

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова  
*Факультет хімії та фармації*

**Т. В. Кокшарова**

# НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Для студентів факультету хімії та фармації  
спеціальностей 102 «Хімія»  
і 014 «Середня освіта (Хімія)»

Одеса  
«Екологія»  
2023

УДК 546(075)  
K597

Автор:

**Т. В. Кокшарова**, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти

Рецензенти:

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

**В. Ф. Зінченко**, доктор хімічних наук, завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О. В. Богатського НАН України

Рекомендовано до друку вченою радою ОНУ імені І. І. Мечникова  
(протокол № 2 від 19.09. 2023 р.)

**Кокшарова Т. В.**

K597 Неорганічна хімія : навчальний посібник / Т. В. Кокшарова. —  
Одеса : Екологія, 2023. — 316 с.  
ISBN 978–617–7867–71–4

Навчальний посібник з неорганічної хімії містить матеріал про елементи усіх головних підгруп та I, II, VI–VIII побічних підгруп Періодичної системи Д. І. Менделєєва, що дозволить підготувати фахівців першого освітнього рівня закладів вищої освіти.

Матеріали, що подані у посібнику, можуть стати у нагоді для викладачів, аспірантів, студентів, учителів, тих, кого цікавлять хімічні елементи, їхні властивості, добування та закономірності зміни властивостей у Періодичній системі.

УДК 546(075)

ISBN 978–617–7867–71–4

© Кокшарова Т. В., 2023

## ЗМІСТ

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| Вступ                                        | 4   |
| 1. Елементи VIIA групи (галогени)            | 5   |
| 2. Гідроген                                  | 27  |
| 3. Оксиген                                   | 41  |
| 4. Халькогени                                | 50  |
| 5. Елементи VA групи Періодичної системи     | 74  |
| 5.1. Нітроген                                | 75  |
| 5.2. Фосфор                                  | 95  |
| 5.3. Підгрупа Арсену                         | 108 |
| 6. Елементи IVA групи Періодичної системи    | 119 |
| 6.1. Карбон                                  | 119 |
| 6.2. Силіцій                                 | 140 |
| 6.3. Підгрупа Германію                       | 152 |
| 7. Елементи IIIA групи Періодичної системи   | 165 |
| 7.1. Бор                                     | 165 |
| 7.2. Алюміній                                | 175 |
| 7.3. Підгрупа Галію                          | 183 |
| 8. Інертні (благородні) гази                 | 189 |
| 9. Лужні метали                              | 196 |
| 10. Елементи IIA групи Періодичної системи   | 208 |
| 10.1. Берилій                                | 208 |
| 10.2. Магній                                 | 214 |
| 10.3. Лужноземельні метали                   | 218 |
| 11. Елементи VIB групи Періодичної системи   | 227 |
| 12. Елементи VIIB групи Періодичної системи  | 243 |
| 13. Елементи IB групи Періодичної системи    | 254 |
| 14. Елементи IIB групи Періодичної системи   | 269 |
| 15. Елементи VIIIB групи Періодичної системи | 280 |
| 15.1. Сімейство Феруму                       | 280 |
| 15.2. Платинові метали                       | 303 |
| Список літератури                            | 313 |

## ВСТУП

Метою викладання навчальної дисципліни «Неорганічна хімія» є надання студентам знань про властивості хімічних елементів та їхніх сполук, необхідних для успішного засвоєння всіх наступних курсів, а також вмінь та навичок здійснювати хімічні лабораторні операції, по'язані з добуванням та властивостями неорганічних речовин.

Задачі дисципліни:

- опанування здобувачами основних закономірностей зміни властивостей елементів по періодах та групах Періодичної системи Д.І. Менделєєва;
- розвиток творчої та пізнавальної активності на лекційних та лабораторних заняттях;
- формування у здобувачів на лабораторному практикумі вмінь та навичок хімічного експерименту та узагальнення результатів дослідження.

У результаті вивчення навчальної дисципліни здобувач вищої освіти повинен

**знати:**

- фізичні та хімічні властивості елементів;
- основні методи добування простих речовин та неорганічних сполук;
- основні закономірності реакційної здатності неорганічних речовин;

**вміти:**

- розглядати властивості елементів та їхніх сполук з теоретичної точки зору;
- здійснювати розрахунки, пов'язані з властивостями та перебігом реакцій неорганічних речовин;
- передбачати перебіг реакцій за участю неорганічних речовин;
- спостерігати та пояснювати хімічні явища;
- використовувати хімічне устаткування, прилади;
- здійснювати основні хімічні лабораторні операції;
- узагальнювати результати практичних досліджень.

До даного курсу включено елементи усіх груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва, за винятком елементів III-V побічних підгруп, що винесено в окремий курс «Хімія перехідних елементів».

## 1. Елементи VIIA групи (галогени)

Деякі константи і характеристики елементів VIIA групи (галогенів) представлені у табл. 1.1.

Галогенами називаються елементи, що входять до головної підгрупи VII групи: Флуор (фтор), Хлор, Бром, Йод, Астат. 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 у розчиненому вигляді у воді морів, озер, у бурових водах нафтоносних джерел.

Флуор трапляється у вигляді нерозчинних фторидів електропозитивних металів:

$\text{CaF}_2$  - флюорит, плавиковий шпат,

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

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$  - кріоліт.

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

Хлор входить до складу багатьох мінералів:

$\text{NaCl}$  - галіт, кам'яна сіль,

$\text{KCl}$  - 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,

$\text{AgCl}$  - 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 за масою.

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

Таблиця 1.1. Деякі константи і характеристики елементів VIIA групи

|                                          | F                   | Cl                            | Br                            | I                             | At                            |
|------------------------------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Порядковий номер                         | 9                   | 17                            | 35                            | 53                            | 85                            |
| Відносна атомна маса                     | 18,998403           | 35,453                        | 79,904                        | 126,9045                      | [210]                         |
| Електронна конфігурація                  | $1s^2 2s^2 2p^5$    | $2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$         | $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ | $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$ | $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^5$ |
| Ковалентний радіус $E$ , Å               | 0,64                | 0,99                          | 1,14                          | 1,33                          | -                             |
| Кристалічний радіус $E^-$ , Å            | 1,33                | 1,81                          | 1,96                          | 2,219                         | 2,3                           |
| Іонізаційні потенціали, еВ               |                     |                               |                               |                               |                               |
| I                                        | 17,42               | 13,01                         | 11,84                         | 10,45                         | 9,5                           |
| II                                       | 34,98               | 23,80                         | 21,6                          | 19,1                          | 18,2                          |
| III                                      | 62,65               | 39,90                         | 35,9                          | 31,4                          | -                             |
| IV                                       | 87,14               | 53,5                          | 47,3                          | 41,7                          |                               |
| Спорідненість до електрону (кДж/моль)    | 334,4               | 355,3                         | 334,4                         | 308                           |                               |
| Електронегативність (за Полінгом)        | 4,0                 | 3,0                           | 2,8                           | 2,6                           | ~2,2                          |
| Масові числа природних ізотопів          | 19                  | 35, 37                        | 79, 81                        | 127                           | Стабільних ізотопів немає     |
| Поширеність у земній корі, %             | $6,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,7 \cdot 10^{-2}$           | $1,6 \cdot 10^{-4}$           | $4 \cdot 10^{-4}$             |                               |
| Енергія гідратації, кДж/моль             | 485                 | 352                           | 378                           | 283                           |                               |
| Характерні ступені окиснення             | -1                  | -1, +1, +3, (+4), +5, (6), +7 | -1, +1, +3, (+4), +5, +7      | -1, +1, +3, +5, (6), +7       | -1, +1, (+4), +5, +7          |
| Енергія зв'язку E-E, кДж/моль            | 158,8               | 242,5                         | 192,2                         | 150,4                         |                               |
| Між'ядерна відстань у молекулі $E_2$ , Å | 1,42                | 1,98                          | 2,29                          | 2,67                          |                               |

|                                                                           |                                                                                                                             |                                                                                |                                                                 |                                                                                                   |        |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Колір та стан за звичайних умов                                           | світло-жовтий газ                                                                                                           | жовто-зелений газ                                                              | червоно-бура рідина                                             | чорно-фіолетова блискуча тверда речовина                                                          |        |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                                                | 0,001693 (г)<br>1,11 (р)<br>1,3 (тв)                                                                                        | 0,003214 (г)<br>1,57 (р)<br>1,9 (тв)                                           | 3,14 (р)<br>3,4 (тв)                                            | 4,94                                                                                              |        |
| t <sub>пл</sub> , °C                                                      | -223                                                                                                                        | -103                                                                           | -7,2                                                            | 113,5                                                                                             | -      |
| t <sub>кип</sub> , °C                                                     | -187,9                                                                                                                      | -34,6                                                                          | 58,76                                                           | 184,35                                                                                            |        |
| Ступінь термічної дисоціації молекул E <sub>2</sub> при 1000 К при 2000 К | 0,043<br>0,99                                                                                                               | 0,00035<br>0,37                                                                | 0,0023<br>0,72                                                  | 0,28<br>0,89                                                                                      | -<br>- |
| Взаємодія з водою                                                         | Необоротна реакція                                                                                                          | Оборотна реакція                                                               |                                                                 | Реакції немає                                                                                     |        |
| Розчинність в CS <sub>2</sub>                                             | Реакція                                                                                                                     | Розчиняються                                                                   |                                                                 |                                                                                                   |        |
| Реакційна здатність до металів та Гідрогену до Оксигену                   | ←зростання<br>зростання→                                                                                                    |                                                                                |                                                                 |                                                                                                   |        |
| Галогеноводні кислотні властивості стійкість t <sub>кип</sub> , °C        | HF<br>слабка кислота<br><br>+19,52                                                                                          | HCl<br><br><br>-85,08                                                          | HBr<br>сильні кислоти<br><br>-66,8                              | HI<br><br><br>-35,4                                                                               |        |
| Галогеніди металів, мало розчинні у воді                                  | CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , LiF, (NaF), AlF <sub>3</sub> , PbF <sub>2</sub> | AgCl, TlCl, (PbCl <sub>2</sub> ), Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuCl, AgCl | AgBr, TlBr, PbBr <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> | AgI, TlI, PbI <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> , HgI <sub>2</sub> , BiI <sub>3</sub> |        |

Йод у природі трапляється у вигляді йодидів, а також у вигляді йодатів Натрію та Калію. Самостійний мінерал, утворений Йодом,

Ca(ІО<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - лаутарит,

не утворює родовищ, придатних для промислової розробки. Чилійська селітра NaNO<sub>3</sub> містить 0,1 % Йоду у вигляді натрій йодату NaІО<sub>3</sub>, а також домішки калій йодату КІО<sub>3</sub> і калій періодату КІО<sub>4</sub>. Йод міститься у ґрунті, у природних водах, у рослинних і тваринних організмах. З морською водою, що містить близько 2,5 мг/л Йоду, йодид-йони надходять до атмосфери, де окиснюються до вільного йоду. Деякі морські

організми концентрують Йод, наприклад, у формі органічних сполук він міститься у 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 трапляється серед продуктів природного радіоактивного розпаду Урану і 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:

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

Порядок зв'язку в молекулі  $F_2 = (8-6)/2 = 1$ .



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  $E_{H-F} = 566$ ,  $E_{Si-F} = 582$  кДж/моль, 2) низькою енергією зв'язку у молекулі  $F_2$ . Велика енергія зв'язків  $E - F$  - наслідок високої електронегативності і малого розміру атома Флуору. А низьке значення енергії зв'язку  $F - F$  пояснюється а) сильним відштовхуванням незв'язуючих електронних пар, що знаходяться на  $\pi$ -орбіталях, що обумовлено малою довжиною зв'язку  $F - F$ , тоді як в інших галогенах велика довжина зв'язку і більше стискування електронів внутрішніх шарів зменшують це відштовхування; б) тим, що у Флуору відсутні вільні орбіталі, а в інших галогенах має місце додаткове  $\pi$ -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 Флуору. Зменшення енергії зв'язку у ряді  $Cl_2 - Br_2 - I_2$  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 послаблюється.

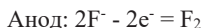
Способи добування галогенів. Як відзначалося раніше, галогени за рідкісним винятком перебувають у природі у вигляді галогенідів. Тому основний принцип їхнього добування - окиснення галогенід-іонів:



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

Оскільки електронегативність Флуору 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  $NH_3$  у 1886 р. фтор був добутий уперше французьким хіміком Анрі Муассаном (1852-1907). Цей метод застосовується тепер для промислового добування фтору.

Використовують розплав  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  при  $250^\circ\text{C}$  або  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  при  $100^\circ\text{C}$ . Електроліз йде за схемою:



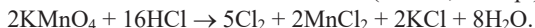
Процес проводять у мідних або сталевих електролізерах, катоди - мідні або сталеві, аноди - вугільні.

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



На відміну від Флуору, Хлор може бути окиснений не лише на аноді при електролізі, але також і Оксигеном або високовалентним іоном металу. На цьому засновані способи добування хлору.

Лабораторні способи. Невеликі кількості хлору зручно добувати за реакцією концентрованої  $\text{HCl}$  з манган(IV) оксидом або з калій перманганатом:



Друга реакція перебігає значно енергійніше від першої.

