні взаємодія цих металів з активними неметалами перебігає енергійно.



Оскільки фториди даних металів нелеткі, то Fe, Co та особливо Ni при не дуже високих температурах стійкі до дії фтору. При внесенні до атмосфери фтору шматка заліза його поверхня вкривається плівкою фториду FeF₃, яка оберігає метал від подальшого окиснення. Порошок заліза у фторі згоряє. Взаємодію заліза з бромом для добування триброміду проводять при 200°C, підвищення температури спричинює часткову термічну дисоціацію продукту до броміду заліза(II). Іодід заліза(III) прямим синтезом добути не вдається, реакція призводить до утворення FeI₂, а при надлишку йоду – змішаного йодиду заліза(II,III) Fe₃I₈. З азотом при невисокій температурі Fe, Co, утворюють нітриди Fe₂N, CoN, Ni₃N₂ тощо.

У високодисперсному стані залізо, кобальт та нікель пірофорні, вони самозаймаються на повітрі. Ці метали поглинають водень у значних кількостях, але не утворюють з ним стехіометричних сполук. Фосфор, арсен, вуглець, силіцій, бор утворюють із залізом, кобальтом та нікелем фосфіди, арсеніди, карбіди, силіциди, бориди (Fe₃C - цементит, Co₃C, Fe₃Si, Co₂B, Ni₂B тощо).

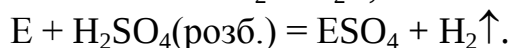
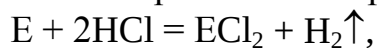
Залізо у вологому повітрі іржавіє:



Реакція заліза з перегрітою водяною парою приводить до утворення залізної окалини Fe₃O₄, яка при вищій температурі відновлюється воднем до оксиду FeO.

Залізо високого ступеня чистоти набуває надзвичайної стійкості до корозії. Кобальт та нікель стійкі у вологому повітрі. Нікель найбільш корозійностійкий.

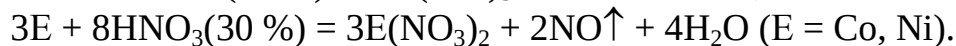
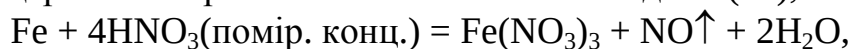
В електрохімічному ряді напруг залізо, кобальт та нікель розташовані лівіше за водень, між цинком та оловом, причому Co та Ni стоять ближче до олова. Тому вони взаємодіють з розчинами мінеральних неокиснюючих кислот з виділенням водню, при цьому Co та Ni розчиняються у розбавлених кислотах значно повільніше за залізо. Соляна та розбавлена сірчана кислоти окиснюють Fe, Co та Ni до E(II):



Дуже розбавлену (2-3 %) азотну кислоту залізо повільно відновлює до нітрату амонію. Відновна атмосфера, що забезпечується виділенням водню або утворенням іонів амонію, стабілізує залізо в ступені окиснення +2:

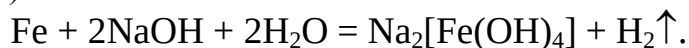


В той же час у розчинах азотної та сірчаної кислот середніх концентрацій, а також царською горілкою залізо окиснюється до Fe(III), а кобальт та нікель - до E(II):



Для перебігу цих реакцій із залізом потрібне нагрівання. Холодні концентровані розчини кислот-окисників: сірчаної та азотної, а також хромова суміш пасивують залізо. Концентрована HNO_3 пасивує всі три метали.

Залізо, кобальт та особливо нікель стійкі до розчинів і навіть розплавів лугів. Це пов'язано з тим, що їх оксиди майже не виявляють амфотерних властивостей. Проте при кип'ятінні порошку заліза з концентрованим розчином лугу в інертній атмосфері утворюються сині розчини, з яких кристалізуються тетрагідроксоферати(II):



Валентні стани заліза, кобальту та нікелю

Особливість, властива елементам сімейства заліза, полягає в тому, що у жодній зі своїх сполук вони не виявляють валентності (ступеня окиснення), що відповідає номеру групи. У ряді Fe-Co-Ni стійкість сполук з нижчим ступенем окиснення зростає, а з вищим - падає. Найстійкішим ступенем окиснення Co і Ni є +2, Fe - +3. Для кобальту і нікелю ступінь окиснення +3 характерний лише для низькоспінових комплексів. Для заліза відомі також ферати (VI), що нагадують хромати (VI) і манганати (VI).

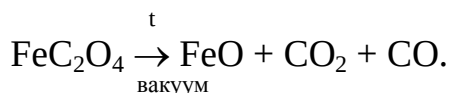
Стабілізація ступеня окиснення +2 при переході від заліза до нікелю спричинена посиленням тяжіння електронів до ядра зі зростанням його заряду. А зменшення стійкості вищого ступеня окиснення у цьому ж напрямку пов'язано насамперед зі збільшенням числа електронів на d-підрівні і супроводжуваним це збільшенням зростанням стабільності рівня в міру наближення до його завершення.

Сполуки заліза із різними ступенями окислення

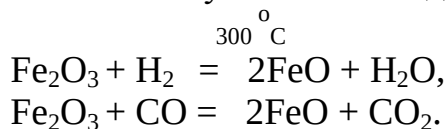
Сполуки заліза(II)

Оксид заліза(II)

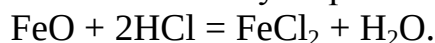
Оксид заліза(II) утворюється при нагріванні $\text{Fe}(\text{OH})_2$ без доступу кисню та при нагріванні оксалату заліза(II) у вакуумі:



Його синтезують також відновленням оксиду заліза(III):

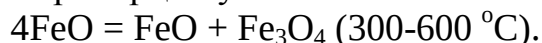


Оксид заліза(II) є нестехіометричною сполукою, формула FeO лише приблизно відображає його склад. FeO чорного кольору, виявляє пірофорні властивості, нерозчинний у воді. Є основним оксидом, не взаємодіє з розчинами лугів, але легко взаємодіє з кислотами з утворенням солей Fe^{2+} :



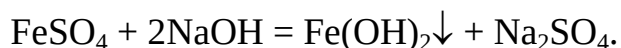
FeO є сильним відновником, легко окиснюється. При нагріванні реагує з водою з виділенням H_2 . Після сильного прожарювання висока реакційна здатність FeO дещо знижується. Воднем при нагріванні може бути відновлений до металу.

Кристалічний FeO стехіометричного складу можна добути лише у рівноважних умовах при високій температурі з подальшим гартуванням (швидким охолодженням системи) для «заморожування» рівноваги. При повільному охолодженні відбувається диспропорціонування:

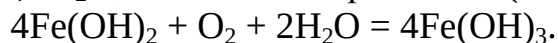


Гідроксид заліза(II)

Гідроксид заліза(II) випадає в осад при додаванні лугів до розчинів, що містять Fe^{2+} :

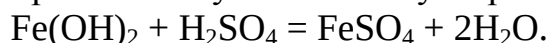


Є сполукою білого кольору, але на повітрі швидко змінює забарвлення, перетворюючись спочатку на синьо-зелений гідратований оксид приблизного складу $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а потім на гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бурого кольору:



При взаємодії з H_2O_2 , Cl_2 або NaClO окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ у $\text{Fe}(\text{OH})_3$ перебігає миттєво.

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ виявляє основні властивості. Він практично нерозчинний у воді, але легко розчинний у кислотах з утворенням солей:



Будучи основою середньої сили, гідроксид заліза(II) розчиняється у концентрованих розчинах солей амонію.

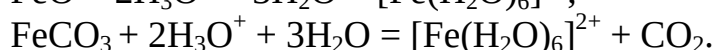
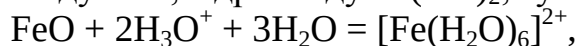
Разом з тим у $\text{Fe}(\text{OH})_2$ спостерігається дуже слабо виражена амфотерність. При кип'ятінні у концентрованих лугах у відновній атмосфері $\text{Fe}(\text{OH})_2$ утворює гексагідроксоферати(II), наприклад зелений $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]$. У воді гідроксоферати(II) повністю руйнуються.

На відміну від більшості гідроксидів d-елементів, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не реагує з водним аміаком.

Солі заліза(II)

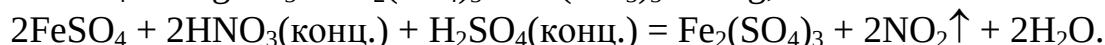
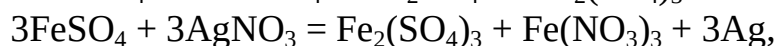
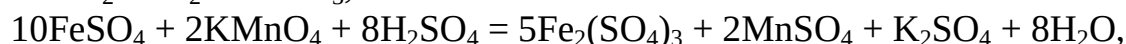
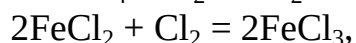
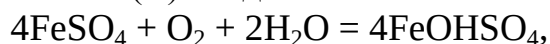
Оскільки у гідроксиду заліза(II) переважають основні властивості, то Fe^{2+} виступає як катіоноутворювач. Залізо(II) утворює солі практично з усіма стійкими аніонами. Солі сильних кислот (хлорид, сульфат, нітрат) добре розчинні у воді. До важкорозчинних відносяться багато солей порівняно слабких кислот (карбонат, сульфід, фосфат).

У водних розчинах іони Fe^{2+} утворюють октаедричні гідратні комплекси $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, що мають блідо-зелене забарвлення. Гексааквакомплекси утворюються при розчиненні у воді солей Fe(II) або при взаємодії з розбавленими кислотами заліза, оксиду FeO, гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$, сульфиду FeS, карбонату FeCO_3 , наприклад:



У водних розчинах, а також при нагріванні кристалогідратів солі заліза(II) піддаються гідролізу за катіоном, проте гідроліз перебігає незначною мірою.

Солі Fe(II) є відновниками:



Через здатність легко окислюватися, солі заліза(II) часто застосовуються як відновники.

Сульфат заліза (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (залізний купорос) вживають при фарбуванні тканин і шкір, у сільському господарстві, при консервуванні дерева, для очищення промислових стічних вод від хромових солей і ціанідів, для приготування мінеральних фарб.