Застосовують також окиснення  $\text{HCl}$  кальцій гіпохлоритом:

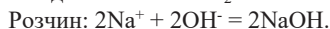
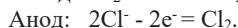
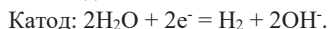


Аналогічно можна добути хлор з конц.  $\text{HCl}$ , діючи на неї такими окисниками, як  $\text{PbO}_2$  та  $\text{KClO}_3$ .

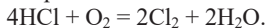
Особливо чистий хлор добувають нагріванням аурум(III) хлориду:



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



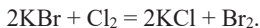
Процес Дикона - окиснення хлороводно повітрям у присутності каталізаторів - хлоридів міді(II) і заліза(III) при нагріванні:



Бром у лабораторних умовах добувають з бромідів дією манган діоксиду та сульфатної (сірчаної) кислоти:

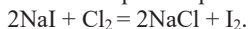


У промисловості бром добувають з вод соляних озер, морів, підземних розсолів, бурових вод окисненням бромідів хлором з подальшим відгоном броду з водяною парою та повітрям:



Йод у лабораторних умовах добувають нагріванням суміші калій йодиду, манган діоксиду та конц. сульфатної кислоти (аналогічно добуванню  $\text{Br}_2$ ).

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 у чилійській селітрі, натрій гідросульфідом:



**Фізичні властивості.** Всі галогени у стані простих речовин забарвлені: фтор - світло-жовтий газ, хлор - зеленувато-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 зеленувато-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 у молекулі. При підвищенні числа електронів відповідні електронні переходи потребують меншої витрати енергії, тому для збудження молекули  $\text{Cl}_2$  необхідно більш жорстке, фіолетове випромінювання, а для  $\text{I}_2$  достатньо енергії випромінювання з більшою довжиною хвилі. Рідкий хлор має жовте забарвлення, пара брому має червоне забарвлення, пара йоду - фіолетове.

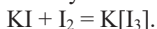
Молекула  $\text{F}_2$  має відносно невелику масу і достатньо рухлива, тому фтор за звичайних умов - газ. У ряді  $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I} - \text{At}$  із зростанням радіусу атома збільшується здатність молекул до поляризації, внаслідок чого посилюється міжмолекулярна дисперсійна 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 брому та кристалічного йоду. Йод при атмосферному тиску сублимує без плавлення, утворюючи фіолетову пару, що складається з молекул  $\text{I}_2$ . 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 ґраткою, твердий бром - червонно-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 він 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  $\text{E} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{E} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Йод добре розчиняється у розчинах йодидів металів, наприклад калій

йодиду, причому розчини мають буре забарвлення. Збільшення розчинності у цьому випадку пояснюється утворенням комплексу :



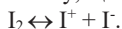
Комплексні іони  $I_3^-$  поведуть себе як суміш іонів  $I^-$  та молекул  $I_2$ . Атоми йоду в іоні  $I_3^-$  розташовані лінійно.

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 у та йоду між  $CCl_4$  та водою характеризується співвідношеннями

$$\frac{[Br_2]_{CCl_4}}{[Br_2]_{H_2O}} = 82,9; \quad \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{H_2O}} = 27.$$

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  $I_2$ .

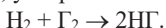
Газоподібний фтор розчинний у рідкому  $HF$ , рідкий фтор необмежено розчинний у рідкому кисні.

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 сотень 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 легень, руйнування зубів, нігтів, ламкість кровоносних судин, підвищує крихкість кісток. 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.

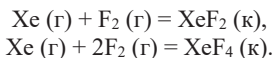
Хімічні властивості галогенів. Галогени – найактивніші неметали, вони мають високу хімічну активність, яка у підгрупі зверху вниз зменшується. Характерна хімічна властивість галогенів - різко виражена здатність приєднувати електрони, тобто галогени - дуже енергійні окисники.

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 у темряві ( $\Delta G = -272,8$  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 ( $\Delta G = -94,79$  кДж/моль); реакція з бромом перебігає лише при достатньому нагріванні ( $\Delta G = -53,2$  кДж/моль), а з йодом йде лише при нагріванні і не доходить до кінця - у системі встановлюється рівновага ( $\Delta G = +1,78$  кДж/моль).

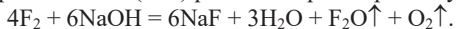
Галогени реагують із більшістю простих речовин з утворенням галогенідів (за винятком  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  та благородних газів). Фтор окиснює навіть важкі благородні гази криптон і ксенон, при цьому утворюються фториди  $\text{EF}_n$  ( $\text{E} = \text{Kr}, \text{Xe}$ ;  $n = 2, 4, 6$ ), наприклад:



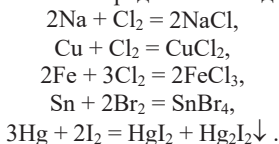
Хлор також окиснює ксенон за жорстких умов і утворює  $\text{XeCl}_2$  та  $\text{XeCl}_4$ .

При реакціях галогенів між собою утворюються  $\text{XF}_n$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ,  $n = 1, 3, 5$ ;  $n = 7$  для  $\text{X} = \text{I}$ );  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$  та  $\text{I}_2\text{Cl}_6$ .

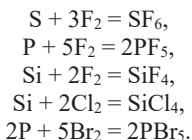
При дії тихого електричного розряду на суміш фтору з киснем утворюється нестійка сполука - діоксидфторид  $\text{F}_2\text{O}_2$ , що існує лише при температурі нижче  $80^\circ\text{C}$  і є сильним окисником. Відомий також оксиген фторид  $\text{F}_2\text{O}$ , що утворюється пропусканням фтору крізь слабкий (2 %) розчин натрій гідроксиду:



Переважає більшість металів безпосередньо взаємодіє з галогенами:

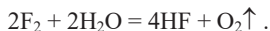


Багато неметалів займаються в атмосфері фтору, а також безпосередньо взаємодіють з іншими галогенами:



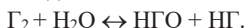
Оскільки зовнішні електронні оболонки атомів Хлору, Броду та Йоду мають вільні d-орбітали, то для них можливий перехід атомів у збуджені стани, що відповідають позитивним ступеням окиснення, що відрізняє їх від Флуору. Для Флуору в сполуках можливий єдиний ступінь окиснення -1, а для решти галогенів він лише найстійкіший, але можливі й позитивні ступені окиснення.

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



Окрім  $\text{O}_2$  утворюються озон  $\text{O}_3$ , кисень фторид  $\text{F}_2\text{O}$  та  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

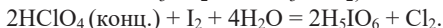
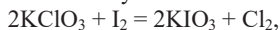
Хлор, бром та йод реагують з водою за схемою:



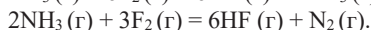
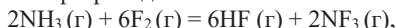
При переході від хлору до броду і потім йоду рівновага все більш зміщується вліво. Дана реакція є реакцією диспропорціонування. Зменшення схильності броду та йоду до подібних реакцій пояснюється ослабленням окиснювальної активності у ряді галогенів. У цьому ж напрямі зростає відновна активність іонів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



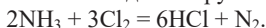
Навпаки, менш активний галоген здатний витіснити (відновлювати) активніший галоген (окисник) з його оксигенових сполук:



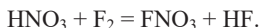
Реакції з фтором водневмісних речовин ( $\text{AlH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  та ін.) супроводжуються утворенням фтороводню  $\text{HF}$ :



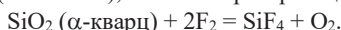
Реакція аналогічна останній можлива і для хлору:



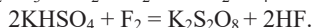
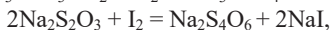
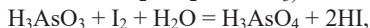
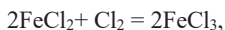
Фтор може замістити Гідроген в азотній кислоті:



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



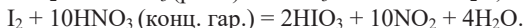
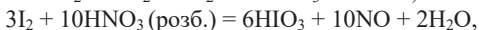
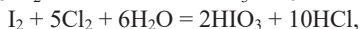
Окисні властивості галогенів виявляються і при взаємодії їх із складними речовинами, наприклад:



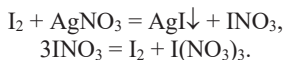
Хлор реагує також з оксидами деяких металів: Магнію, Алюмінію, Феруму, Вольфраму та ін. – з утворенням хлоридів ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) або оксохлоридів ( $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ):



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:  $\text{Cl}_2$  -  $\text{Br}_2$  -  $\text{I}_2$  -  $\text{At}_2$ .



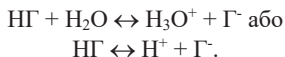
Бром та Йод можуть невеликою мірою виявляти властивості, характерні для металів. Наприклад, у середовищі безводного етанолу можна добути йод(III) нітрат, що розкладається нижче 0 °С:



#### Галогеноводні

|                                                                | HF                  | HCl                 | HBr               | HI                  |
|----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| $\Delta H_f^\circ,_{298}$ , кДж/моль                           | -270,7              | -92,3               | -36,3             | +26,6               |
| $\Delta G_f^\circ,_{298}$ , кДж/моль                           | -272,8              | -94,79              | -53,2             | +1,78               |
| Між'ядерна 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 °С                        | -                   | $3 \cdot 10^{-9}$   | $3 \cdot 10^{-5}$ | 0,19                |
| при 1000 °С                                                    | -                   | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,005             | 0,33                |
| Густина газу, г/л                                              | -                   | 1,639               | 3,645             | 5,789               |
| Густина рідини, г/см <sup>3</sup>                              | 0,99                | 1,19                | 1,78              | 2,85                |
| $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$                                | -83,36              | -114,2              | -86,9             | -50,8               |
| $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$                               | +19,52              | -85,08              | -66,8             | -35,4               |
| Розчинність, г/100 г Н <sub>2</sub> О                          | $\infty$ при 0 °С   | 82,3 при 0°С        | 221 при 0°С       | 224 при 0°С         |
| Ступінь дисоціації в 0,1 н. розчині, %                         | 9,6                 | 92,6                | 93,5              | 95,0                |
| $K_a$                                                          | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^7$      | $1 \cdot 10^9$    | $1,6 \cdot 10^{11}$ |

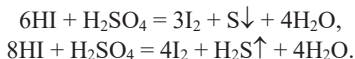
За звичайних умов галогеноводні - безбарвні гази з різким запахом. Галогеноводні добре розчиняються у воді, утворюючи кислоти НГ, дисоціюючи у водних розчинах:



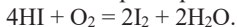
Сила кислот збільшується у ряді HF - HCl - HBr - HI. У ряді Cl<sup>-</sup> - Br<sup>-</sup> - I<sup>-</sup> зростає їхня відновна активність. Фторид-іон не має відновних властивостей. HI - вже сильний відновник. Так, із конц. сульфатною кислотою HF та HCl не вступають до взаємодії, HBr відновлює H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагріванні до SO<sub>2</sub>:



а HI - до  $\text{SO}_2$ , S і навіть  $\text{H}_2\text{S}$ :

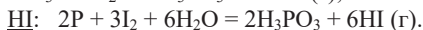
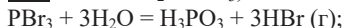
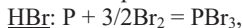


У водних розчинах йодид-йон може повільно окиснюватися киснем повітря вже при звичайній температурі (реакція сильно прискорюється під дією світла):

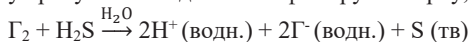


HBr взаємодіє з киснем набагато повільніше, а HCl у розчині ним зовсім не окиснюється.

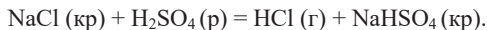
Оскільки HBr та HI відновлюють сульфатну кислоту, їх не добувають дією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на їхні солі. Бромоводень та йодоводень зазвичай добувають гідролітичним розкладанням бромідів та йодидів фосфору.



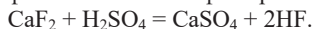
При необхідності добути водний розчин HBr або HI відповідний галоген та сірководень змішують у присутності води і потім фільтрують сірку, що випала в осад:



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



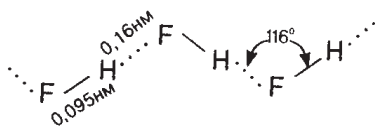
Фтороводень та фторидна (плавикова) кислота. У промисловості фтороводень зазвичай добувають дією сульфатної кислоти на флюорит:



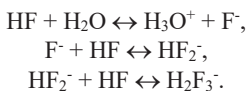
У лабораторних умовах безводний HF добувають нагріванням висушеного  $\text{KHF}_2$ :



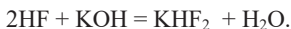
Фтороводень - ковалентна полярна сполука ( $\delta_{\text{H}} = 0,4+$ ,  $\delta_{\text{F}} = 0,4-$ ), що характеризується високим значенням дипольного моменту, який перевершує дипольні моменти води, сірчастого газу і аміаку. Молекула HF має велику схильність до асоціації в зигзагоподібні ланцюги за рахунок водневих зв'язків:



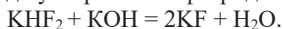
Як у рідкому, так само і у газоподібному стані фтороводень асоційований у  $(\text{HF})_n$ , де  $n$  змінюється від 1 до 4 в парах, а у рідкому фтороводні  $n > 4$ . Водний розчин фтороводню носить назву плавикової (фторидної, флуоридної, фтороводневої) кислоти. Плавикова кислота – кислота середньої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



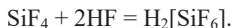
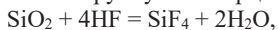
При нейтралізації розчинів плавикової кислоти утворюються не фториди, а гідрофториди:



При дії лугу на гідрофториди утворюються фториди:

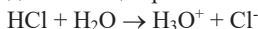


Фтороводень та плавикова кислота руйнують кварц та скло:

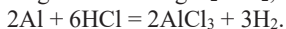
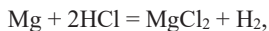


Тому плавикову кислоту не можна зберігати у скляному посуді.