Подвійний сульфат заліза (II) і амонію - сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, або $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У структурі даної сполуки шість молекул H_2O групуються близько іона Fe^{2+} . Сіль Мора являє собою світло-зелені кристали, добре кристалізується, негігроскопічна, розчинна у воді і досить стійка на повітрі. Вона окислюється важче, ніж сульфат заліза(II). Її широко застосовують в об'ємному аналізі для приготування стандартних розчинів заліза(II), а також як калібрувальну речовину при магнітних вимірах.

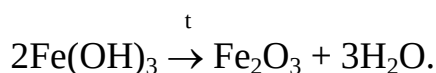
Лекція 26

Сполуки заліза (III, VI), сполуки кобальту та нікелю

Сполуки заліза(III)

Оксид заліза(III)

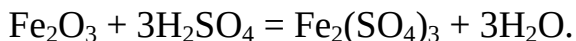
Fe_2O_3 виділяється при нагріванні $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



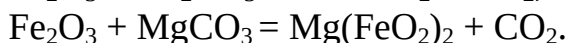
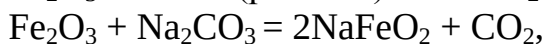
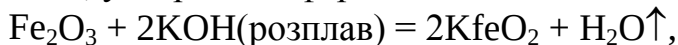
Його добувають також спалюванням піриту.

Оксид заліза(III) – тверда порошкоподібна речовина червоно-бурого кольору, великі кристали Fe_2O_3 мають забарвлення від сірого до чорного, у воді нерозчинний.

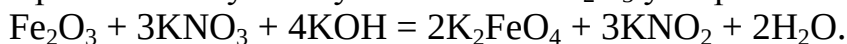
Fe_2O_3 виявляє амфотерність. Основні властивості він виявляє при взаємодії з кислотами:



При нагріванні взаємодіє з розплавленими або концентрованими лугами та карбонатами, утворюючи ферити:



При окисно-лужному сплавленні Fe_2O_3 утворюються ферати:



При $t > 1400^\circ\text{C}$ Fe_2O_3 розкладається, утворюючи Fe_3O_4 .

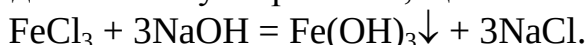
Змішаний оксид Fe_3O_4 зустрічається в природі у вигляді магнетиту, його добувають і штучним шляхом: спалюванням металевого заліза або сильним прожарюванням оксидів.

Fe_3O_4 являє собою ферит заліза(II) $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$. У його кристалах атоми $\text{Fe}(\text{II})$ знаходяться в октаедричному, а $\text{Fe}(\text{III})$ в октаедричному і тетраедричному оточенні атомів кисню.

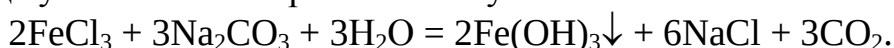
Fe_3O_4 – чорного кольору порошок або кристали, т.пл. 1540°C , не розчиняється у воді та кислотах. На відміну від інших оксидів заліза, які парамагнітні, Fe_3O_4 феромагнітний і відносно добре проводить електричний струм. Його застосовують в електротехніці, зокрема у виробництві магнітних стрічок і електродів для електролізу.

Гідроксид заліза(III)

Гідроксид заліза(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (точніше $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) випадає в осад при дії лугів та водного аміаку на розчини, що містять Fe^{3+} :



Осаджується також карбонатами лужних металів:



При осадженні гідроксиду заліза(III) вміст води у ньому зазвичай більший, ніж відповідає формулі $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При його дегідратації утворюються проміжні високомолекулярні оксо- та гідроксосполуки складу $\text{FeO}(\text{OH})$, або HfFeO_2 .

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ ясно-бурого кольору, у воді практично нерозчинний, але легко утворює колоїдні розчини. Є дуже слабкою основою, слабкішою, ніж гідроксид заліза(II). Свіжоосаджений $\text{Fe}(\text{OH})_3$ легко розчиняється у розбавлених кислотах з утворенням солей заліза(III). Виявляє слабо виражені амфотерні властивості. При кип'ятінні у розчинах лугів утворює гідроксокомплекси:

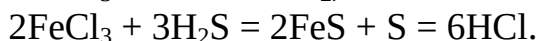
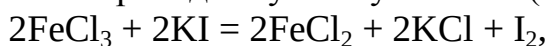


При сплавленні з лугами, карбонатами та основними оксидами утворює ферити.

Солі заліза(III)

Солі заліза(III) можуть бути легко добуті окисненням відповідних солей заліза(II) азотною кислотою або пероксидом водню, а також розчиненням у кислотах свіжоосадженого гідроксиду заліза(III). Більшість солей заліза(III) добре розчинні у воді.

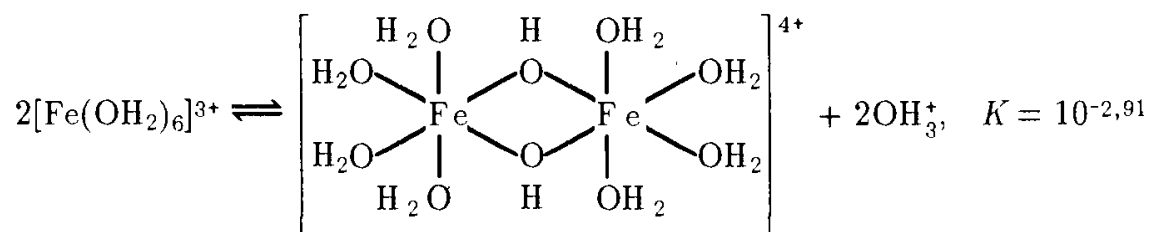
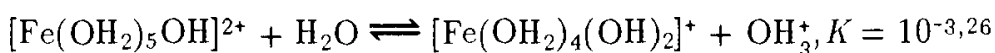
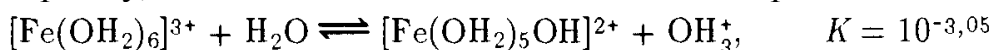
Солі заліза(III) є слабкими окисниками, під дією відновників (SnCl_2 , H_2S , Zn , KI) вони переходять у сполуки заліза(II):



Розчини солей заліза(III) при додаванні роданід-іонів (інша назва – тіоціанат-іони) дають криваво-червоне забарвлення внаслідок утворення $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, а також деяких комплексних роданідних аніонів аж до $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Це – дуже чутлива якісна реакція, використовувана для якісного визначення іонів $\text{Fe}(\text{III})$.

Солі заліза(III) гідролізуються сильніше, ніж солі Fe^{2+} , а із слабкими кислотами, наприклад, з вугільною, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ солей взагалі не утворює.

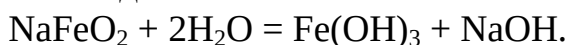
Гідратований іон заліза(III) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ надає розчину блідо-фіолетове забарвлення. Проте у нейтральних розчинах забарвлення розчину стає жовто-коричневим внаслідок гідролізу, початкові стадії якого можна описати рівняннями:



Внаслідок подальшої полімеризації гідроксокомплексів (особливо при нагріванні) утворюються багатоядерні комплекси, похідні яких виділяються з розчинів у колоїдному стані. В результаті випадає $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ у вигляді червоно-бурої драглистої маси.

Ферити – солі залізистої кислоти HFeO_2 – добувають сплавленням основних оксидів, лугів і карбонатів з Fe_2O_3 або $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ферити складу M^+FeO_2 та $\text{M}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$ являють собою подвійні оксиди, полімерні. Сполуки, що містять M^{2+} (наприклад, нікель, цинк, марганець), є напівпровідниками.

Будучи утворені дуже слабкою кислотою HFeO_2 , ферити повністю гідролізуються водою:



Ферити використовуються як магнітні матеріали у мікроелектроніці, в техніці зв'язку, лічильно-обчислювальних пристроях, в автоматичній та телемеханіці.

Комплексні сполуки заліза(II) і (III)

Ступінь окислення	Електронна конфігурація	К.ч.	Геометрія сполуки	Приклади сполук
+2	d^6	4	Тетраedr	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$
		6	Октаedr	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
+3	d^5	4	Тетраedr	$[\text{FeCl}_4]^-$
		6	Октаedr	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Здатність до утворення комплексних сполук, властива всім перехідним металом, найбільш яскраво проявляється у елементів VIIIВ групи, зокрема у елементів сімейства заліза. Важливу роль у цьому відіграє те, що атомні та іонні радіуси Fe, Co, Ni найменші серед 3d-елементів, в силу чого збільшується π -кислюватис дія і утворюються міцніші зв'язки з лігандами.

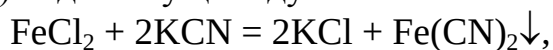
З точки зору МВЗ іони Fe^{2+} і Fe^{3+} можуть розглядатися як потенційні внутріорбітальні комплексоутворювачі, тому вони здатні у сильному полі лігандів надати донору вільні d^2sp^3 -гібридизовані орбіталі для електронів, що здійснюють донорно-акцепторний зв'язок. Таку будову мають $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$. Ці комплекси π -кислюватися π и, для Fe(II) – діамагнітні.

У слабкому полі лігандів спаровування електронів не відбувається, утворюються π -кислюватися π ий π альн π -кислюватися π и π -кислюватис хімічним зв'язком комплексоутворювача і ліганда переважно іонного характеру.

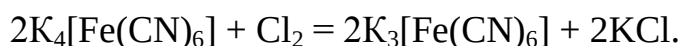
До числа таких комплексів належать $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а також комплекси заліза з багатьма полідентатними лігандами, наприклад з ЕДТА складу $[\text{FeEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$, де ЕДТА має свою звичайну дентатність 6, а к.ч. Fe^{3+} дорівнює 7 за рахунок чотирьох атомів кисню і двох атомів азоту ЕДТА і одного атома кисню внутрісферної води. Структура комплексу Fe^{3+} з к.ч. 7 – приблизно пентагональна біпіраміда.

Особливо стійкі ціанідні комплекси заліза: для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $K_{\text{ст}} = 8 \cdot 10^{36}$, для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $K_{\text{ст}} = 8 \cdot 10^{43}$.

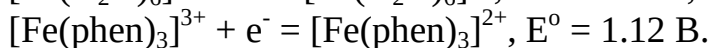
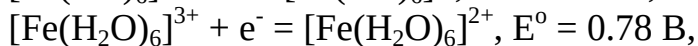
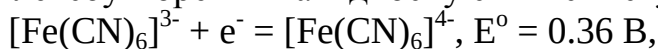
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – жовта кров'яна сіль – утворюється при дії на розчин солі заліза(II) надлишку ціаніду калію:



$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – червона кров'яна сіль – утворюється окисненням жовтої кров'яної солі:

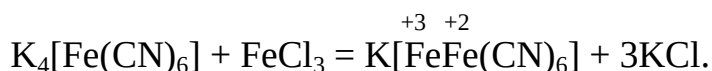
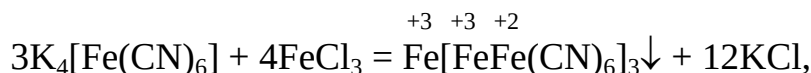
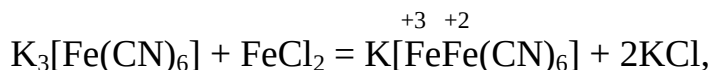


Система Fe^{2+} - Fe^{3+} у водному розчині являє собою наочний приклад впливу комплексоутворення на відносну стійкість ступенів окиснення:



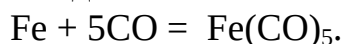
Реактивом на іони Fe^{2+} служить червона кров'яна сіль, на іони Fe^{3+} - жовта. У результаті реакції виникає синє забарвлення, яке в першому випадку називають турнбулевою π -кис, у другому – берлінської блакиттю. Тепер доведено, що перебігаючи при цьому процеси призводять до утворення тих самих сполук, тобто турнбулева синь і берлінська блакить ідентичні, а позірна помітна відмінність в кольорних відтінках обумовлена різним гідратним складом.

Відомо також, що залежно від умов (концентрації, температури) утворюються або сині осадки гексаціаноферрата заліза $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (нерозчинна форма сині), або колоїдні розчини гексаціаноферрата заліза-калію $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (розчинна форма сині). Перебігаючи при цьому процеси описуються рівняннями:



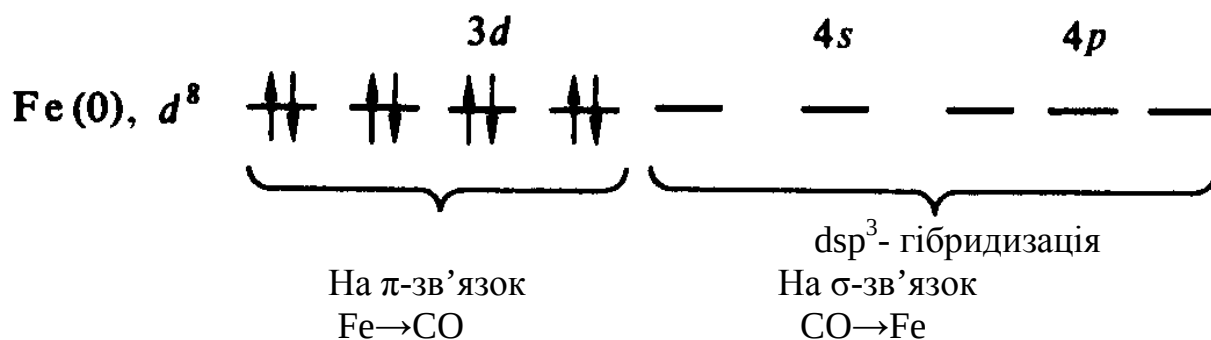
Розчинна форма берлінської блакиті, іноді звана пруської синьою, містить іони Fe^{3+} у $\square$ кислюватися $\square$ ий $\square$ стані і іони Fe^{2+} - в $\square$ кислюватися $\square$ ий $\square$ стані, з'єднані між собою містковими ціанідними групами таким чином, що атом вуглецю сполучений з залізом(II), а атом азоту – з залізом(III).

Карбоніли. Подібно до елементів підгрупи мангану та хрому, Fe, Co і Ni здатні утворювати сполуки за рахунок лише донорно-акцепторної взаємодії. У таких сполуках Fe, Co і Ni формально проявляють нульовий ступінь окислення. До них відносяться карбонільні комплекси заліза – карбоніли складу $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ тощо. Найпростіший з них мономерний пентакарбоніл $\text{Fe}(\text{CO})_5$ добувають при звичайному тиску і температурах 20- 60°C при пропущенні потоку CO над порошкоподібним залізом:



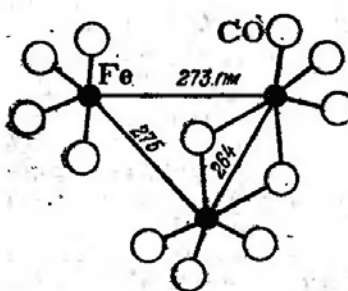
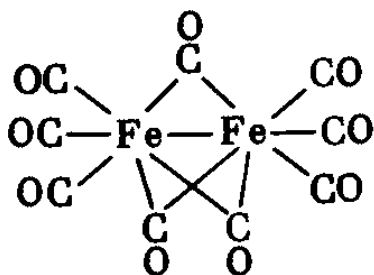
Двоядерний карбоніл $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ утворюється при дії УФ світла на пентакарбоніл, а тример $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ – при дії кислоти на продукти взаємодії $\text{Fe}(\text{CO})_5$ з органічними амінами.

Молекула $\text{Fe}(\text{CO})_5$ має конфігурацію тригональної біпіраміди, що відповідає dsp^3 -гібридизації σ -зв'язуючих $\square$ кислювати атома заліза:



$d_{\text{Fe-C}} = 180$ пм (аксіальне) і 184 пм (екваторіальне).

Карбоніли $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ і $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ являють собою сполуки кластерного типу, які поряд з монодентатно кінцевими групами CO містять бідентатні місткові карбонільні групи, а також зв'язок метал – метал.



Зв'язок CO з залізом в карбонілах міцний, бо він утворюється за донорно-акцепторним та дативним механізмами.

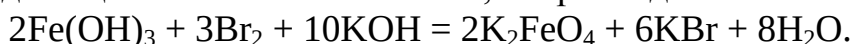
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ – жовта летка рідина. Т.пл. 20°C , т.кіп. 103°C , не розчиняється у воді, але розчинний у багатьох органічних розчинниках (бензол, ефір). Як і інші карбоніли, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ діамагнітний, бо при його утворенні відбувається спарювання валентних електронів, оскільки ліганди CO створюють π -кислов поле. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ дуже отруйний, з повітрям утворює вибухові суміші.

Т.пл. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 + 105^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3 + 100^\circ\text{C}$ з розкладанням. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ – темно-жовті кристали, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ – тверда речовина зеленого кольору.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ застосовують для добування чистого заліза, бо всі карбоніли при нагріванні руйнуються. Крім того, він проявляє властивості антидетонатора при введенні його добавок до моторного палива (0.1-0.2% -ний розчин в бензині).

Ферати – похідні заліза(VI)

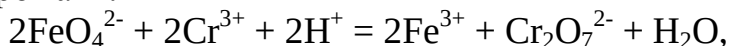
Окрім ступенів окиснення +2 та +3 для заліза, на відміну від кобальту та нікелю, характерний ступінь окиснення +6. Такий ступінь окиснення залізо виявляє у фератах $\text{M}^+{}_2\text{FeO}_4$ та $\text{M}^{2+}\text{FeO}_4$. Вони утворюються при окисненні $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у лужному середовищі сильними окисниками, наприклад:



Окиснення можна провести також електролітично.

Ферати – кристалічні речовини, зазвичай червоно-фіолетового кольору. Подібно до хроматів та сульфатів, у воді розчинні ферати лужних металів та кальцію, а ферати барію та стронцію нерозчинні.

Ферати – сильні окисники, що перевершують у цьому відношенні перманганати та хромати:



У кислому та нейтральному середовищах ферати розкладаються, π -кисловат воду:



Особливо швидко відновлення заліза(VI) відбувається у кислому середовищі, тому кислота H_2FeO_4 та відповідний ангідрид FeO_3 у вільному вигляді не виділені; при підкисненні розчинів фератів виділяється кисень та залізо(VI) переходить у Fe_2O_3 . Ферати термічно нестабільні: K_2FeO_4 розкладається при 200°C , BaFeO_4 – при 120°C :



Сполуки кобальту(II) і (III)

Оксид кобальту(II)

Оксид кобальту(II) утворюється при нагріванні $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoCO_3 або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (без доступу кисню), а також при взаємодії простих речовин при високій температурі.

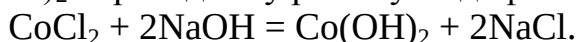
CoO – сіро-зелені кристали. З хімічної точки зору CoO виявляє основні властивості. Не розчиняється у воді та не взаємодіє з нею та з розчинами лугів. Легко взаємодіє з кислотами з утворенням солей Co^{2+} .

При нагріванні CoO може бути відновлений воднем до металу легше, ніж FeO. Нагрівання CoO при 500°C в атмосфері кисню призводить до утворення Co_3O_4 , що містить іони Co^{2+} та Co^{3+} .

CoO розчинний у розплавленому склі та додає йому синє забарвлення (кобальтове скло).

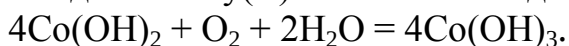
Гідроксид кобальту(II)

$\text{Co}(\text{OH})_2$ існує у вигляді синьої та рожевої модифікацій. Синя модифікація випадає з розчинів солей кобальту(II) при додаванні лугів на холод; при нагріванні $\text{Co}(\text{OH})_2$ переходить у рожеву модифікацію.

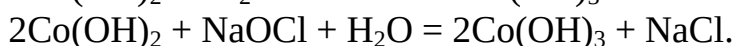


$\text{Co}(\text{OH})_2$ у воді не розчиняється, виявляє слабку амфотерність. Він легко розчинний у кислотах. Дією сильно концентрованих розчинів лугів на $\text{Co}(\text{OH})_2$ можна добути гідроксокомплекси, наприклад $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ червоно-фіолетового кольору. Гідроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ розчиняється також у розчині NH_3 з утворенням гідроксиду гексаамінкобальту(II) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_6$.