Хлороводень та соляна (хлоридна, хлороводнева) кислота. Хлороводень може бути добутий синтезом з елементів або дією нелеткої сильної кислоти на хлорид металу. При розчиненні  $\text{HCl}$  у воді має місце протолітична реакція:

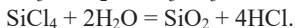
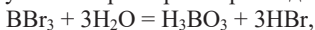


і утворюється сильна соляна кислота. Концентрована кислота містить 37 %  $\text{HCl}$ , має густину  $1,19 \text{ г/см}^3$ . Соляна кислота є безбарвною рідиною, димною на повітрі. Має всі характерні властивості кислот. Окисних властивостей не має, реагує з неблагородними металами з утворенням хлоридів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



Галогеніди. Галогенід-йони 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 оксигенової кислоти іншого елемента. Отже, 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 водяною парою повітря. Малорозчинні у воді ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NI}_3$  і тому подібні) і малодисоційовані ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{AuCl}_3$  і тому подібні) галогеніди практично не гідролізуються.

#### Оксигенові сполуки галогенів

Деякі константи і характеристики оксигенових сполук галогенів представлені у табл. 1.2.

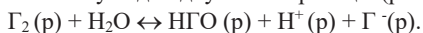
Таблиця 1.2. Кисневі сполуки галогенів

| ст.ок. | Cl                                                                                                                                                     |                                                                    |                                 |  | Br                                            |                                            | I                             |                                                                                                                                                                                |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|        | оксид                                                                                                                                                  | кислота                                                            | сіль                            |  | оксид                                         | кислота                                    | оксид                         | кислота                                                                                                                                                                        |
| +1     | Cl <sub>2</sub> O<br>жовто-коричневий газ,<br>t <sub>пл</sub> = -116 °C,<br>t <sub>кип</sub> = +2,2 °C,<br>ΔH <sub>тлдр</sub> = -21 кДж/моль           | HClO<br>pK <sub>a</sub> = 7,25<br>гіпохлоритна<br>(хлорнуватиста)  | M'ClO<br>гіпохлорит             |  | Br <sub>2</sub> O<br>t <sub>пл</sub> = -18 °C | HBrO<br>pK <sub>a</sub> = 8,7              | I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | HIО<br>pK <sub>a</sub> = 11                                                                                                                                                    |
| +3     | -                                                                                                                                                      | HCIO <sub>2</sub><br>pK <sub>a</sub> = 2,0<br>хлоритна (хлориста)  | M'ClO <sub>2</sub><br>хлорит    |  | -                                             | HBrO <sub>2</sub>                          | -                             | -                                                                                                                                                                              |
| +4     | ClO <sub>2</sub><br>зеленувато-жовтий газ,<br>t <sub>пл</sub> = -59 °C,<br>t <sub>кип</sub> = +11 °C                                                   | -                                                                  | -                               |  | BrO <sub>2</sub>                              | -                                          | IO <sub>2</sub>               | -                                                                                                                                                                              |
| +5     | -                                                                                                                                                      | HCIO <sub>3</sub><br>pK <sub>a</sub> = 0<br>хлоратна (хлорнувата)  | M'ClO <sub>3</sub><br>хлорат    |  |                                               | HBrO <sub>3</sub><br>pK <sub>a</sub> = 0,7 | I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | HIО <sub>3</sub><br>pK <sub>a</sub> = 0,8                                                                                                                                      |
| +6     | Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>темно-червона рідина,<br>t <sub>пл</sub> = +3,5 °C                                                                   | -                                                                  | -                               |  | BrO <sub>3</sub>                              | -                                          | -                             | -                                                                                                                                                                              |
| +7     | Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub><br>безбарвна рідина,<br>t <sub>пл</sub> = -91,5 °C,<br>t <sub>кип</sub> = +82 °C,<br>ΔH <sub>тлдр</sub> = -243 кДж/моль | HCIO <sub>4</sub><br>pK <sub>a</sub> ~ -10<br>перхлоратна (хлорна) | M'ClO <sub>4</sub><br>перхлорат |  |                                               | HBrO <sub>4</sub>                          |                               | H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub><br>pK <sub>a1</sub> =3,2<br>pK <sub>a2</sub> =6,7<br>pK <sub>a3</sub> =15<br>H <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O <sub>9</sub> ,<br>HIО <sub>4</sub> |

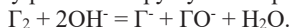
Як відзначалося раніше, для Флуору у сполуках можливий єдиний ступінь окиснення - 1, а для інших галогенів можливі і позитивні ступені окиснення. Внаслідок більшої електронегативності Флуору його сполуки з Оксигеном є фторидами, а не оксидами. Хлор, Бром та Йод виявляють позитивні ступені окиснення у сполуках з більш електронегативними Флуором та Оксигеном. Сполуки цих галогенів з Оксигеном є оксидами, оскільки Оксиген більш електронегативний, ніж Хлор, Бром та Йод, хоча у порівнянні з Хлором і не в дуже значній мірі. Бінарні сполуки Оксигену з галогенами дуже нестійкі. Галогени безпосередньо з киснем не взаємодіють. Це обумовлено невеликою енергією зв'язку Г-О і негативними значеннями їхніх стандартних  $S^\circ_f$  та  $\Delta G^\circ_f > 0$ . Тому вони можуть бути добуті лише непряним шляхом.

Стійкість оксигенових сполук загалом зростає від Хлору до Йоду. Оксиди йоду дещо стійкіші, оскільки Йод менш неметалевий елемент. Найменш стабільні оксиди бромоводню, у цьому яскраво проявляється вторинна періодичність. Причиною цього можна вважати погане перекривання 4d-орбіталей атома Бромоводню і 2p-орбіталей Оксигену, через що не відбувається стабілізації зв'язків за рахунок додаткового  $\pi$ -зв'язування. У третьому періоді для Хлору недостатнє  $\pi$ -зв'язування компенсується наявністю досить міцних  $\sigma$ -зв'язків.

Розчини  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  та  $\text{I}_2$  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, у кожному випадку галогеноводнева є дуже сильною, а оксигенова - дуже слабкою. Гідроліз галогенів зменшується у ряді  $\text{Cl}_2 - \text{Br}_2 - \text{I}_2$ . При додаванні лугу рівновага зрушується праворуч:



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



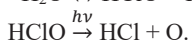
При кімнатній та нижчих температурах  $\text{ClO}^-$  диспропорціонує повільно, а у гарячому розчині швидкість диспропорціонування досить велика. Тому на холоді при реакції хлору з лугом утворюється достатньо чистий розчин  $\text{Cl}^-$  та  $\text{ClO}^-$ , а при температурі 75 °C можна добути хороший вихід  $\text{ClO}_3^-$ .

Диспропорціонування  $\text{BrO}^-$  перебігає досить швидко навіть при кімнатній температурі, тому розчини  $\text{BrO}^-$  існують лише при 0 °C. При температурах 50-80 °C досягається кількісний вихід  $\text{BrO}_3^-$ :

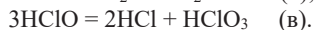
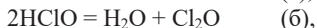


Швидкість диспропорціонування  $\text{IO}^-$  велика при будь-якій температурі, тому він не існує у лужних розчинах, а утворюється  $\text{IO}_3^-$  з кількісним виходом аналогічно утворенню  $\text{BrO}_3^-$ .

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



Гіпохлоритна (хлорнуватиста) кислота  $\text{HClO}$  у вільному вигляді нестійка, дуже швидко розкладається, порівняно стійка лише у розбавлених водних розчинах. Неможливість виділення чистої гіпохлоритної кислоти пов'язана з тим, що при концентрації її водного розчину перебігають три паралельні реакції:



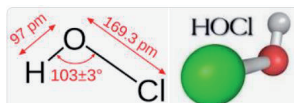
Змінюючи умови, можна добитися переважного перебігу реакції практично повністю за яким-небудь одним напрямом:

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

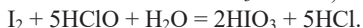
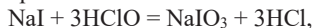
б) у присутності водовіднімаючих засобів,

в) при нагріванні.

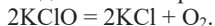
Будова молекули  $\text{HClO}$ :



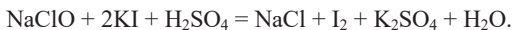
Розчини  $\text{HClO}$  та її солей мають жовто-зелене забарвлення, схоже на колір газоподібного хлору, і різкий запах. Гіпохлоритна кислота слабша, ніж карбонатна (вугільна). Гіпохлоритна кислота - сильніший окисник як порівняно з її солями, так само і порівняно із вільним хлором.



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



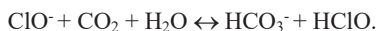
Гіпохлорити - сильні окисники:



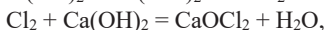
При пропусканні хлору крізь розчин  $\text{KOH}$  або  $\text{NaOH}$  добувають жавелеву воду:



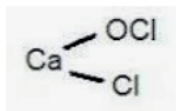
Вибільююча дія жавелевої води пов'язана з поглинанням нею з повітря вуглекислого газу, який переводить гіпохлорит-іони у молекули гіпохлоритної кислоти:



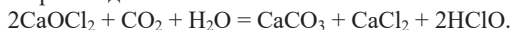
Хлорне вапно є сумішшю кальцій гіпохлориту  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  з  $\text{CaCl}_2$  та  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



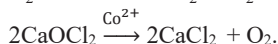
де  $\text{CaOCl}_2$  – змішана сіль хлоридгіпохлорит кальцію.



Хлорне вапно є білим порошком із різким запахом. У вологому повітрі під дією  $\text{CO}_2$   $\text{CaOCl}_2$  поступово розкладається:



Хлорне вапно – сильний окисник:



Солетворним оксидом, тобто ангідридом гіпохлоритної кислоти є хлор(І) оксид  $\text{Cl}_2\text{O}$ . Гіпохлоритний ангідрид утворюється за реакцією:



Хлор(І) оксид - жовто-коричневий газ із різким запахом, що нагадує запах хлору. Розчинний у чотирьохлористому вуглеці, є вибуховою речовиною, отруйний. При розчиненні у воді утворюється гіпохлоритна кислота:

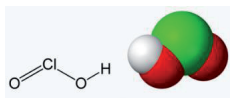


Оксид  $\text{Cl}_2\text{O}$  - дуже сильний окисник. При кімнатній температурі повільно розкладається на  $\text{ClO}_2$  та  $\text{Cl}_2$ . При невеликому нагріванні, при зіткненні з органічними речовинами та при переливанні у рідкому стані з вибухом розпадається на  $\text{Cl}_2$  та  $\text{O}_2$ .

Хлоритна (хлориста) кислота  $\text{HClO}_2$  у вільному вигляді нестійка, навіть у розбавленому водному розчині вона швидко розкладається:

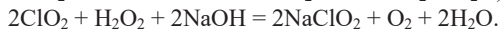
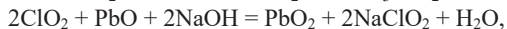


Молекула  $\text{HClO}_2$  має таку будову ( $\angle\text{OClO} = 110,5^\circ$ ,  $d_{\text{Cl-OH}} = 156$  пм):



У водному розчині  $\text{HClO}_2$  - кислота середньої сили. За окисною силою вона порівнянна з гіпохлоритною кислотою, а її солі децю поступаються гіпохлоритам.

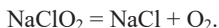
Солі  $\text{HClO}_2$  - хлорити - значно стабільніші, ніж сама кислота. Вони утворюються за реакціями:



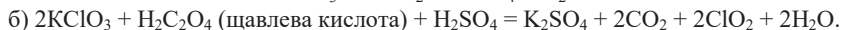
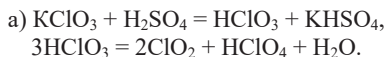
Хлорити лужних металів - білі кристалічні речовини. При нагріванні хлорити диспропорціонують:



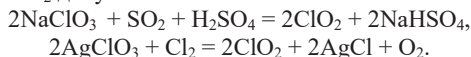
і розкладаються з виділенням кисню:



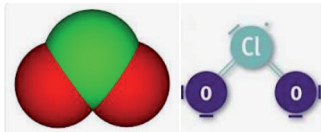
Ангідрид хлоритної кислоти невідомий. Її розкладання призводить до утворення хлор(IV) оксиду  $\text{ClO}_2$ . Його можна добути за реакціями:



У промисловості  $\text{ClO}_2$  добувають:

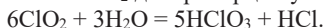


Молекула  $\text{ClO}_2$  має кутову структуру з атомом Хлору у стані  $\text{sp}^2$ -гібридації,  $\angle\text{OClO} = 118^\circ$ ,  $d_{\text{Cl-O}} = 149$  пм. Тому вона полярна ( $\mu = 0,59 \cdot 10^{-29}$  Клм):

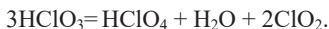


Хлор(IV) оксид - зеленувато-жовтий газ із характерним різким запахом. При охолодженні перетворюється на зеленувато-жовту рідину. Отруйний. При нагріванні, ударі або зіткненні з горючими речовинами легко розкладається з вибухом на  $\text{Cl}_2$  та  $\text{O}_2$ , на світлі розкладається поступово.