Сполуки кобальту(II) $\square$ кислюватис важче, ніж сполуки заліза(II). На повітрі гідроксид кобальту(II) $\square$ кислюватис до гідроксиду $\text{Co}(\text{OH})_3$, але порівняно повільно:



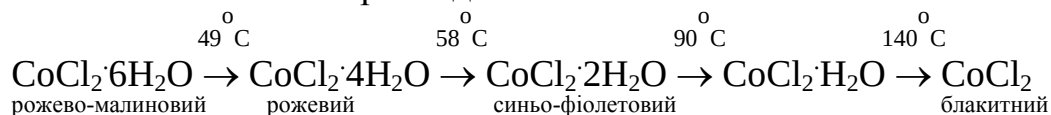
Він $\square$ кислюватис також хлорною або бромною водою, гіпохлоритами металів, H_2O_2 та іншими окисниками у лужному середовищі:



Солі кобальту(II)

Гідратовані солі кобальту(II) зі всіма звичайними аніонами легко утворюються при взаємодії $\text{Co}(\text{OH})_2$ з відповідною кислотою або внаслідок реакцій заміщення. Їх добувають також дією на метал неокиснюючих кислот або розбавлених розчинів окиснюючих мінеральних кислот.

Безводні солі кобальту(II) забарвлені у синій колір, кристалогідрати – у рожевий та червоний кольори. При термолізі гідратованих солей Co(II) відбувається їхнє поступове зневоднення, що супроводжується переходом забарвлення від рожевого до синьо-блакитного. Наприклад:



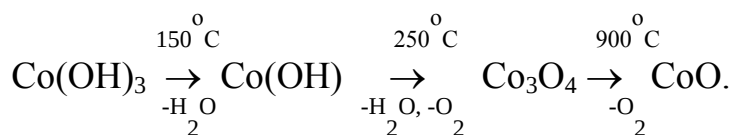
Солі сильних кислот майже все добре розчинні у воді, $\square$ кислюватися $\square$ ий похідні аніонів CO_3^{2-} та PO_4^{3-} . У розчинах солі Co^{2+} гідролізуються.

Оксид кобальту(III)

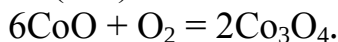
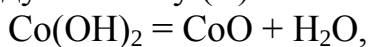
Co_2O_3 є нестійким та розкладається з відщепленням кисню:



Тому при зневодненні нагріванням $\text{Co}(\text{OH})_3$ утворюється не Co_2O_3 , а Co_3O_4 .



Його добувають також обережним нагріванням $\text{Co(NO}_3)_2$ і окисненням киснем оксиду кобальту (II):



Оксид Co_3O_4 можна вважати сіллю: $\text{Co}^{+2}(\text{CoO}_2)_2$. Він являє собою просту шпінель, в якій іони Co^{2+} займають тетраедричні порожнечі, а діамагнітні іони Co^{3+} - октаедричні.

Co_3O_4 чорного кольору, напівпровідник, є енергійним окислювачем. При його взаємодії з кислотами виділяється кисень:



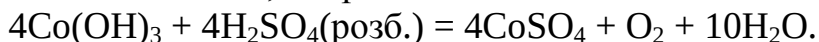
а при взаємодії з концентрованою соляною кислотою – хлор.

Гідроксид кобальту(III)

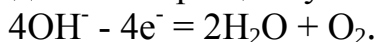
Гідроксид кобальту(III) добувають окисненням Co(OH)_2 :



Co(OH)_3 бурого кольору, погано розчинний у воді. Його амфотерні властивості виражені ще слабкіше, ніж у Fe(OH)_3 . Реакція з кислотами супроводжується відновленням Co^{3+} до Co^{2+} , причому у відсутності речовин, здатних окислюватися, виділяється вільний кисень, наприклад:

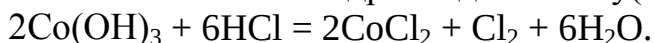


Як відновник при цьому виступає гідроксид:



Таким чином, спостерігається окислювальний окиснення-відновлення.

Із соляної кислоти гідроксид кобальту(III) виділяє хлор:



Co(OH)_3 розчиняється у концентрованих лугах, при цьому утворюються гідроксокомплекси:



Таким чином, сполуки Co(III) менш стійкі, ніж сполуки заліза(III) та виявляють сильніше виражену окислювальну здатність.

Комплексні сполуки кобальту (II) і (III)

Ступінь окислення	Електронна конфігурація	К.ч.	Геометрія сполуки	Приклади сполук
+2	d^7	4	Тетраедр	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
			Квадрат	$[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$
		5	Тригональна біпіраміда	$[\text{Co}(\text{N-метилсаліцилальдімін})_2]_2$
+3	d^6	6	Октаедр	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
		6	Октаедр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Кобальт має сильно виражену схильність до комплексоутворення, причому акцепторні властивості більш характерні для Co^{3+} , ніж для Co^{2+} . Це пояснюється 1) великим внеском (за інших рівних умов) електростатичної складової до хімічного зв'язку у разі комплексів тризарядного Co^{3+} . 2) електронною конфігурацією $\text{Co}^{3+} d^6$, яка більшою мірою забезпечує ковалентну стабільність комплексу, ніж у іона Co^{2+} , з конфігурацією d^7 .

Саме вдале поєднання електростатичної та ковалентної складової у комплексах Co(III) призводить до різкої відмінності у величинах $K_{\text{ст}}$ однакових за стехіометрією комплексів Co(II) і Co(III) , наприклад:

$$\beta_6 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \approx 10^6, \beta_6 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \approx 10^{33}.$$

Для кобальту (II) найпоширенішими є октаедричні та тетраедричні комплекси. З усіх перехідних металів Co^{2+} утворює найбільшу кількість тетраедричних $\square$ кислюків. Це пояснюється тим, що для іона d^7 енергія стабілізації у полі лігандів з тетраедричною конфігурацією лише трохи менша, ніж у випадку октаедричної конфігурації.

З катіонних комплексів для Co(II) найхарактерніші октаедричні аквакомплекси $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які надають розчинам яскраво-рожеве забарвлення.

Аніонні комплекси Co(II) зазвичай мають тетраедричну структуру $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CNS}^-, \text{OH}^-$), забарвлені у синій та фіолетовий кольори.

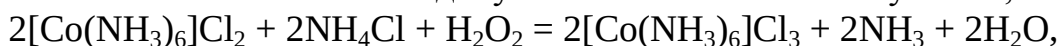
Всі відомі комплекси Co^{3+} мають октаедричну будову, майже всі вони діамагнітні, парамагнітний іон $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Co^{3+} має особливу спорідненість до азоту: більшість його комплексів містять аміак, аміни (наприклад етилендіамін), нітрогрупу, пов'язану по азоту групу SCN , а також іони галогенів і молекули води.

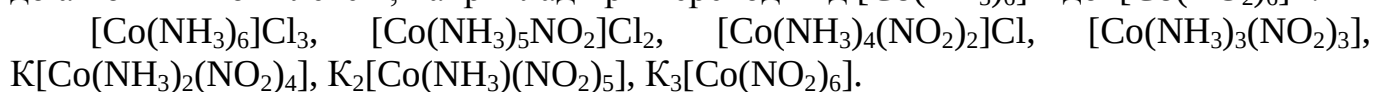
З катіонних комплексів для Co(III) дуже характерні $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ та $\square$ кислюватигандні комплекси, в яких групи NH_3 частково заміщені на інші ліганди, наприклад $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$ та $\square$ ки. (де X – найчастіше Cl^- і NO_2^-). Відповідно до цього змінюється забарвлення комплексів, наприклад $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ – червоного, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ – малиново-червоного, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ може бути зеленого (транс-ізомер) і синього (цис-ізомер) кольорів.

Серед аніонних комплексів кобальту (III) дуже стійкі $\text{M}^+[\text{Co}(\text{CN})_6]$ та $\text{M}^+[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

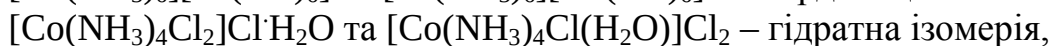
Комплекси Co^{+3} зазвичай добувають окисленням сполук Co^{+2} , наприклад:



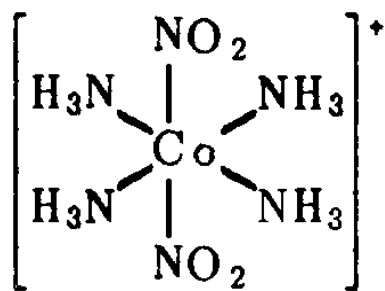
Крім катіонних і аніонних комплексів для Co(III) відомі численні нейтральні комплекси, які можна розглядати як проміжні продукти при переході від катіонних до аніонних комплексів, наприклад при переході від $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ до $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$:



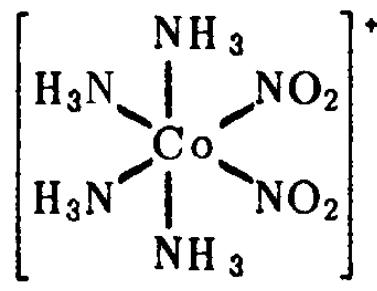
Численність координаційних сполук Co(III) обумовлюється також наявністю ізомерів. Наприклад:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ та $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – $\square$ кислюватис ізомерія,
 червоний червоно-фіолетовий



транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$
 оранжевий

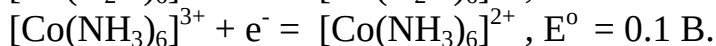
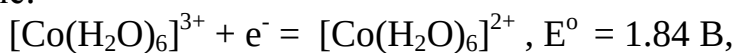


цис- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$
 жовтий

- геометрична ізомерія

Умови стабілізації кобальту(III) у комплексних сполуках, оксидах, фторидах

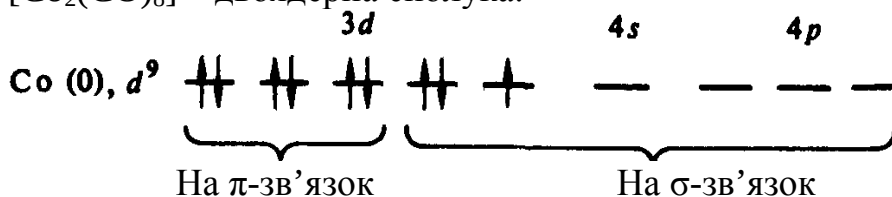
Нестійкий стан Co(III) може бути стабілізовано у фторидах, оксидах і низькоспінових координаційних сполуках. Цьому сприяють такі умови: 1) у фторидах і оксидах оточення Co^{3+} аніонами найелектронегативніших елементів – фтору і кисню – протидіє сильній окисній дії Co^{3+} ; 2) у низькоспінових комплексних сполуках стабілізація Co^{3+} у сильному полі лігандів пов'язана зі створенням $\square$ кислюватися $\square$ $3d^6$ -електронної системи, що надає комплексній сполуці додаткову термодинамічну стійкість, тоді як для лігандів слабого поля окислення Co(II) в Co(III) вельми утруднене:



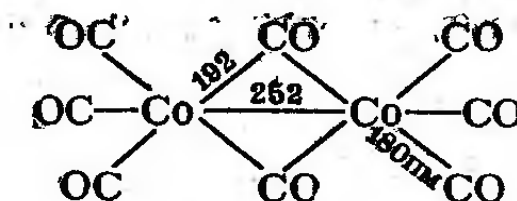
4) у твердих сполуках стабілізації іонів Co^{3+} сприяє їх закріплення у міцній кристалічній структурі.