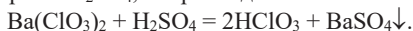
При взаємодії з водою на світлі  $\text{ClO}_2$  диспропорціонує:



Хлоратна (хлорнувата) кислота  $\text{HClO}_3$  у вільному вигляді нестабільна, диспропорціонує:

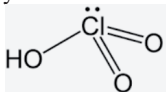


Але відомі її розчини (максимальна концентрація 40 %). Кислоту  $\text{HClO}_3$  добувають дією на її солі розб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , наприклад:

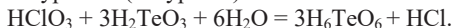


Нерозчинний барій сульфат видаляють фільтруванням.

Молекула  $\text{HClO}_3$  має таку будову:



У водних розчинах  $\text{HClO}_3$  - сильна кислота, дисоційована приблизно так само, як  $\text{HCl}$  та  $\text{HNO}_3$ . Окисна активність  $\text{HClO}_3$  та її солей дещо нижча, ніж у  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$  та їхніх похідних. Розчин хлоратної кислоти може окиснити фосфор до ортофосфатної (ортофосфорної) кислоти, сірку до сульфатної кислоти, телуритну (телуристу) кислоту до телуратної (телурової):



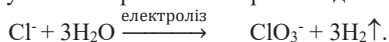
Солі  $\text{HClO}_3$  – хлорати – добувають за реакцією диспропорціонування:



Можна добути хлорати нагріванням розчинів гіпохлоритів приблизно до  $70^\circ\text{C}$ :

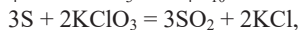
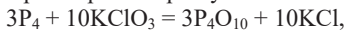


Зручним методом добування хлоратів є електроліз водних розчинів хлоридів:



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

У протилежність вільній  $\text{HClO}_3$ , для хлоратів окисні властивості у розчинах виражені слабо. Сухі ж солі при нагріванні реагують як сильні окисники, наприклад:



Суміші  $\text{KClO}_3$  з фосфором, сіркою, вугіллям вибухають при ударі.

При нагріванні хлорати диспропорціонують:



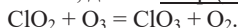
а у присутності каталізатора розпадаються з виділенням кисню:



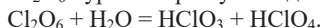
Найбільше практичне значення з хлоратів має калій хлорат  $\text{KClO}_3$  (бертолетова сіль).

Ангідрид для  $\text{HClO}_3$  невідомий.

Хлор (IV) оксид взаємодіє з озоном, даючи хлор (VI) оксид:

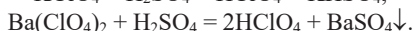
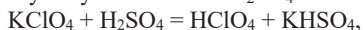


У рідкому стані хлор(VI) оксид майже на 100 % димеризований. Хлор(VI) оксид малостійкий, вибухає. Рідкий  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  бурхливо реагує з водою:

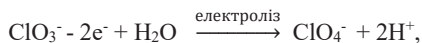


Отже, він є змішаним солетворним оксидом двох кислот:  $\text{HClO}_3$  та  $\text{HClO}_4$ .

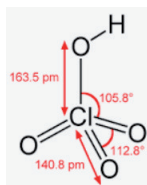
Перхлоратна (хлорна) кислота  $\text{HClO}_4$  відома у вільному вигляді. Її добувають відгоном при зниженому тиску із суміші її солі з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



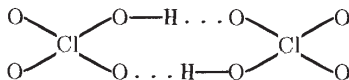
Кислоту та її солі добувають також анодним окисненням хлоратів або хлоридів (анод – платина):



Будова молекули перхлоратної кислоти така:



У рідкому  $\text{HClO}_4$  молекули димеризовані за рахунок водневого зв'язку:



Перхлоратна 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.  $\text{HClO}_4$  - найсильніша зі всіх відомих кислот.



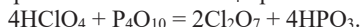
Окисні властивості  $\text{HClO}_4$  та її солей виражені меншою мірою, ніж у  $\text{HClO}_3$  та хлоратів, не кажучи вже про хлоритну та гіпохлоритну кислоти та їхні похідні. У розбавлених розчинах  $\text{HClO}_4$  практично не виявляє окисних властивостей, нею не окиснюються навіть такі відновники як  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{SO}_2$ . При нагріванні вона розкладається за рівнянням:



Солі  $\text{HClO}_4$  - перхлорати - найстійкіші сполуки хлору.

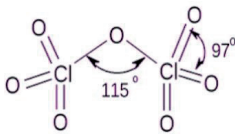
Перхлорати - безбарвні кристалічні речовини. Як правило, вони добре розчинні у воді (мало розчинні  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ ) та органічних розчинниках. У розчині перхлорати окисних властивостей не виявляють, але у сухому стані при підвищеній температурі це одні з найсильніших окисників. При нагріванні вище 300-600 °C перхлорати розкладаються з виділенням кисню.

Ангідридом перхлоратної кислоти є хлор (VII) оксид  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . Його добувають шляхом зневоднення перхлоратної кислоти  $\text{HClO}_4$  при слабкому нагріванні:



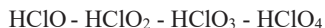
Взаємодія  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  з водою знов дає  $\text{HClO}_4$ .

Молекула має таку будову:



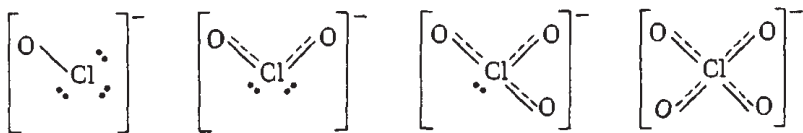
На прикладі оксигенових кислот Хлору підтверджується закономірність, що із зростанням ступеня окиснення того ж самого елемента (Хлору) і зменшенням при цьому радіусу його іона  $\text{E}^{n+}$  посилюються кислотні властивості утворюваного цим елементом гідроксиду, підвищується його стійкість і послаблюється окисна здатність.

підвищення стійкості, посилення кислотних властивостей



← посилення окисних властивостей

Це зумовлено особливостями хімічної будови відповідних оксо-аніонів:



ClO<sup>-</sup>  
d<sub>Cl-O</sub>=171 пм  
E<sub>зв</sub>, 209  
кДж/моль

ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>  
d<sub>Cl-O</sub>=156 пм  
244,5

ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
d<sub>Cl-O</sub>=145 пм  
243,7

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
d<sub>Cl-O</sub>=142 пм  
363,5

Центральний атом Хлору перебуває у стані sp<sup>3</sup>- гібридизації. Зі зменшенням числа неподілених електронних пар викривленість тетраедру зменшується і ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, у якого відсутні неподілені електронні пари центрального атома Хлору, у перхлоратах вже є правильним тетраедром. У ряді ClO<sup>-</sup> - ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> - ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> - ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> зростає роль π-зв'язування, внаслідок чого зростає порядок зв'язку від 1 до 1,5, що відповідає зменшенню довжини зв'язку d<sub>Cl-O</sub> і збільшенню міцності зв'язку Оксигену з Хлором. І структурні, і енергетичні чинники призводять до стабілізації оксоаніонів у вказаному ряді, а внаслідок підвищення стійкості зменшується окисна активність. Якщо гіпохлорити виявляють окисні властивості у будь-якому середовищі, а хлорати – лише у сильноокислому, то перхлорати у розчинах практично не є окисниками.

Збільшення сили кислот у ряді HClO - HClO<sub>2</sub> - HClO<sub>3</sub> - HClO<sub>4</sub> зумовлене тим, що у міру збільшення числа атомів Оксигену і зростання ступеня окиснення Хлору посилюється тяжіння іона Cl<sup>n+</sup> до іону O<sup>2-</sup>, при цьому міцність зв'язку O-H слабшає, що полегшує дисоціацію його за кислотним типом.

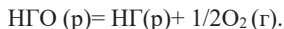
#### Оксигенові кислоти та оксиди бром та йоду

Гіпобромітна (бромнуватиста) HBrO та гіпойодитна (йоднуватиста) HIO кислоти утворюються при взаємодії відповідних галогенів з водою. Вони є слабкими кислотами, у ряді HClO - HBrO - 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, окисна активність також знижується у ряді HClO - HBrO - HIO.

Гіпобромітна та гіпойодитна кислоти можуть існувати лише у сильно розбавлених розчинах. Так само як і HClO, при нагріванні та на світлі вони розкладаються:



Відносна стійкість зростає у ряді HClO - HBrO - HIO. Крім окисного розпаду, для HBrO та HIO характерне диспропорціонування без нагрівання:



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



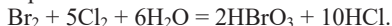
або подібно  $\text{KClO}$  розпадаються, виділяючи кисень.

Для  $\text{HBrO}$  ангідридом є  $\text{Br}_2\text{O}$  - червоно-коричнева рідина, розкладається на прості речовини при  $40^\circ\text{C}$ .

Оксиди бром(III) та йоду(III) невідомі, а відповідні аніони  $\text{BrO}_2^-$  та  $\text{IO}_2^-$  нестійкі та легко диспропорціонують.

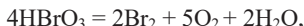
Броматна (бромнувата) кислота  $\text{HBrO}_3$  існує лише у розчині, а йодатна (йоднувата) кислота  $\text{HIO}_3$  виділена у вільному стані.

Розчин  $\text{HBrO}_3$  добувають дією на її солі розб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Можна також провести окиснення бромної води хлором:



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

Тверда  $\text{HIO}_3$  - 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 окисна активність зменшуються, а стійкість, навпаки, підвищується. Так,  $\text{HBrO}_3$  розкладається:



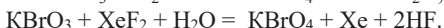
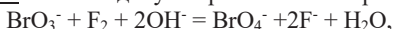
а  $\text{HIO}_3$  стійка до  $200^\circ\text{C}$ , при  $200^\circ\text{C}$  вона розкладається з утворенням  $\text{I}_2\text{O}_5$  та  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{I}_2\text{O}_5$  - йодатний ангідрид, безбарвні кристали, виявляє окисні властивості, а при нагріванні вище  $300^\circ\text{C}$  розпадається на йод та кисень. Ангідрид броматної кислоти невідомий.

Солі броматної та йодатної кислот - відповідно бромати та йодати - у нейтральних та лужних середовищах не виявляють окисних властивостей, але при сплавленні є сильними окисниками.

Перброматна (бромна) кислота  $\text{HBrO}_4$  нестійка, вона стабільна лише у водних розчинах, концентрація яких менша 55 %, при вищих концентраціях розкладається.  $\text{HBrO}_4$  - сильна одноосновна кислота, за силою близька до  $\text{HClO}_4$ , але значно менш стійка, а тому є сильнішим окисником, ніж перхлоратна кислота.

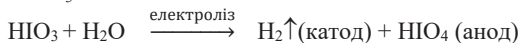
Солі  $\text{HBrO}_4$  - пербромати – можна добути при окисненні броматів:



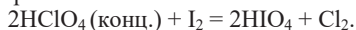
Пербромати за властивостями схожі на перхлорати. Пербромати - надзвичайно сильні окисники (сильніші, ніж  $\text{KMnO}_4$ ).

Аналогічний  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  оксид для Бром невідомий.

Перйодатні кислоти. Перйодатна (йодна) кислота  $\text{HIO}_4$  може бути добута анодним окисненням  $\text{HIO}_3$  за схемою:



або окисненням йоду перхлоратною кислотою:



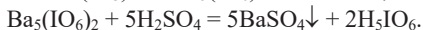
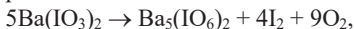
$\text{HIO}_4$  - безбарвна кристалічна речовина, на повітрі легко розпливається, поглинаючи вологу. За силою значно поступається перхлоратній кислоті, а за окисною активністю трохи поступається перхлоратній кислоті. При нагріванні  $\text{HIO}_4$  розкладається за рівнянням:



Вище 275 °С розпадається і  $\text{I}_2\text{O}_5$  на  $\text{I}_2$  та  $\text{O}_2$ .

З водних розчинів періодатна кислота виділяється у вигляді кристалогідрату  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , що є кислотою  $\text{H}_5\text{IO}_6$ .

$\text{H}_5\text{IO}_6$  можна добути за реакціями:



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



$\text{H}_5\text{IO}_6$  – ортоперіодатна (ортойодна) кислота - безбарвна гігроскопічна кристалічна речовина,  $t_{\text{пл}} = 122^\circ\text{C}$ , 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- ( $\text{IO}_6^{5-}$ ), мезо- ( $\text{IO}_5^{3-}$ ), мета- ( $\text{IO}_4^-$ ) і диперіодати ( $\text{I}_2\text{O}_9^{4-}$ ), наприклад  $\text{Ag}_5\text{IO}_6$ .

$\text{H}_5\text{IO}_6$ - сильніший окисник, ніж  $\text{HClO}_4$ .

При взаємодії  $\text{HIO}_4$  з олеумом утворюється  $\text{I}_2\text{O}_7$  - оранжева тверда речовина, з водою утворює періодатну кислоту.