Карбоніли кобальту. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, де кобальт формально проявляє нульовий ступінь окислення, добувають дією CO на порошкоподібний метал при підвищеному тиску і температурі до $100\text{-}200^\circ\text{C}$. Виділено також карбоніл $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – двоядерна сполука.



Зв'язок Co-Co утворюється за рахунок непарних електронів двох атомів кобальту.



$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ – оранжеві кристали, т.пл. 51°C , т.кіп. 60°C (разл.), Не розчиняється у воді, але добре розчинний в органічних розчинниках. При нагріванні розкладається з відщепленням газоподібного CO і виділенням металу.

$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ – чорний, також розкладається при 60°C .

Сполуки нікелю(II)

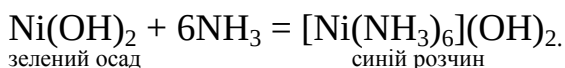
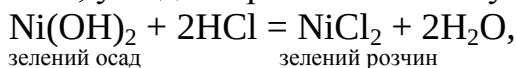
Оксид нікелю(II)

NiO добувають термічним розкладом гідроксиду, карбонату, оксалату або нітрату нікелю(II). Це речовина темно-зеленого кольору, не розчиняється у воді. Є основним оксидом, легко розчиняється у кислотах та у розчині аміаку. При нагріванні може бути відновлений воднем до металу, причому легкість відновлення ЕО дещо збільшується по ряду Fe-Co-Ni. Сплавленням NiO з Na_2O добувають нікелат натрію Na_2NiO_2 (жовто-зелений).

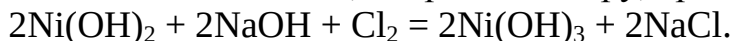
Гідроксид нікелю(II)

Кристалічний $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – індивідуальна сполука. Гідроксид нікелю(II) утворюється при дії лугів на розчини сполук $\text{Ni}(\text{II})$ у вигляді об'ємистого гелю яблучно-зеленого кольору, який при тривалому стоянні кристалізується. У воді практично не розчиняється.

Гідроксид нікелю(II) амфотерності практично не виявляє. Легко розчиняється у кислотах, у водних розчинах аміаку та у розчинах солей амонію:



На відміну від гідроксидів заліза(II) та кобальту(II), гідроксид нікелю(II) з киснем повітря та H_2O_2 не реагує. Окиснення гідроксиду нікелю(II) відбувається лише при дії сильних окисників, наприклад хлору, бром, NaOCl , у лужному середовищі:



Солі нікелю(II). Всі прості солі нікелю містять іон Ni^{2+} , що має у гідратованій формі зелений колір. Більшість солей нікелю добре розчинні у воді, причому у розчинах вони гідролізуються. Солі нікелю(II) стійкі до кисню повітря.

Комплексні сполуки нікелю (II). Нікель (II) утворює безліч комплексів, що $\square$ кють головним чином октаедричну, тетраедричну і плоско-квадратну будову. Для більшості з них характерно к.ч. 6 з октаедричною будовою. Октаедричні комплекси $\text{Ni}(\text{II})$ парамагнітні.

Відомо також багато комплексів Ni^{2+} з к.ч. 4, причому такі комплекси зі слабо взаємодіючими $\square$ кислюват мають тетраедричну будову, а з сильними $\square$ кислюват – плоску квадратну.

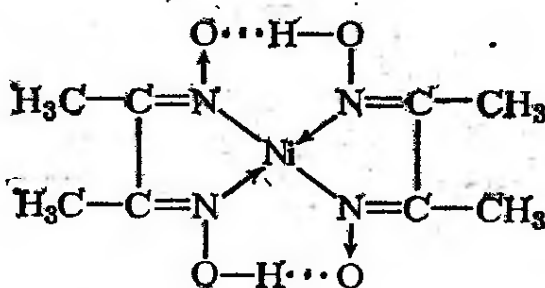
З точки зору МВЗ будова комплексів $\text{Ni}(\text{II})$ може бути пояснена таким чином:

sp^3d^2 -гібридизація ($\square$ кислюватися $\square$ ий $\square$ альні комплекс) – Ni^{2+} в октаедричному високоспіновому (парамагнітному) комплексі, наприклад в $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (ліганд середньої сили),

sp^3 -гібридизація ($\square$ кислюватися $\square$ ий $\square$ альні, $\square$ кислюватися $\square$ ий, $\square$ кислюватися $\square$ комплекс) – Ni^{2+} в тетраедричних комплексі слабого поля, наприклад в $[\text{NiCl}_4]^{2-}$,

dsp^2 -гібридизація ($\square$ кислюватися $\square$ ий $\square$ альний, $\square$ кислюватися $\square$ ий, діамагнітний комплекс) – Ni^{2+} в квадратному комплексі сильного поля, наприклад в $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Для Ni (II) дуже характерні $\square$ кислові комплекси, в т.ч. з ЕДТА. Важливе значення має комплекс нікелю з діметилгліоксимом



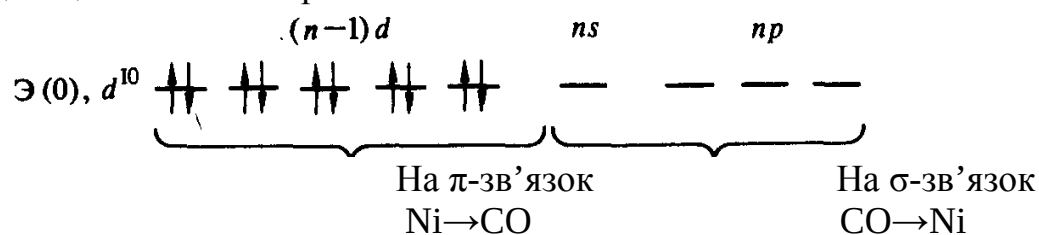
Цей комплекс пофарбований у яскраво-рожевий колір і служить для $\square$ кислюваного визначення нікелю (реакція Чугаєва). Кристалічна решітка даного комплексу складається з стовпчиків плоских молекул.

Карбоніл нікелю $\text{Ni}(\text{CO})_4$ добувають дією CO на порошок нікелю при 60-80°C і атмосферному тиску. При підвищеному тиску реакція йде швидше.

Вперше ця сполука добута в 1890 р. Мондом.

У лабораторних умовах $\text{Ni}(\text{CO})_4$ добувають, відновлюючи попередньо зневоднений оксалат NiC_2O_4 сухим воднем при 400°C і потім, після охолодження в струмі H_2 , вводять в ту ж установку CO.

Молекула $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – тетраедрична, $d_{\text{Ni-C}} = 184$ пм, що відповідає sp^3 -гібридизації валентних орбіталей атома нікелю:



Хімічний зв'язок в $\text{Ni}(\text{CO})_4$ включає і донорно-акцепторну, і π -дативну взаємодію. Всі CO-групи в тетракарбонілі нікелю кінцеві, що забезпечує острівну $\square$ кислювару і відповідно високу летючість цієї сполуки.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ – безбарвна рухлива рідина, т.пл. = -19.3°C, т.кип. + 43°C, добре розчинний в органічних розчинниках, отруйний. Енергійно реагує з галогенами, сіркою, H_2S , PCl_3 тощо. При 180°C карбоніл нікелю розкладається, що використовується для добування чистого нікелю та його покриттів на $\square$ кислюва.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ застосовується також в органічному синтезі як каталізатор. Легкість утворення $\text{Ni}(\text{CO})_4$ у порівнянні з карбонілом кобальту використовується для розділення нікелю і кобальту.

Сполуки нікелю у вищому ступені окислення

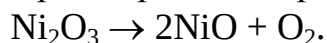
Окислювально-відновний потенціал пари $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ настільки великий ($E^\circ = 2.1$ В), що сполуки Ni(III) у водних розчинах не можуть бути добуті, якщо немає будь-якого стабілізуючого фактора. Стабілізуючий вплив може надавати, як і у випадку похідних Co(III), і комплексоутворення, і лужне середовище.

Оксид нікелю(III)

Ni_2O_3 добувають нагріванням карбонату або нітрату нікелю у присутності повітря при 300 °C. Є порошком сіро-чорного кольору. Є основним оксидом, має окисні

властивості: розчиняється у соляній кислоті з виділенням хлору, а у кисневих кислотах – з виділенням кисню.

При нагріванні перетворюється на Ni_3O_4 ($\sim 300^\circ\text{C}$), а потім на NiO :



Гідроксид нікелю(III)

$\text{Ni}(\text{OH})_3$ можна добути лише шляхом енергійного окиснення у лужному середовищі. Він виділяється у вигляді чорного порошку. Легко розчиняється у кислотах, при цьому відбувається відновлення Ni до двовалентного стану, що супроводжується у відсутності здатних $\square$ кислюватися речовин виділенням вільного кисню.

Загалом за хімічними властивостями $\text{Ni}(\text{OH})_3$ подібний до гідроксиду кобальту(III), але має ще більш виражені окисні властивості.

Лекція 27

Платинові метали

Шість платинових металів - рутеній, осмій, родій, іридій, паладій і платина - є найважчими елементами VIII групи періодичної системи.

Знаходження в природі

Всі платинові метали відносяться до числа рідкісних елементів. Вони завжди зустрічаються разом, і, як правило, в самородному стані, а також у вигляді домішок у сульфідах та арсенідах перехідних металів: нікелю, заліза, хрому, міді, срібла, золота. Скупчення платинових металів дуже рідкісні. Кількість платини в розсипах (аналогічних золотим) зазвичай буває набагато більше, ніж інших металів платинової групи.

Платина іноді трапляється у вигляді сполук:

PtS - куперит,

(Pt, Pd, Ni) S - брегит,

PtAs₂ - сперіллїт.

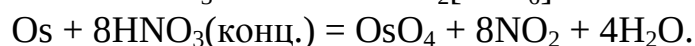
Паладій іноді трапляється у вигляді сполук: Pd₃Sb, Pd₃Sn₂, PdO.

Самородна (шліхова) платина містить: 81.73% Pt; 3.23% Ir; 0.27% Pd; 0.74% Rh; 0.05% Ru; 0.22% Os; 0.41% Au (в сумі 86.65% мас.) В металевому (самородному) стані, домішки металевих Cu, Ni, Fe, Pb, а також окислені метали і неметали: Fe₂O₃, CuO, NiO, Mn₃O₄, Fe(CrO₂)₂, SiO₂ та ін.

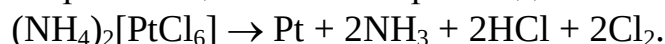
Витяг платинових металів з руд

Основне джерело вилучення платинових металів - це самородна платина, а також шлам електролітичного виробництва міді та нікелю. Через близькість властивостей платинових металів їх виділення, поділ та очищення (афінаж) являє собою одну з найскладніших завдань препаративної неорганічної хімії.

Платинову сировину обробляють царською горілкою. При цьому в розчин переходять H₂[PtCl₆], H₂[IrCl₆], H₂[PdCl₆], H₃[RhCl₆], H₂[RuCl₆], а осмій у вигляді нерозчинного OsO₄ залишається в осаді:



Потім обробкою слабкими відновниками чи нагріванням розчину елементи (крім платини) переводять у нижчі ступені окислення, а платину осаджують у вигляді малорозчинного комплексу (NH₄)₂[PtCl₆] (інші метали залишаються в розчині). При нагріванні цей комплекс розкладається з виділенням порошкоподібної платини:



Після виділення платини послідовно виділяють інші метали. З маткового розчину упарюванням в присутності HNO₃ виділяють (NH₄)₂[IrCl₆], при термічному розкладі якого отримують губчастий іридій. Після осадження платини та іридію з розчину, підкисленого сірчаною кислотою, виділяють паладій, рутеній та родій у вигляді металів шляхом відновлення цинком. Суміш порошкоподібних металів Pd, Ru і Rh обробляють царською горілкою. При цьому родій та рутеній залишаються в осаді у вигляді черні (тонокодисперсний порошок), а паладій переходить у розчин. Паладій з розчину осаджують у вигляді нейтрального комплексу [Pd(NH₃)₂Cl₂]. Для добування металевого паладію його солі відновлюють воднем при нагріванні, формальдегідом у лужному середовищі або піддають термічному розкладу.

Родій з черні виділяють розчиненням у сірчаній кислоті з подальшим осадженням, наприклад, у вигляді $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ або $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Металевий порошок родію отримують відновленням його солей воднем, формальдегідом, щавлевою кислотою та іншими відновниками.

Рутеній з черні відганяють у вигляді леткого RuO_4 з подальшим відновленням воднем.

Металевий осмій добувають відновленням його оксидів воднем при нагріванні, а також при відновленні $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ цинком:



Фізичні властивості. Речовини підгрупи платини у чистому вигляді - білі блискучі метали, що за зовнішнім виглядом нагадують срібло (паладій має сіруватий відтінок, осмій - синюватий відтінок).

Всі платинові метали мономорфні та утворюють щільно упаковані кристалічні структури з к.ч. 12. Рутеній та осмій кристалізуються у ГЦУ-структурі, а решта формують ГЦК-решітку. Вони характеризуються дуже малими атомними об'ємами а, отже, високими значеннями густини. За густиною елементи платинової групи підрозділяють на легкі (Ru, Rh, Pd) та важкі (Os, Ir, Pt). Осмій має найвищу густину не лише серед платинових металів, а й серед всіх відомих на Землі речовин, навіть включаючи трансуранові елементи. Очевидно, максимальна густина осмію визначається залежною від електронної будови можливістю утворення великого числа зв'язків метал - метал та виникненням внаслідок цього дуже щільної упаковки атомів.

За механічними властивостями платинові метали помітно відрізняються. Паладій, родій та платина добре піддаються механічній обробці, тоді як рутеній, осмій та платина більш тверді та крихкі, тому їх відносно легко перетворити у порошок. Паладій, родій та платина дуже в'язкі, що дає змогу перетворити їх у фольгу та тонкий дріт. Вони легко піддаються куванню та добре зварюються.

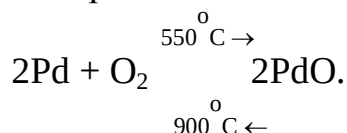
Метали сімейства платини тугоплавкі та важко леткі, причому у горизонтальних тріадах температури плавлення зменшуються зліва направо. Важкі платиноїди мають вищі температури плавлення, ніж легкі, що вказує на більшу міцність міжатомних зв'язків у кристалах. Найбільш тугоплавким є осмій.

Для більшості платинових елементів характерна здатність поглинати різні гази, зокрема водень, який утворює з ними металеві тверді розчини. Винятковий у цьому відношенні паладій. При 80°C та 1 атм один об'єм паладію поглинає до 900 об'ємів водню, що відповідає приблизному складу $\text{PdH}_{0.7}$. При поглинанні водню паладій втрачає блиск, збільшується його крихкість, змінюється опір, зменшується магнітна сприйнятливість. Один об'єм платини при 450°C поглинає близько 70 об'ємів H_2 . Навпаки, кисень розчиняється у платині краще, ніж у паладії: один об'єм платини може поглинути близько 70 об'ємів кисню, а один об'єм паладію - 0.07 об'ємів кисню. Менше від інших поглинає гази осмій, у компактному стані він практично не поглинає водню.

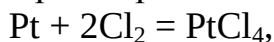
Хімічні властивості

Разом із золотом і сріблом платинові метали відносять до благородних металів. Вони в хімічному відношенні надзвичайно стійкі. При кімнатній температурі вони не піддаються корозії, на компактні платинові метали не діють навіть найактивніші неметали. Але при нагріванні платинові метали взаємодіють з великим числом простих (метали і неметали) і складних речовин.

Незважаючи на близькість атомних радіусів і енергій іонізації, хімічні властивості платинових металів багато в чому індивідуальні, навіть у електронних аналогів. Так, платинові метали розрізняються по відношенню до кисню (за звичайних умов та при нагріванні). Платина, як в компактному стані, так і у вигляді порошку, не реагує з киснем навіть при дуже сильному нагріванні. Рутеній і осмій в порошкоподібному стані взаємодіють з киснем при нагріванні, утворюючи оксиди RuO_2 і OsO_4 , з компактними металами реакція йде повільно. Rh, Ir і Pd при температурі червоного розжарювання окислюються (швидше в порошкоподібному стані) до оксидів Rh_2O_3 , IrO_2 , PdO , проте вище температури червоного розжарювання ці оксиди стають термодинамічно нестійкими і метали перестають реагувати з киснем.



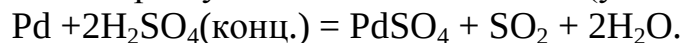
При нагріванні всі платинові метали з'єднуються зі фтором і хлором,



однак родій надзвичайно стійкий по відношенню до фтору. Рідкий бром повільно взаємодіє з платиною вже при кімнатній температурі. При нагріванні в полум'ї газового пальника платина може утворити карбід. Платинові метали при нагріванні реагують з сіркою, селеном, фосфором, миш'яком, сурмою, кремнієм, свинцем, бором та іншими простими речовинами. З азотом платинові метали не реагують навіть при нагріванні.

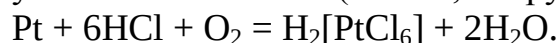
Платина і паладій взаємодіють з розплавленими лугами, оксидами лужних металів, а особливо легко - з пероксидами.

В ряді напруг платинові метали розташовуються правіше водню. У компактному стані всі вони стійкі по відношенню до неокислюючих мінеральних кислот. Платина, родій, іридій цілком стійкі до дії HNO_3 і конц. H_2SO_4 , решта платинових металів повільно реагують з цими кислотами (у вигляді порошку швидше).



Металеві Ru, Os, Rh та Ir, якщо вони знаходяться в компактному (злиток), а не в дрібно подрібненому стані, не розчиняються навіть у царській горілці.

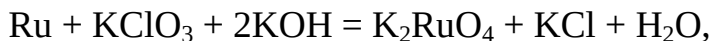
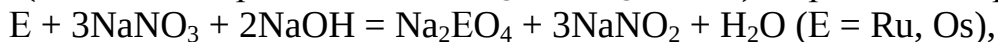
Тонкоподрібнені Ru, Rh, Ir, Pd і Pt вдається розчинити у гарячій конц. HCl у присутності окислювача (кисню, хлору, перхлората натрію):



Умови для переведення Rh та Ir в розчинні у воді похідні хлорокомплексів створюються також хлоруванням при температурі червоного розжарювання суміші дрібно подрібненого металу і NaCl :

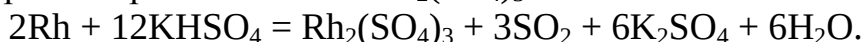


Всі платинові метали взаємодіють з розплавами лугів у присутності окислювачів (кисень повітря, Na_2O_2 , NaNO_3 , KClO_3 , KClO), переходячи в розчинні сполуки:

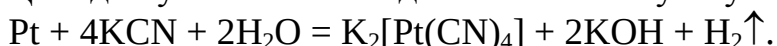


Тому в платиновій посуді не можна плавити луги; для цього можна застосовувати залізний, нікелевий та срібний посуд.

Родій при температурі червоного розжарювання взаємодіє з розплавом KHSO_4 з утворенням розчинної солі $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$:



Ціаніди лужних металів діють на платину за участю парів води:



Платинові метали мають виключно високу каталітичну активність. Зазвичай їх використовують у високодисперсному стані.

Закономірності в зміні стійкості характерних ступенів окиснення в сполуках платинових металів

Для платинових металів у сполуках характерні практично всі ступені окиснення від 0 до +8. Найхарактерніші ступені окиснення закономірно змінюються в горизонтальних тріадах і вертикальних діадах:

			Збільшення ступеня окиснення ↓
Ru	Rh	Pd	
4	3	2	
Os	Ir	Pt	
8	3, 4	2, 4	
→ Зменшення ступеня окиснення			

Тенденція до зниження найбхарактерніших ступенів окиснення в горизонтальних рядах зліва направо пов'язана з підвищенням стабільності d-електронного рівня в міру його заповнення - число стабільних хімічних зв'язків, в які вступає атом платинового металу, тим менше, чим ближче до завершення d-електронна оболонка. Зростання характерних ступенів окиснення при переміщенні зверху вниз по діадах пов'язано зі збільшенням ковалентного характеру хімічного зв'язку через зростання деформованості майже сформованого d-електронного рівня у міру збільшення числа електронів в атомі.