Отже, у рядках



кислоти Хлору найсильніші кислоти та найсильніші окисники.

## 2. Гідроген

Валентний рівень  $1s^1$ .

Енергія іонізації атома – 13,595 еВ, 1312 кДж/моль.

Спорідненість атома до електрону – 0,75 еВ, 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.

Між'ядерна 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,  $t_{крит} = -240$  °С.

Питома теплоємність (293 К)  $C_p = 16,56$  Дж/(м·град).

Теплопровідність (273 К) 0,1712 Дж/(м·град).

Вміст у земній корі ~1,0 мас. %.

Розчинність у воді при 20 °С (при 101325 Па) – 0,0182 мл/г.

Гідроген – 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 Гідрогену знаходиться безпосередньо у сфері дії атомного ядра, тому що відсутні внутрішні електронні оболонки і, отже, немає ефекту екранування. Тому енергія іонізації атома Гідрогену досить велика.

Через особливості будови електронної оболонки атома Гідрогену його положення у Періодичній системі неоднозначне. На користь приміщення Гідрогену 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. Гідроген і метали ІА групи виявляють ступінь окиснення +1, є типовими відновниками.
3. Для Гідрогену і металів, у тому числі і лужних, характерні реакції взаємного витиснення.

Подібність Гідрогену до галогенів полягає у такому:

1. Як у Гідрогену, так само і у галогенів для завершення зовнішнього електронного шару до електронної структури наступного благородного газу не вистачає одного електрона.
2. Так само як і атоми галогенів, атоми Гідрогену характеризуються високими значеннями енергії іонізації.
3. Гідроген, подібно галогенам, виявляє ступінь окиснення -1 і окисні властивості.
4. Гідроген 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. Гідроген у сполуках заміщується галогенами. Численні приклади таких реакцій є в органічній хімії.

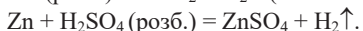
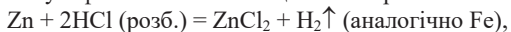
Оскільки Гідроген виявляє подібність і до лужних металів, і до галогенів, його можна умовно розмістити у ІА чи VIIA підгрупі. Разом з тим Гідроген – елемент особливий, у нього немає істинних елементів-аналогів унаслідок винятковості будови його атома. Тому відповідно до сучасних уявлень Гідроген не відноситься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

Поширеність Гідрогену. Вміст Гідрогену у земній корі становить 0,15 % (мас.) або 16 % (ат.). Основна маса Гідрогену перебуває у зв'язаному стані. Так, вода містить його близько 11 % (мас.), глина – близько 1,5 %. Найпоширенішою сполукою Гідрогену 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. Гідроген 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 Гідроген. 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.

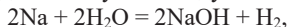
У космосі Гідроген - найпоширеніший елемент (зірки, міжзоряне середовище, газові туманності, атмосфери ряду планет, комети, великі планети - Юпітер, Сатурн), до складу космічної матерії входить 63 % H, 36 % He та 1 % інших елементів. В атмосфері Сонця його вміст становить 84 %. У надрах зірок на певній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

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

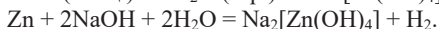
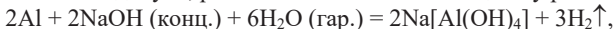
Способи добування водню. Лабораторні способи. У лабораторії водень добувають дією розбавленого розчину кислоти на активний метал, наприклад розчину хлоридної або сульфатної кислоти на цинк в апараті Кіппа:



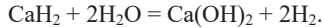
Водень утворюється також внаслідок взаємодії деяких металів з водою або з водяною парою. Натрій і споріднені йому метали дуже енергійно реагують з водою:



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



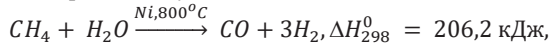
Використовуються також багато інших окисно-відновних реакцій за участю, як правило, води, наприклад:



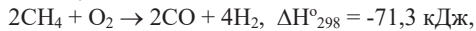
Можливо лабораторне добування водню електролізом водних розчинів NaOH або KOH.

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

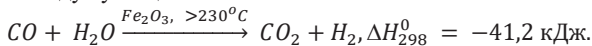
пароводяна конверсія метану



киснева конверсія метану

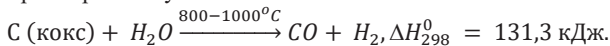


конверсія оксиду вуглецю



Каталізатором останнього процесу є  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з активуючими добавками ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  та ін.).  $\text{CO}_2$  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:

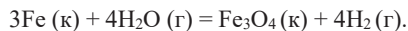


При газифікації твердого палива утворюється генераторний газ – суміш CO та  $\text{H}_2$ . Оскільки остання реакція ендотермічна, для підтримання вугілля в розпеченому стані чергують пропущення водяної пари з пропущенням повітря. При цьому відбувається неповне окиснення вугілля:

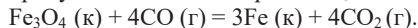


Внаслідок утворюється суміш CO та  $\text{H}_2$ , в якій вміст  $\text{H}_2$  не перевищує 45 %, - водяний газ, при глибокому охолодженні якого добувають водень.

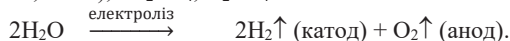
Колись більшу частину водню, застосовуваного у промисловості, виробляли залізо-паровим методом. При цьому водяна пара, що надходить з котла, проходить понад нагрітою приблизно до  $600^\circ\text{C}$  залізною насадкою. У цих умовах перебігає така реакція:



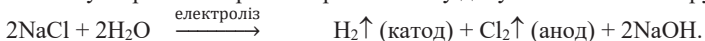
Залізо регенерують, пропускаючи понад нагрітим  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксид вуглецю:



Водень високого ступеня чистоти у промисловості добувають, пропускаючи електричний струм крізь водні розчини деяких речовин, наприклад гідроксидів лужних металів (NaOH, KOH),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



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 °С 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 °С) та кипіння (-252,6 °С); 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 °С. 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 дрібні пори. Він також має найбільшу теплопровідність зі всіх газів (у 7 разів більшу від теплопровідності повітря).

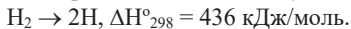
Суміш водню з киснем (тримучий газ) дуже небезпечна, при підпалюванні вона вибухає з великою силою.

Рідкий водень - прозора, безбарвна рідина. Він є найлегшою зі всіх рідин, його густина 0,0708 кг/л (при -253 °С). Критична точка характеризується температурою -239 °С 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/см<sup>3</sup>. Він має малоцілину гексагональну ґратку, його стисливість найбільша порівняно з іншими твердими тілами. Конденсований стан водню характеризується малими значеннями ентальпії 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 ґратка, у вузлах якої знаходяться протони, а електрони стають спільними для всього кристалу; такий кристал має проявляти металеву провідність.

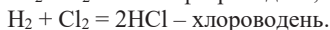
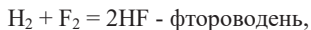
Хімічні властивості водню. Енергія дисоціації молекули  $H_2$  досить висока:



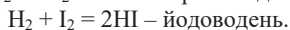
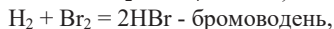
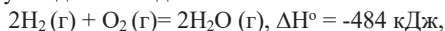
Це зумовлює високі енергії активації хімічних реакцій за участю молекулярного водню. За звичайних умов у газоподібному водні активних молекул небагато і молекулярний  $H_2$  хімічно малоактивний. Розпад молекул  $H_2$  на атоми відбувається у помітному ступені лише при температурі вище 2000 °С. Значення електронегативності Гідрогену є проміжним між відносною електронегативністю металів і неметалів і дорівнює 2,1. Тому для водню характерні і реакції із пониженням ступеня окиснення, в яких він функціонує як окисник, і процеси з підвищенням

ступеня окиснення, де він відіграє роль відновника. Порівняння величин енергії іонізації та спорідненості до електрона атома Гідрогену показує, що здатність бути окисником у водню виражена менш яскраво, ніж його відновні властивості.

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

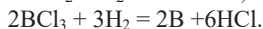
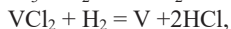
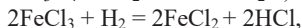
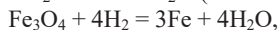
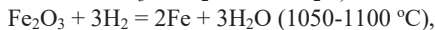
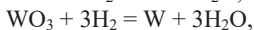
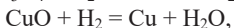
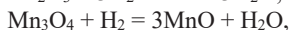
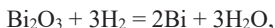


При нагріванні вступає до взаємодії з багатьма неметалами:

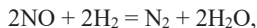


У реакціях з неметалами водень виявляє відновні властивості.

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

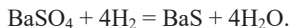


На цьому засновано застосування водню як відновника для добування ряду простих речовин з оксидів та галогенідів. Важливе значення має взаємодія водню з нітроген(II) оксидом:

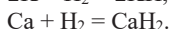
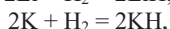
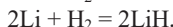
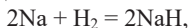


використовувана в очисних системах при виробництві нітратної кислоти.

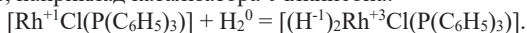
Чим вище температура, тим активніший водень. При  $1000^\circ\text{C}$  він відновлює сульфати до сульфідів:



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:

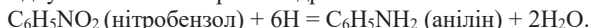


Дана реакція – приклад окисного приєднання. Вона є першою стадією гідрування органічних речовин.

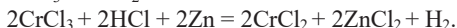
Атомарний Гідроген - Гідроген у момент виділення або утворення (*in statu nascendi*, лат.). Він утворюється при дії на  $H_2$  при зниженому тиску тліючого електричного розряду, при високих температурах в електричній дузі з великою густиною струму, при УФ опромінуванні, а також у момент виділення при дії металу на кислоту. Тривалість його існування мала ( $T_{1/2} \sim 0,3$  с). Оскільки у разі атомарного Гідрогену не потрібно витрати енергії на дисоціацію двоатомної молекули, то атоми Гідрогену набагато активніше вступають у хімічні реакції порівняно з його молекулами. Атомарний Гідроген є сильним відновлюючим агентом. Він здатний на холоді сполучатися з азотом (у  $NH_3$ ), сіркою (у  $H_2S$ ), фосфором (у  $PH_3$ ), арсеном (у  $AsH_3$ ), киснем (у  $H_2O_2$ ), багатьма металами. Наприклад:



Атомарний Гідроген 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 Гідрогеном:



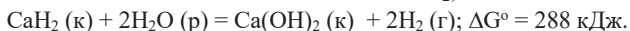
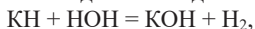
Пропускання молекулярного водню крізь кислий розчин перманганату не змінює складу розчину, а активний атомарний Гідроген знебарвлює перманганат (окиснюється) вже при кімнатній температурі. Гідроген у момент виділення відновлює, наприклад,  $CrCl_3$  в  $CrCl_2$ :



### Гідриди

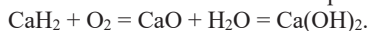
Гідриди – бінарні сполуки Гідрогену з усіма металами і з тими неметалами, що більш електропозитивні, ніж сам Гідроген. Сполуки Гідрогену з більш електронегативними неметалами не є гідридами. За природою хімічного зв'язку і будовою всі бінарні сполуки Гідрогену можна розділити на 3 основні класи:

1) Солеподібні (йонні) гідриди лужних і лужноземельних металів. Солеподібні гідриди у твердому стані утворюють йонні кристали і містять гідрид-йон  $H^-$ . 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 – складніші шаруваті структури. Йонні гідриди – білі кристалічні речовини з високими температурами плавлення, що характерно для солей. Такі гідриди нерозчинні в органічних розчинниках. Виняток становить літій гідрид (властивості літій фториду також відрізняють його від інших галогенідів). Розплави солеподібних гідридів характеризуються високою електричною провідністю, при електролізі розплавлених гідридів водень виділяється на аноді. У хімічному відношенні йонні гідриди поведуться як основні сполуки. Вони швидко взаємодіють з водою та утворюють луг:



Формально можна розглядати гідрид як сіль слабкої кислоти  $\text{H}^+ - \text{H}^-$ , тоді реакція з водою буде цілком аналогічною звичайним реакціям гідролізу. Основні властивості атома Гідрогену 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  $-2,25 \text{ В}$ , звідси випливає, що  $\text{H}^-$  повинен 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 окиснюються киснем повітря:



При нагріванні всі солеподібні гідриди (крім  $\text{LiH}$ ) розкладаються до плавлення з утворенням металу і водню, причому водень, що виділяється, здатний частково розчинятися у розплавленому металі. Літій гідрид плавиться без розкладання.

Деякі солеподібні гідриди самовільно займаються на повітрі.

Йонні гідриди широко застосовуються для проведення різних синтезів, для добування водню, у хімічному аналізі. Літій гідрид використовують як компонент ракетного палива, кальцій гідрид – як осушувач для видалення слідів вологи.

2) Ковалентні (леткі) сполуки р-елементів з Гідрогеном. Ковалентні сполуки з Гідрогеном містять хімічні зв'язки неметал – Гідроген або метал – Гідроген з високим ступенем ковалентності, де атом Гідрогену утворює з атомами інших елементів спільну електронну пару.

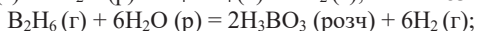
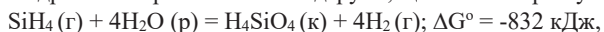
Для р-елементів у межах кожної підгрупи міцність сполук з Гідрогеном зазвичай зменшується зверху вниз; у межах кожного періоду їхня міцність і кислотність зростають зліва направо. Це відповідає закономірностям зміни радіусів атомів (йонів) і електронегативності у межах груп та періодів.

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

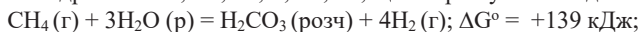


Електролітична іонізація за яким-небудь зв'язком у водних розчинах відбувається тим легше, чим менш міцний чи більш полярний цей зв'язок. Відносно води сполуки р-елементів з Гідрогеном можна розділити на такі типи:

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



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



в) сполука з Гідрогеном азоту – аміак  $\text{NH}_3$  – взаємодіє з водою за основним типом:



г) сполуки з Гідрогеном 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) сполуки з Гідрогеном галогенів, у водному розчині вони є сильними кислотами (крім HF):



Сила кислот також зростає у 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 важчий 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 усіх атомів Гідрогену складають т. зв. електронний газ. Зазвичай такі гідриди є нестехіометричними сполуками ( $TiH_{1.607-2.00}$ ,  $UH_{3-x}$ ). Усі металоподібні гідриди є фазами упровадження, та їхній склад визначається загальними закономірностями утворення фаз упровадження. Усі вони є односторонніми фазами змінного складу  $EH_{1-x}$ ,  $EH_{2-x}$ ,  $EH_{3-x}$  і являють собою бертоліди у вузькому значенні. Однаковості властивостей металоподібних гідридів не спостерігається. Вони мають властивості, типові для металів.

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

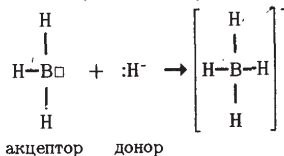
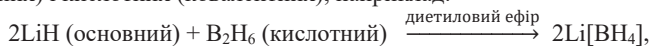
Комплексні гідриди являють собою комплексні сполуки, в яких лігандом є іон  $H^-$ . Наприклад:

$Na[AlH_4]$  – натрій тетрагідридоалюмінат(III),

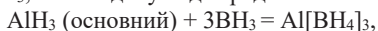
$Li[BH_4]$  – літій тетрагідридоборат(III),

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

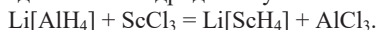
Комплексні гідриди можуть бути добуті взаємодією простих гідридів – основних (солеподібних) і кислотних (ковалентних), наприклад:



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



Комплексні гідриди активних металів добувають 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

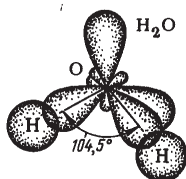


Комплексні гідриди знаходять широке застосування в органічних синтезах як м'які відновники.

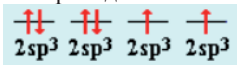
### Вода

|                                                          |                      |                       |
|----------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Властивість води                                         | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{D}_2\text{O}$  |
| Енергія зв'язку $\text{H}(\text{D})-\text{O}$ , кДж/моль | 468                  | 210                   |
| Молекулярна маса                                         | 18                   | 20                    |
| Максимальна густина, г/см <sup>3</sup>                   | 1 (при 4 °C)         | 1,1056 (при 11,2 °C)  |
| $t_{\text{пл}}$ , °C                                     | 0                    | 3,79                  |
| $t_{\text{кип}}$ , °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 $\text{NaCl}$ , г/кг (при 25 °C)             | 359                  | 305                   |
| Йонний добуток                                           | $10^{-14}$           | $1,09 \cdot 10^{-15}$ |
| Діелектрична проникність                                 | 81                   |                       |

Будова молекули води. Відповідно до теорії ВЗ, атом Оксигену у молекулі води перебуває у  $\text{sp}^3$ -гібридному стані.

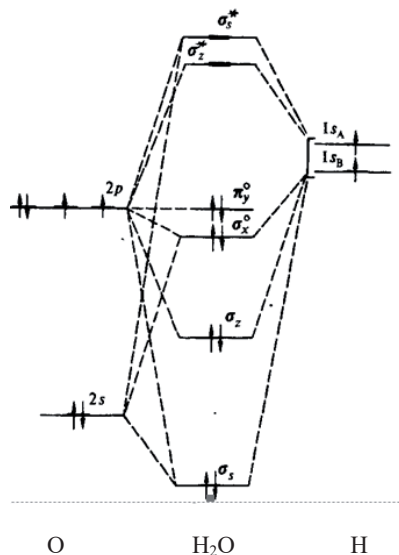


На чотири  $\text{sp}^3$ -гібридні орбіталі припадає шість електронів:



Дві  $\text{sp}^3$ -гібридні орбіталі атома Оксигену беруть участь в утворенні двох зв'язків  $\text{O}-\text{H}$ . На двох інших  $\text{sp}^3$ -гібридних орбіталях розташовані дві незв'язуючі електронні пари, що спричинює зменшення валентного кута порівняно з тетраедричним. Валентний кут води  $\angle \text{HOH}$  становить  $104,5^\circ$ . Довжина зв'язку  $d_{\text{O-H}}$  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.

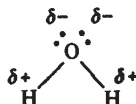


$$(\sigma_s^{3B})^2(\sigma_z^{3B})^2(\sigma_x)^2(\sigma_s^{3B})^2(\pi_y)^2(\sigma_z^{\text{розп}})^0(\sigma_s^{\text{розп}})^0$$

Таке пояснення підтверджується наявністю в молекули  $\text{H}_2\text{O}$  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 Гідрогену 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 та 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, в якій усі молекули з'єднані водневими зв'язками, стійка лише при дуже низьких температурах ( $-183^\circ\text{C}$ ). При вищих температурах частина водневих зв'язків унаслідок теплового руху руйнується.

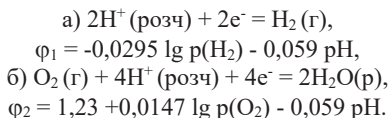
Встановлюється рівновага між молекулами води, асоційованими за рахунок водневих зв'язків, і неасоційованими молекулами. Однак і в рідкій воді водневі зв'язки зберігаються.

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 чистій воді аномальні. 1) Вода має максимальну густину при температурі  $+4^{\circ}\text{C}$ . Вище і нижче цієї температури густина води зменшується. При твердненні відбувається подальше різке зменшення густини, тому об'єм льоду на 10 % більший однакового за масою об'єму води при тій самій температурі. Збільшення густини, тобто зменшення об'єму при підвищенні температури від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $4^{\circ}\text{C}$  зумовлено 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 щільніше упаковані, ніж зв'язані водневими зв'язками. 2) У воді аномально високі температури, ентальпії та ентропії плавлення та кипіння. Це зв'язано з тим, що поблизу температури плавлення руйнується приблизно 15 % загальної кількості водневих зв'язків, при  $40^{\circ}\text{C}$  – приблизно половина, а при переході води у газоподібний стан руйнуються усі водневі зв'язки. 3) Високий поверхневий натяг води та 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 у 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  $293 \text{ K}$ ). Це спричинене тим, що при нагріванні води частина теплоти витрачається на розрив водневих зв'язків (енергія розриву водневого зв'язку  $21 \text{ кДж}/\text{моль}$ ). Зміна теплоємності з температурою також аномальна. 5) Вода має високу теплопровідність ( $0,598 \text{ Дж}/(\text{м}^{\circ}\text{K})$  при  $273 \text{ K}$ ). 6) Чиста вода майже не проводить електричний струм. 7) Незвичайно висока діелектрична проникність води також спричинена наявністю водневих зв'язків.

Оксид ізотопу водню  $\text{D}_2\text{O}$  називається важкою водою. У звичайній природній воді присутня  $\sim 0,02 \%$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3) проявом донорних властивостей з боку атома Оксигену щодо часток - акцепторів електронних пар; 4) електролітичною дисоціацією за звичайних умов з утворенням іонів  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) і  $\text{OH}^-$ .

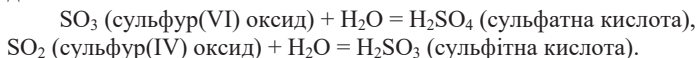
Вода може бути відновлена (з утворенням  $\text{H}_2$ ) і окиснена (з утворенням  $\text{O}_2$ ).



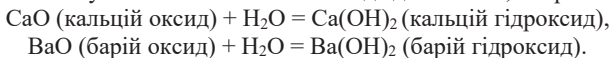
Крім того, вода може вступати в реакції без зміни ступеня окиснення, функціонувати як ліганд у комплексних сполуках.

1) Взаємодія з металами з виділенням  $\text{H}_2$ . Відновлення  $\text{H}_2\text{O}$  з виділенням  $\text{H}_2$  відбувається також при дії деяких іонів з малим зарядом, наприклад,  $\text{Cr}^{2+}$  (переходить в  $\text{Cr}^{3+}$ ).

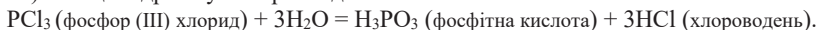
2) Взаємодія з оксидами. З оксидами неметалів вода реагує, утворюючи кислоти, наприклад:



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

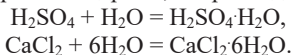


3) Реакції гідролізу. Наприклад:



Більшість солей у воді гідролізується. Гідролізуються також білки.

4) Утворення гідратів та кристалогідратів, наприклад:

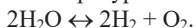


5) Окиснення  $\text{H}_2\text{O}$  з виділенням  $\text{O}_2$  відбувається під дією  $\text{F}_2$ , деяких багатозарядних катіонів, наприклад  $\text{Co}^{3+}$  (переходить у  $\text{Co}^{2+}$ ), і складних аніонів, утворених елементами у високих ступенях окиснення.



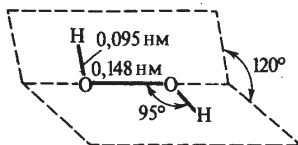
Ще активніше окиснюють воду озон,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeO}_6^{4-}$ .

6) Для води характерна висока стійкість до термічної дисоціації. Водяна пара починає розкладатися на  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  при температурах вищих  $1000^\circ\text{C}$ :



### Гідроген пероксид

Гідроген пероксид  $\text{H}_2\text{O}_2$  був відкритий у 1818 р. Л. Тенаром. Будову молекули було визначено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.



Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  має будову косої ланцюга, два зв'язки  $\text{O} - \text{H}$  розташовані не симетрично, а у двох площинах під кутом  $120^\circ$ . Атоми Оксигену зв'язані неполярним ковалентним зв'язком, а зв'язки між атомами Гідрогену та Оксигену внаслідок зсуву

загальних електронних пар у бік Оксигену полярні. Тому молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  сильно полярна,  $\mu = 0,70 \cdot 10^{-29}$  Кл.м. Енергія зв'язку  $\text{O}-\text{O}$  ( $210 \text{ кДж/моль}$ ) значно менша енергії зв'язку  $\text{O}-\text{H}$  ( $468 \text{ кДж/моль}$ ). Між молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$  виникає досить міцний водневий зв'язок, що призводить до їхньої асоціації.  $\text{H}_2\text{O}_2$  – ендотермічна сполука ( $\Delta H = 98 \text{ кДж/моль}$ ).

### Способи добування

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

$2\text{HSO}_4^- - 2e^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (пероксодисульфатна, динадсірчана, пероксодисірчана кислота) - на аноді

сумарний процес:  $2\text{KHSO}_4 \xrightarrow{\text{електроліз}} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2$ .

Пероксосульфатна кислота гідролізується в дві стадії:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_5$  (пероксосульфатна, пероксосірчана, мононадсірчана кислота, кислота Каро) +

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (швидко),

$\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (повільно).

$\text{H}_2\text{O}_2$  швидко видаляють перегонкою при високій температурі та низькому тиску.

2) У промисловому масштабі  $\text{H}_2\text{O}_2$  також добувають аутоокисненням 9,10-діоксиантраценів (антрахінолів), наприклад 2-етилантрахінолу, у циклічному безперервному процесі.

3) Можна добувати  $\text{H}_2\text{O}_2$  з барій пероксиду:

$\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$ ,

$\text{BaO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{BaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$ .

4) Окиснення вуглеводнів. Наприклад:

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$  (ізопропіловий спирт) – гідратація,

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$  (ацетон) +  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Фізичні властивості. Безводний  $\text{H}_2\text{O}_2$  – сироподібна рідина блідо-блакитного кольору, без запаху. Розбавлений розчин має неприємний «металевий» смак. Густина  $1,45 \text{ г/см}^3$  при  $20^\circ\text{C}$ . У зв'язку з наявністю водневого зв'язку температури плавлення ( $-0,42^\circ\text{C}$ ) і кипіння ( $152,1^\circ\text{C}$ ) 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  $25^\circ\text{C}$  дорівнює 93, а її 65 %-ного розчину у воді – 120. При концентраціях понад 65 % дуже вибухонебезпечний. У продаж надходить 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) Гідроген пероксид є дуже слабкою кислотою:

$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ ,

$\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2^{2-} + 2\text{H}^+$ .

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Оскільки кислота  $\text{H}_2\text{O}_2$  слабка, її солі повністю гідролізуються.