Таким чином, в VIII групі періодичної системи зміна стійкості сполук з характерними ступенями окиснення металу піддається тим самим закономірностям, що і в інших побічних підгрупах: при переході по підгрупі зверху вниз ступінь окиснення металу в найстабільніших сполуках зростає.

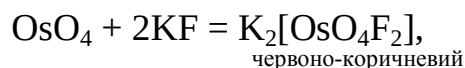
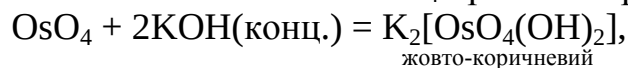
Сполуки рутенію і осмію в ступені окиснення (VIII)

Сполуки E(VIII) відомі тільки для осмію і рутенію. Існують тетраоксид: RuO_4 і OsO_4 :

	RuO_4	OsO_4
Фізичні властивості	Оранжево-жовті кристали, т.пл. 25°C , т.кип. 100°C , розчинний у воді, CCl_4 , отруйний, запах нагадує озон	Безбарвні кристали, т.пл. 40°C , т.кип. 101°C , розчинний у воді, CCl_4 , отруйний, запах нагадує хлор
Структура	Тетраедричні молекули	Тетраедричні молекули, $d(\text{Os-O}) = 174 \text{ пм}$
Добування	$\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{RuO}_4 + 2\text{NaCl}$, а також нагрівання кислого розчину, що містить Ru , з HIO_4 , MnO_4^- , Ce^{4+} , BrO_3^- , Cl_2	Окислення порошкоподібного Os або його сполук O_2 , HNO_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

При розчиненні OsO_4 у воді утворюється комплекс $\text{H}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$, для якого $K_{1a} = 10^{-12}$, $K_{2a} = 10^{-15}$, тому реакція розчину нейтральна.

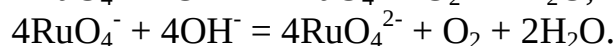
Кислотні властивості OsO_4 проявляє при взаємодії з основними сполуками:



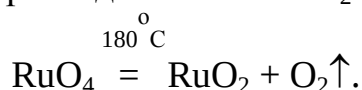
RuO_4 розчиняється в лугах, виділяючи кисень:



Реакція йде через проміжне утворення перрутената, який відновлюється до рутената:



Тетраоксиди – дуже сильні окисники, причому окисні властивості RuO_4 виражені набагато виразніше. Тетраоксид рутенію окисляє концентровану соляну кислоту (відновлюється при цьому до RuCl_4), зі спиртами вибухає, при нагріванні з вибухом розпадається на RuO_2 і кисень:



OsO_4 стійкіший, за звичайних умов і без зіткнення з відновниками змінам не піддається, тоді як RuO_4 може зберігатися лише в відсутності світла та вологи.

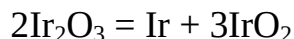
OsO_4 використовують як м'який окислювач і каталізатор в органічному синтезі (наприклад, кортизону), для підфарбовування тваринних тканин при їх мікроскопічному дослідженні (при відновленні переходить в OsO_2 чорного кольору).

Сполуки родію (III) та іридію (III)

Сполуки E(III) найхарактерніші для родію та іридію. Для них відомі оксиди E_2O_3 , гідроксиди $\text{E}(\text{OH})_3$, галогеніди EG_3 , солі типу $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ і ряд інших сполук. У цій ступені окислення обидва елементи утворюють велике число катіон-

них, аніонних і нейтральних октаедричних комплексів. Сполуки Ir(III) більш-менш легко окислюються, переходячи в похідні Ir(IV). Всі сполуки Rh(III) та Ir(III) забарвлені.

Оксиди E_2O_3 чорного кольору виходять при нагріванні гідроксидів $E(OH)_3$. Оксид родію Rh_2O_3 при високих температурах розкладається з утворенням оксиду RhO і виділенням O_2 . Оксид іридію(III) при $400^\circ C$ диспропорціонує:



і при температурах вище $800^\circ C$ розкладається з виділенням O_2 :



Гідроксиди $E(OH)_3$ (точніше $E_2O_3 \cdot xH_2O$) можуть бути добути при взаємодії солей родію(III) з лугами і при дії лугів на розчин солі $Na_3[IrCl_6]$ в атмосфері CO_2 . Жовтий $Rh(OH)_3$ і зелений $Ir(OH)_3$ практично нерозчинні у воді. Обидва вони характеризуються слабо вираженими основними властивостями.

$Ir(OH)_3$ на повітрі переходить в $Ir(OH)_4$, а під дією конц. HNO_3 перетворюється на IrO_3 . При нагріванні $Ir(OH)_3$ розкладається на $Ir(OH)_4$ і металевий іридій.

Розчиняючи Rh_2O_3 (aq) в мінеральній кислоті на холод, можна добути солі, що містять жовтий гексаакваіон $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, що має кислотні властивості ($pK_a \sim 3.3$), внаслідок чого у розчині з вмістом менш 0.1 М кислоти утворюється гідроксокомплекс $[Rh(H_2O)_5OH]^{2+}$.

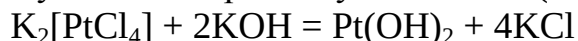
Для іридію (III) гексаакваіон не характерний.

Сполуки паладію(II) і платини(II)

Похідні E(II) особливо характерні для паладію і частково платини. Структурною одиницею сполук Pd(II) і Pt(II) є квадрат. Так, в кристалах PdO і PtO атоми металу оточені чотирма атомами кисню по вершинах чотирикутника. Ці квадрати з'єднані сторонами в ланцюги, які перехрещуються під кутом 90° . Аналогічно побудовані PdS і PtS.

Платина(II) утворює дуже велике число комплексних сполук, але лише трохи простих. Для паладію ступінь окислення +2 найстійкіша як для комплексних, так і для простих сполук.

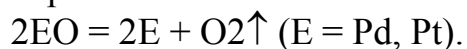
PdO - єдиний стабільний оксид паладію - утворюється при нагріванні дисперсного паладію в струмі кисню до темно-червоного розжарювання. PtO добувають висушуванням гідроксиду платини $Pt(OH)_2$, що утворюється за реакцією



за відсутності кисню повітря. $Pd(OH)_2$ добувають, наприклад, гідролізом нітрату паладію(II).

Оксиди та гідроксиди Pd(II) і Pt(II) чорного кольору, у воді не розчиняються. Безводні PdO і PtO нерозчинні і в кислотах. Гідроксиди ж $Pd(OH)_2$ і $Pt(OH)_2$ легко взаємодіють з кислотами.

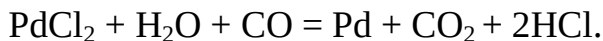
Оксид паладію PdO розпадається на метал і кисень при $800^\circ C$, а оксид платини PtO - при $550^\circ C$:



З простих сполук Pd^{2+} найбажливіші його солі. $PdCl_2$ добувають дією хлору на паладієву чернь при температурі червоного розжарювання або розчиненням $Pd(OH)_2$ у хлороводневій кислоті. В останньому випадку утворюється кристалогідрат

$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Подібними реакціями добувають сульфат паладію $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нітрат паладію $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перхлорат паладію $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Всі ці солі забарвлені у червонувато-бурий колір, розпливаються на повітрі і гідролізуються водою, тому їхні водні розчини можна отримати лише в присутності кислот. Розчини цих солей легко відновлюються різними відновлюючими агентами до металевого паладію:

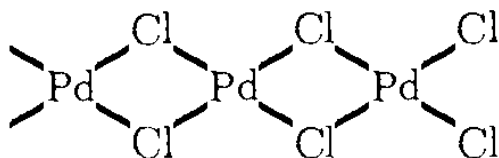


Дану реакцію використовують для виявлення CO у газових сумішах. PdCl_2 використовується також як каталізатор деяких окислювально-відновних реакцій.

Для платини(II) аквакомплекс і солі оксокислот нестійкі. Відомі PtF_2 , PtCl_2 .

PtCl_2 добувають нагріванням платинової черні у струмі хлору при 500°C або краще термічним розкладанням PtCl_4 . Кристали PtCl_2 складаються з октаедричних кластерних угруповань $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ і мають вигляд бурого порошку, нерозчинного у воді, але розчиняється в соляній кислоті з утворенням кислоти $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$.

Кристали ж PdCl_2 мають ланцюгову будову з квадратною структурною одиницею:



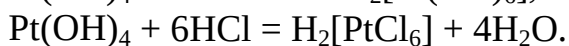
$$d(\text{Pd-Cl}) = 231 \text{ пм.}$$

Сполуки платини(IV)

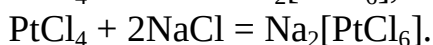
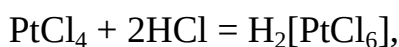
Для платини ступінь окислення +4 найстійкіший. Відомі коричневі (різних відтінків) оксид PtO_2 , гідроксид $\text{Pt}(\text{OH})_4$ (правильніше $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), галогеніди $\text{Pt}\Gamma_4$, сульфід PtS_2 і численні похідні його катіонних, нейтральних та аніонних комплексів.

Бінарні сполуки $\text{Pt}(\text{IV})$ добувають прямою взаємодією простих речовин при температурі червоного розжарювання або шляхом розкладання відповідних комплексних сполук. У бінарних сполук $\text{Pt}(\text{IV})$ кислотні властивості переважають над основними.

Гідроксид $\text{Pt}(\text{OH})_4$ червоно-бурого кольору, розчинний і в кислотах, і в розчинах сильних лугів, причому продуктами взаємодії є комплекси аніонного типу:



Для тетрагалогенідів $\text{Pt}\Gamma_4$ дуже характерна взаємодія з галогеноводневими кислотами і основними галогенідами з утворенням комплексів типу $[[\text{Pt}\Gamma_6]^{2-}]$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



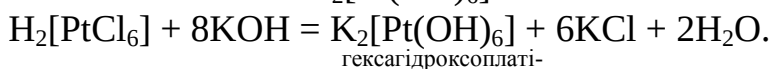
З сполук Pt^{+4} часто використовують гексахлороплатинову(IV) кислоту $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, яку добувають розчиненням платини у царській горілці з подальшим упарюванням отриманого розчину або випарюванням розчинів продуктів взаємодії

PtCl_4 з соляною кислотою. Вона може бути добута також розчиненням платини в насиченій хлором соляній кислоті:



Гексахлороплатинова кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - червоно-коричневі кристали, що розпливаються на повітрі, легко розчинні у воді, спирті, ефірі. Розчини $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ забарвлені у жовтий колір.