2) Внаслідок того, що у гідроген пероксиді Оксиген формально має проміжний ступінь окиснення (-1),  $\text{H}_2\text{O}_2$  може поводитися і як окисник, і як відновник.

а) як окисник:

у кислому середовищі:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ ,

у лужному середовищі:  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$ .

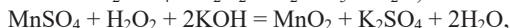
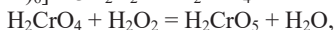
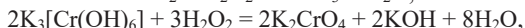
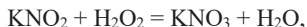
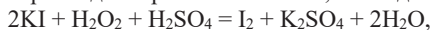
б) як відновник:

у кислому середовищі:  $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ ,

у лужному середовищі:  $\text{HO}_2^- + \text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

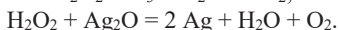
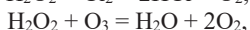
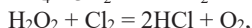
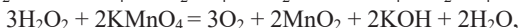
(або  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Окисні властивості пероксидів виражені сильніше, ніж відновні:

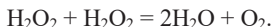


При дії конц. розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  на папір, тирсу або інші горючі речовини відбувається їх самозаймання.

Відновні властивості  $\text{H}_2\text{O}_2$  виявляє лише у реакціях із сильними окисниками:



Для гідроген пероксиду характерний також розпад за типом диспропорціонування:



Цей розпад прискорюється у присутності  $\text{MnO}_2$ , високодисперсних металів Pt, Ag, багатьох іонів d-елементів:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  та ін.; при освітленні, нагріванні і може перебігати з вибухом.

3) Гідроген пероксид у вигляді  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^-$  та  $\text{O}_2^{2-}$  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 пероксокислотами (надкислотами). Їхніми прикладами є

пероксомонофосфатна (пероксомонофосфорна) кислота  $\text{H}_3\text{PO}_5$ ,

пероксодисульфатна (пероксодисірчана, динадсірчана) кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,

пероксосульфатна (пероксосірчана, мононадсірчана) кислота  $\text{H}_2\text{SO}_5$ ,

пероксонітратна (пероксоазотна) кислота  $\text{HNO}_4$ ,

натрій пероксокарбонат  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ ,

пероксокарбонатна (надвугільна) кислота, так само як і карбонатна (вугільна), не існує у вільному стані.

При гідролізі пероксокислот утворюється гідроген пероксид. Їхня характерна властивість – розкладатися з виділенням кисню, тобто вони є окисниками, іноді сильнішими, ніж  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3. Оксиген

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 електрону (кДж/моль):

приєднання одного електрону +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:

$t_{пл} = -218,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

$t_{кип} = -182,97\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

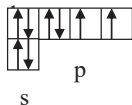
Густина  $1,429 \cdot 10^{-3}\text{ г/см}^3$ .

Вміст у земній корі 47 мас. %.

Електродний потенціал  $O_2 + 2e^- = O^{2-} + 0,401\text{ В}$ .

Ступені окиснення у сполуках -2, (+1, +2), -1, +4.

Оксиген – елемент другого періоду, головної підгрупи VI групи



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

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

У вільному стані кисень перебуває у 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  $O_3$  перебував 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 у кількості 88,9 %. Форми зв'язаного Оксигену – оксиди металів і неметалів, солі оксигенових кислот, вода та ін. – становлять більшу частину речовин, з яких складається наша планета – її атмосфера, гідросфера та літосфера. Відомо більше 1400 мінералів, що містять Оксиген. Оксиген становить майже 50 % маси силікатів – найпоширеніших мінералів, у глині міститься 56 % (мас.) Оксигену, у піску – 53 % (мас.) Оксигену. Крім того, Оксиген 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.) Оксигену.

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

Така будова молекули пояснює енергію зв'язку 493,2 кДж/моль, тоді як енергія одинарного зв'язку O-O усього 210 кДж/моль; і між'ядерна відстань в  $O_2$  (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.

|                    | $O_2^+$<br>[O≡O] <sup>+</sup> | $O_2$<br>[O=O] | $O_2^-$<br>[O-O] <sup>-</sup> | $O_2^{2-}$<br>[O-O] <sup>2-</sup> |
|--------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| $\sigma_z^*$       | —                             | —              | —                             | —                                 |
| $\pi_x^*, \pi_y^*$ | ↑ —                           | ↑ ↑            | ↑↑ ↑                          | ↑↑ ↑↑                             |
| $\pi_x, \pi_y$     | ↑↑ ↑↑                         | ↑↑ ↑↑          | ↑↑ ↑↑                         | ↑↑ ↑↑                             |
| $\sigma_z$         | ↑↑                            | ↑↑             | ↑↑                            | ↑↑                                |
| $\sigma_s^*$       | ↑↑                            | ↑↑             | ↑↑                            | ↑↑                                |
| $\sigma_s$         | ↑↑                            | ↑↑             | ↑↑                            | ↑↑                                |

|                              | $O_2^+$ | $O_2$  | $O_2^-$ | $O_2^{2-}$ |
|------------------------------|---------|--------|---------|------------|
| Порядок зв'язку              | 2,5     | 2      | 1,5     | 1          |
| Між'ядерна відстань, нм      | 0,112   | 0,1207 | 0,132   | 0,149      |
| Енергія дисоціації, кДж/моль | 642     | 494    | 394     | 210        |

Найстійкіша двоатомна молекула  $O_2$ . Значення її парамагнетизму відповідає наявності двох неспарених електронів:

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

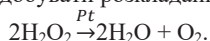
У молекулі  $O_2$  на 8 зв'язуючих електронів приходить 4 розпушуючих, тому порядок зв'язку дорівнює 2.

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

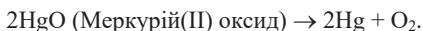
Катод:  $4H_2O + 4e^- = 2H_2 + 4OH^-$ .

Анод:  $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$ .

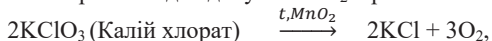
Невеликі кількості  $O_2$  зручно добувати розкладанням  $H_2O_2$ :



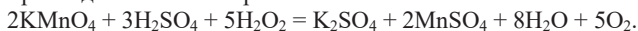
Для добування  $O_2$  можна використовувати реакції термічного розкладання ряду речовин:



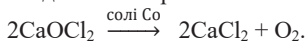
Ця реакція вперше використана для добування  $O_2$  Прістлі та Лавуазьє.



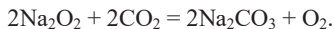
Зручним лабораторним методом добування невеликих кількостей  $O_2$  є реакція між Гідроген пероксидом та Калій перманганатом:



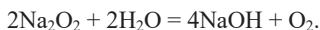
Можна добути кисень розкладанням хлорного вапна:



У кисневих ізолюючих приладах здійснюють реакцію пероксидів лужних металів з Карбон(IV) оксидом:



Зручним лабораторним способом добування  $O_2$  є також розкладання пероксидів водою:



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

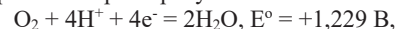
Крім того, кисень добувають як побічний продукт при добуванні водню електролізом води.

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 ( $-218,8^\circ C$ ) та кипіння ( $-182,97^\circ C$ ) дуже низькі. Кисень погано розчиняється у воді: при нормальному атмосферному тиску 1 л води розчиняє 48,9 мл газоподібного  $O_2$  при  $0^\circ C$  та 31 мл при  $20^\circ C$ . 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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -модифікації ( $-219^\circ$ ,  $-229^\circ$ ,  $-249^\circ C$ ).

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  $2000^\circ C$ ; вона має місце також при поглинанні УФ випромінювання (фотоліз). При нагріванні та у присутності каталізатора кисень виявляє високу хімічну активність, поступаючись лише фтору. З більшістю простих речовин взаємодіє безпосередньо, утворюючи

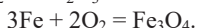
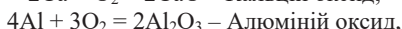
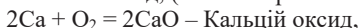
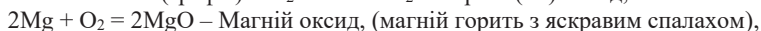
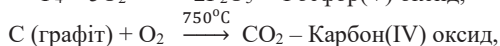
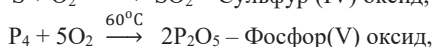
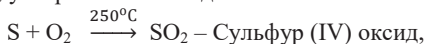
оксиди; лише по відношенню до фтору виявляє відновні властивості. Окисну активність  $O_2$  у водному розчині характеризують такі величини окисних потенціалів:



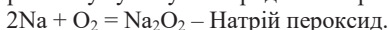
Майже всі реакції окиснення киснем перебігають з виділенням енергії. Окиснення буває повільним і швидким. Приклади повільного окиснення - утворення іржі на залізних предметах, засвоєння їжі організмом, гниття органічних залишків, старіння гуми, отвердження масляних фарб. Швидке окиснення, що часто супроводжується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

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

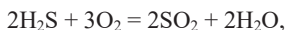
1. Взаємодія з простими речовинами. Внаслідок взаємодії кисню з металами та неметалами, як правило, утворюються оксиди:



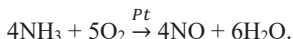
Лужні метали при нагріванні у сухому повітрі дають пероксиди:



2. Взаємодія зі складними речовинами.



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



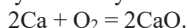
### Сполуки Оксигену

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

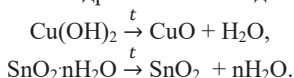
### Оксиди

#### Способи добування

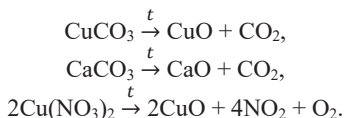
1) Окиснення елементів киснем у вільному вигляді.



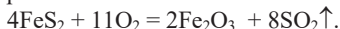
2) Прожарювання гідроксидів або гідратованих оксидів.



3) Термічне розкладання солей оксигенових кислот (карбонатів, сульфатів, сульфітів, нітратів тощо).



4) Окиснення складних речовин вільним киснем або оксигеновими сполуками.



Хімічний зв'язок в оксидах. Мірою міцності зв'язку в оксидах служить ентальпія утворення. Міцність зв'язку в оксидах знаходиться у 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  $\Delta\text{ЕН}$  Оксигену і зв'язаного з ним в оксиді елемента негативний заряд на атомі Оксигену знижується, що є проявом зменшення ступеня йонності (полярності) зв'язку Е-О. Це можна ілюструвати на прикладі оксидів елементів третього періоду.

| Характеристика                     | Na <sub>2</sub> O | MgO           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>2</sub> | Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
|------------------------------------|-------------------|---------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| $\Delta\text{ЕН}$                  | 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 йонності зв'язку Е-О, %    | 75                | 64            | 54                             | 44               | 33                            | 19              | 5                              |
| $\Delta\text{H}^\circ_f$ , кДж/екв | -208,1            | -301,0        | -273,7                         | -211,3           | -150,7                        | -66,6           | -18,8                          |
| Характер                           | Сильна основа     | Слабка основа | Амфотерний                     | Слабка кислота   | Кислота середньої сили        | Сильні кислоти  |                                |

Оксиди елементів головних підгруп зі значним парціальним зарядом на атомі Оксигену є іонними сполуками (Na<sub>2</sub>O, CaO). Сполуки з небагато меншим парціальним зарядом на атомі Оксигену мають полімерну будову, причому зв'язок елемент – Оксиген у них здобуває значною мірою ковалентного характеру (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). Оксиди з атомами Оксигену, на яких зосереджений дуже невеликий негативний заряд, являють собою молекулярні речовини (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>, оксиди Нітрогену, Сульфору і деякі оксиди галогенів).

Фізичні властивості. Оксиди неметалів у переважній більшості випадків – гази, легколеткі рідини або легкоплавкі тверді речовини. Більшість оксидів металів більш-менш тугоплавкі. Виняток являють рідкий Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, тверді, але дуже легкоплавкі RuO<sub>4</sub> (25 °C) і OsO<sub>4</sub> (41 °C). Найбільш тугоплавкі оксиди Be, Mg, Ca, Zr, Hf і Th, температури плавлення яких лежать у межах 2500-3000 °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:  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  – діркова,  $\text{Cr}_3\text{O}$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$  - 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 (індіферентні). Несолетворні оксиди -  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ . Солетворні оксиди підрозділяються на основні, кислотні та амфотерні.

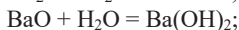
Основні оксиди дають основи при взаємодії з водою або утворюються при зневодненні гідроксидів, а з кислотами утворюють солі та  $\text{H}_2\text{O}$ .

Кислотні оксиди при взаємодії з водою дають кислоти, а з основами - сіль та  $\text{H}_2\text{O}$ .

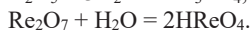
Амфотерні оксиди взаємодіють з кислотами та основами, проявляючи основні властивості по відношенню до сильних кислот і кислотні по відношенню до сильних основ.

1) Взаємодія з водою.

Основні оксиди:

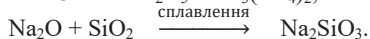
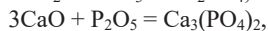
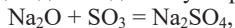


кислотні оксиди:

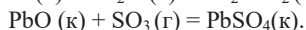
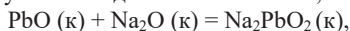


Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють.