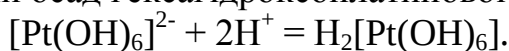
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ - сильна кислота. При дії на її розчин лугу відбувається послідовне заміщення іонів Cl^- в аніоні $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на іони OH^- . При надлишку лугу утворюються світло-жовті солі соли $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$:



гексагідроксоплаті-

нат (IV) калію

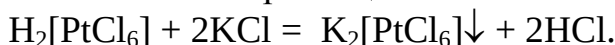
Подкисленням розчину $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ мінеральною кислотою можна отримати білий осад гексагідроксоплатинової кислоти:



При кип'ятінні розчину, що містить $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ і Na_2CO_3 , випадає осад $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При 360°C $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ втрачає воду і HCl і перетворюється в червоно-коричневі кристали PtCl_4 .

Отримано багато солей $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; малорозчинні у воді солі K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , вони виділяються у вигляді жовтих осадів, що використовується для відкриття цих іонів в аналітичній практиці:



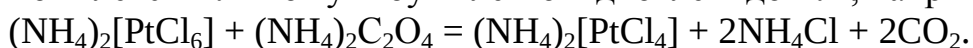
Солі цієї кислоти з багатозарядними катіонами розчинні.

Амонійну сіль $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ використовують для виділення платини з розчинів, так як її термолиз призводить до отримання металевої платини у вигляді дрібнодисперсного чорного порошку з сильно розвиненою поверхнею - так званої платинової чорні.

Будова і властивості комплексів платини(II) і (IV)

Платина, як у ступені окислення +2, так і в ступені окислення +4, утворює дуже велике число комплексних сполук. В обох ступенях окислення платина може входити як до комплексного аніону (ацидокомплексів), так і до катіону, дуже різноманітні і нейтральні комплекси. К.ч. Pt^{2+} дорівнює 4, будова комплексів плоско-квадратна, вони діамагнітні. Для Pt^{4+} к.ч. дорівнює 6, що відповідає октаедричній конфігурації комплексів, вони також діамагнітні.

Комплекси Pt^{4+} можуть бути легко відновлені до Pt^{2+} , наприклад:



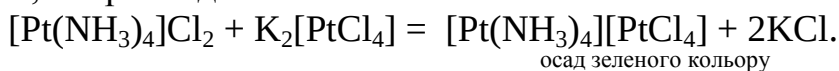
З катіонних комплексів Pt II) дуже стійкі й легко утворюються амінокомплекси. Так, для $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{pK}_\text{н} = 38$. З аніонних комплексів Pt (II) найстійкіший тетраціаноплатінат(II) $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, $\text{K}_\text{ст} = 1 \cdot 10^{41}$.

Досить різноманітні нейтральні комплекси Pt (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$, де $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^- .

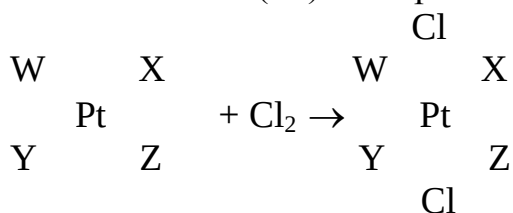
Для Pt^{4+} відомі комплексні аміакати $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\Gamma_4$, ацидокомплекси $[\text{Pt}\Gamma_6]^{2-}$, де $\Gamma = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$, гідроксокомплекси $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$, нейтральні комплекси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\Gamma_4]$.

Комплексна кислота $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ та її солі були розглянуті раніше.

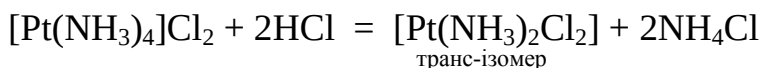
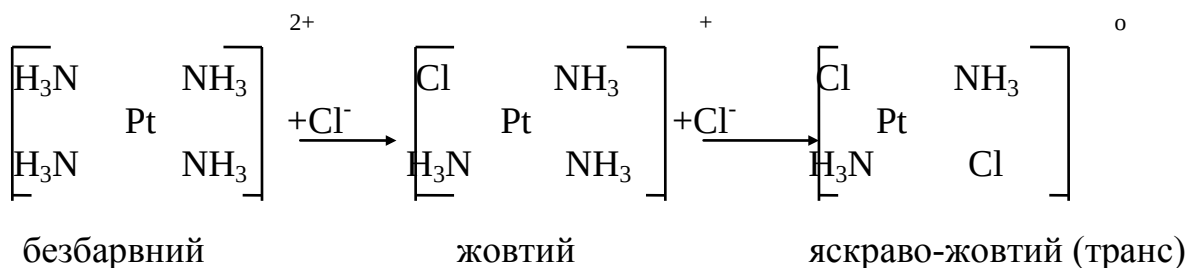
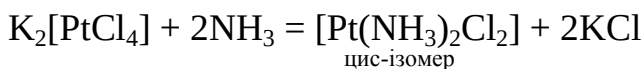
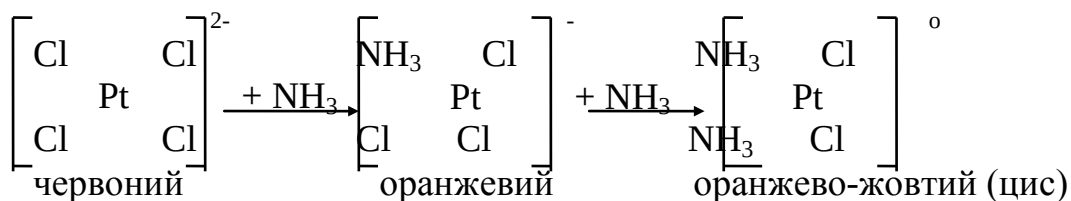
Відомі також сполуки, в яких Pt (II) входить одночасно до складу і катіона, і аніона, наприклад:



Специфікою координаційних сполук платинових металів і насамперед комплексів платини і паладію є висока міцність ковалентного зв'язку, що обумовлює кінетичну інертність цих сполук. Кінетична інертність дозволяє закріплювати ліганди в певних і різних положеннях координаційної сфери платини. Інертність комплексів Pt(II) проявляється, крім іншого, в тому, що їх можна окисляти різними окислювачами в комплекси Pt(IV) із збереженням первісної конфігурації:



Оскільки комплекси Pt^{2+} плоскі квадратні, для них можлива геометрична (цис-транс) ізомерія. Цис-ізомери відрізняються тим, що в них координата, що з'єднує два однойменних ліганда, не проходить через центральний атом. Цис- і транс-ізомери мають різну розчинність у воді, кислотах, термодинамічні та кінетичні характеристики. Наприклад, комплексна сполука $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (неелектроліт) існує у вигляді двох ізомерів. Розчинність одного з них у воді зростає з підвищенням температури, а іншого - зменшується. Реакції добування цис- і транс-ізомерів пояснюються різним транс-впливом NH_3 і Cl^- (у Cl^- транс-вплив більший):



Цис-ізомер (сіль Пейроне) має дипольний момент, відмінний від нуля, і на відміну від транс-ізомера має яскраво виражену протиракову фізіологічну активність.

Транс-вплив, який визначає стереохімію реакцій за участю плоских комплексів Pd^{2+} і Pt^{2+} , зберігає своє значення і для реакцій з заміщення в октаедричних комплексах Pt^{4+} ; з урахуванням транс-впливу можна вести стереоспецифічний синтез.

Список літератури

1. Кокшарова Т.В. Фізико-хімічні константи елементів. Довідкові матеріали до вивчення хімії елементів. Для студентів I курсу хімічного факультету. - Одеса. «Астропринт», 2002. - 40 с.

2. Ракитська Т.Л., Кокшарова Т.В., Сохраненко Г.П., Курандо С.В., Труба А.С., Мішаріна Н.О. Неорганічна хімія. Лабораторний практикум з хімії елементів. Навчально-методичний посібник для студентів I курсу хімічного факультету. - Одеса, Астропринт, 2008. - 136 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1998.- 743 с.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1993. – 592 с.
5. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.
6. Некрасов Б.В. Учебник общей химии. – М.: Химия, 1981. – 560 с.
7. Неорганическая химия: В 3-х т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 368 с.
8. Неорганическая химия: В 3-х т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 252 с.
9. Неорганическая химия: В 3-х т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 400 с.
10. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / под ред. А.Ф. Воробьева. Т. 2.: Химические свойства неорганических веществ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 544 с.
11. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
12. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. II. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 624 с.
13. Николаев Л.А. Неорганическая химия. – М.: Просвещение, 1982. – 640 с.
14. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.
15. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 1993. – 560 с.
16. Общая химия / Под ред. Е.М. Соколовской и Л.С. Гузея. - М. : Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 640 с.
17. Зубович И.А. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – 432 с.
18. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб: Химия, 1995. – 624 с.
19. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1981. – 720 с.
20. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
21. Хомченко И.Г. Общая химия. – М. : ООО «Издательство Новая Волна», 1999. – 464 с.
22. Петров М.М., Михилев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия. – Л.: Химия, 1989. – 544 с.
23. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М. – КолосС, 2003. – 480 с.
24. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. У 2-х част. Част. II. – К.: Пед. Преса, 2000. – 784 с.
25. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 1991. – 431 с.

26. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. Т. 1. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 607 с.
27. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. Т. 2. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 670 с.
28. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1. – М.: Мир, 2004. – 679 с.
29. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В 3-х частях. Ч. 2. : М.: Мир. 1969. – 494 с.
30. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. В 3-х частях. Ч. 3 : М.: Мир. 1969. – 592 с.
31. Полинг Л. Общая химия. – М. : Мир, 1974. – 846 с.
32. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. Ч. 2. – М.: Мир, 1998. – 620 с.
33. Аноганикум: В 2-х т. Т. 1 / Под ред. Л. Кольдица. – М.: Мир, 1984. – 672 с.
34. Химия: Справ. изд. / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.- М.: Химия, 1989. – 648 с.
35. Неницеску К. Общая химия. – М.: Мир, 1968. – 816 с.