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

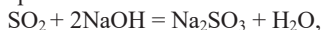


Амфотерні оксиди можуть взаємодіяти і з основними, і з кислотними оксидами:

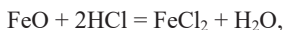


3) Взаємодія з кислотами та основами:

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:



### Пероксиди та надпероксиди

Для молекули  $\text{O}_2$  енергія іонізації 12,08 еВ, а спорідненість до електрону 0,44 еВ. Тому молекула  $\text{O}_2$  може втрачати електрони з утворенням молекулярних іонів типу  $\text{O}_2^+$  чи приспівувати електрони з утворенням молекулярних іонів типу  $\text{O}_2^-$  і  $\text{O}_2^{2-}$ .

Приєднання одного електрона до молекули  $\text{O}_2$  спричинює утворення надпероксид-іона  $\text{O}_2^-$  (супероксид-іона):



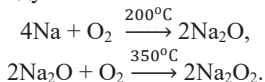
Похідні радикалу  $\text{O}_2^-$  називаються надпероксидами (супероксидами).

Приєднуючи два електрони, молекула  $\text{O}_2$  перетворюється на пероксид-іон  $\text{O}_2^{2-}$ , у якому атоми зв'язані одним двоелектронним зв'язком, і тому він діамagnetний:

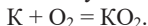


Похідні іона  $\text{O}_2^{2-}$  називаються пероксидами.

Добування пероксидів і надпероксидів. Усі пероксиди можуть бути добути обмінною реакцією між  $\text{H}_2\text{O}_2$  і гідроксидом відповідного металу. Прямим синтезом з киснем можна добути пероксиди усіх лужних металів (крім Li) і барію. Процес йде ступінчасто через утворення оксиду:



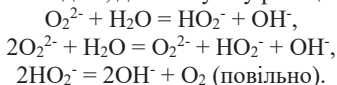
Супероксиди (надпероксиди) дуже активних металів (K, Rb, Cs) утворюються при спалюванні металів у повітрі, збагаченому киснем:



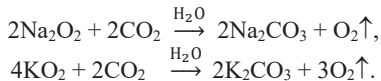
Натрій надпероксид  $\text{NaO}_2$  можна добути лише окисненням Натрій пероксиду киснем при 300 атм і 500 °C.

Хімічний зв'язок у пероксидах і надпероксидах. Йонні пероксиди, що містять іони  $\text{O}_2^{2-}$ , утворюють лужні метали, Ca, Sr і Ba. Ряд інших електропозитивних металів (Mg, метали ІІВ групи, лантанойди, йон уранілу  $\text{UO}_2^{2+}$ ) також утворюють пероксиди, що мають проміжний характер між йонними і ковалентними. Надпероксиди, що містять йони  $\text{O}_2^-$ , відомі лише для найбільш електропозитивних металів.

Властивості пероксидів і надпероксидів. Наявність неспареного електрона робить надпероксиди парамагнетними речовинами та зумовлює їхнє забарвлення (від жовтого до оранжевого). Пероксиди незабарвлені через відсутність неспарених електронів. Вони взаємодіють з водою, даючи лужну реакцію:



Усі пероксиди і надпероксиди - дуже сильні окисники. Вони окиснюють паливі матеріали, викликаючи їх займання, реагують з вологою та вуглекислим газом повітря з виділенням кисню:



Пероксиди є відновниками щодо таких сильних окисників, як перманганат, гіпохлорит, Аргентум (II) оксид у кислих та нейтральних, а також  $\text{PbO}_2$  та йодат у кислих розчинах.

Йонні пероксиди утворюють гідрати, що добре кристалізуються, та аддукти з  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### Озон

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



Довжина зв'язку  $d_{O-O}$  (127,17 нм) є проміжною між довжиною одинарного (149 нм) та подвійного зв'язку (120,7 нм). Тому можна вважати, що у 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.  $\Delta H^\circ_f O_3(g) = +142,3$  кДж/моль.

Будову молекули  $O_3$  можна пояснити так. а) З погляду МВЗ, центральний атом Оксигену перебуває у стані  $sp^2$ -гібридизації за рахунок  $2s$ ,  $2p_x$ - і  $2p_z$ -орбіталей. Дві з трьох гібридних  $sp^2$ -орбіталей центрального атома утворюють два  $\sigma$ -зв'язки  $O-O$  (дві молекулярні трицентрові  $\sigma^{3b}$ -орбіталі). Третя  $sp^2$ -гібридна орбіталь (молекулярна майже незв'язуюча  $\sigma_x$ -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  $\pi_{p-p}$ -зв'язку (молекулярна, трицентрова  $\pi^{3b}$ -орбіталь). б) З погляду ММО, незбуджений стан молекули  $O_3$  відповідає такому заповненню МО:

$$(\sigma^{3b})^4(\pi^{3b})^2(\sigma)^2.$$

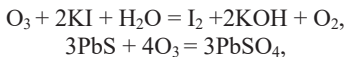
Інші електрони заповнюють незв'язуючі орбіталі, локалізовані у периферичних атомів.

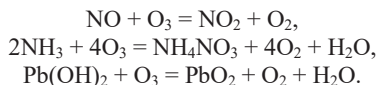
Фізичні властивості. Озон – синій газ із різким подразнюючим запахом. Температури плавлення ( $-192,7^\circ C$ ) і кипіння ( $-111,9^\circ C$ ) вищі, ніж у  $O_2$ , вища і його розчинність у воді (5 об. у 10 об. води). Ще краще він розчинний у карбон тетрахлориді (31 об.  $O_3$  у 10 об.  $CCl_4$ ), сірковуглецю та інших рідких органічних речовинах. Озон діамантний. 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 ендотермичний, 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 при відсутності каталізаторів:

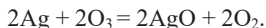


Озон - сильний окисник. Його окисні властивості виражені незрівнянно сильніше, ніж у кисню, причому в кислих розчинах окисні властивості озону посилюються.



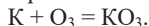


З більшістю простих речовин озон реагує безпосередньо, за винятком благородних газів, платини та золота.



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

До таких процесів відносяться:

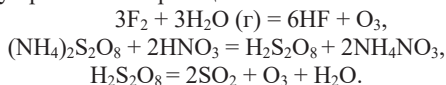
1) Електричні розряди у кисні або повітрі. Так зазвичай добувають озон у лабораторії; для цього застосовують прилади, звані озонаторами.

2) Нагрівання кисню при високій температурі.

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

4) При електролізі водних розчинів кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тощо) з інертними електродами на аноді утворюється Оксиген у вигляді вільних атомів, частина яких утворює молекули  $\text{O}_2$ , а інша частина сполучається з цими молекулами з утворенням  $\text{O}_3$ .

5) Утворення озону при хімічних реакціях.



6) Озон утворюється при радіолізі води, розкладанні пероксидів.

Озоніди. Озоніди – це сполуки, що складаються з позитивно заряджених іонів металу та негативно заряджених іонів  $\text{O}_3^-$ . Вони утворюються при дії озону на найактивніші метали, а також при взаємодії озону з гідроксидами цих металів:



Озоніди нестійкі, легко розкладаються на надпероксидаи та кисень:



У воді озоніди гідролізуються з виділенням кисню і відщепленням радикалів  $\cdot\text{OH}$  (без утворення  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) за типом:



Позитивні ступені окиснення Оксигену виявляються у його сполуках із фтором, а також в іоні  $\text{O}_2^+$ :

$\text{O}^{+2}\text{F}_2$  – оксиген дифторид,

$\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$  - диоксидифторид,

$\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]$  – оксигенілу гексафтороплатинат(V)  $\text{O}_2^{+1}\text{F}_2$ .

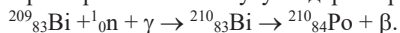
#### 4. Халькогени

Деякі константи і характеристики елементів VIA групи (халькогенів) представлені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Деякі константи і характеристики елементів VIA групи

|                                               | S                                                                                                  | Se                                                    | Te                                                    | Po                                                                    |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Порядковий номер                              | 16                                                                                                 | 34                                                    | 52                                                    | 84                                                                    |
| Відносна атомна маса                          | 32,064                                                                                             | 78,96                                                 | 127,60                                                | [210]                                                                 |
| Електронна конфігурація                       | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>                                                                | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>  | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>  | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup> |
| Ковалентний радіус E, Å                       | 1,04                                                                                               | 1,17                                                  | 1,37                                                  |                                                                       |
| Радіус E <sup>2-</sup> , Å                    | 1,90                                                                                               | 2,02                                                  | 2,22                                                  | 2,30                                                                  |
| Іонізаційний потенціал E°→E <sup>+</sup> , eV | 10,36                                                                                              | 9,75                                                  | 9,01                                                  | 8,43                                                                  |
| Спорідненість до електрону, eV                | 2,08                                                                                               | 2,02                                                  | ~2                                                    | 1,35                                                                  |
| Електронегативність                           | 2,5                                                                                                | 2,4                                                   | 2,1                                                   |                                                                       |
| Ступінь окиснення<br>-2<br>+4<br>+6           | <div>← зростання стійкості</div> <div>зростання стійкості →</div> <div>← зростання стійкості</div> |                                                       |                                                       |                                                                       |
| Колір (при кімнатній температурі)             | жовтий                                                                                             | металевий, сірий                                      | сріблястий                                            |                                                                       |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                    | 1,96 (монокл.)<br>2,07 (ромб.)                                                                     | 4,79 (гекс.)                                          | 6,26 (гекс.)                                          | 9,4                                                                   |
| t <sub>пл</sub> , °C                          | 119,25 (монокл.)<br>112,8 (ромб.)                                                                  | 217 (гекс.)                                           | 449,5                                                 | 254                                                                   |
| t <sub>кип</sub> , °C                         | 444,6 (ромб.)                                                                                      | 685 (гекс.)                                           | 1087                                                  | 962                                                                   |
| Перетворення                                  | S <sub>ромб</sub> → S <sub>монокл</sub><br>96 °C                                                   | S <sub>монокл</sub> → S <sub>ромб</sub><br>50 °C      |                                                       |                                                                       |
| Гідроксиди E(IV)                              | SO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                                  | H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub><br><br>слабкі кислоти | H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>                       | PoO(OH) <sub>2</sub><br><br>амфотерний гідроксид                      |
| Гідроксиди E(VI)                              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br><br>сильні кислоти                                               | H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>                       | H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub><br><br>слабка кислота | -                                                                     |
| Водневі сполуки                               | H <sub>2</sub> S                                                                                   | H <sub>2</sub> Se<br><br>слабкі кислоти               | H <sub>2</sub> Te<br><br>← зростання стійкості        | H <sub>2</sub> Po                                                     |

Поширення халькогенів. Вміст Сульфуру у земній корі становить  $5 \cdot 10^{-2} \%$ , Селену –  $8 \cdot 10^{-5} \%$ , Телуру –  $1 \cdot 10^{-7} \%$ ,  $^{210}\text{Po}$  - продукт радіоактивного розпаду Урану, у незначних кількостях присутній у мінералах, що містять Уран ( $T_{1/2}$  для  $^{210}\text{Po}$  138 діб). Тепер Полоній добувають при опроміненні Бісмуту в ядерних реакторах:



Форми знаходження Сульфуру у 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  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$ , 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 Сульфур трапляється у 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.

$\text{FeS}_2$  - сірчаний колчедан, залізний колчедан, пірит,  
 $\text{FeCuS}_2$  - мідний колчедан, халькопірит,  
 $\text{FeAsS}$  - арсеновий колчедан, міспікель, арсенопірит,  
 $\text{PbS}$  - свинцевий блиск, галеніт,  
 $\text{Cu}_2\text{S}$  - мідний блиск, халькозин,  
 $\text{MoS}_2$  - молибденовий блиск, молибденіт,  
 $\text{Ag}_2\text{S}$  - срібний блиск, аргентит,  
 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  - стибієвий блиск, стибніт, сіра стибієва руда,  
 $\text{ZnS}$  - цинкова обманка, сфалерит,  
 $\text{HgS}$  - кіновар,  
 $\text{As}_4\text{S}_4$  - 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,  
 $\text{CaSO}_4$  - ангідрит,  
 $\text{BaSO}_4$  - барит, важкий шпат,  
 $\text{SrSO}_4$  - 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 у морській воді, чим і пояснюється присутність в ній іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ . У світовому океані міститься  $9 \cdot 10^{-2} \%$  Сульфуру. Крім сульфатів, у водах деяких морів, океанів та мінеральних джерел міститься сірководень. Органічні похідні Сульфуру входять до складу кам'яних вугіль, нафти, природних газів, сланців. У складі білків Сульфур міститься в організмах тварин і рослин, особливо багато Сульфуру в кератині волосся, пір'я та вовни.

Селен і Телур - розсіяні елементи, а Полоній - рідкісний елемент. Власні мінерали Селену і Телуру трапляються вкрай рідко.

$\text{Cu}_2\text{Se}$  – берцеліаніт,

$\text{Ag}_2\text{Se}$  – науманіт,

$\text{PbSe}$  – клаустаніт,

$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – халькоменіт,

$\text{PbSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – керстеніт,

$\text{AuAgTe}_4$  - сільваніт,

$\text{Ag}_2\text{Te}$  - гесит,

$\text{AuTe}_2$  - калаверит,

$\text{PbTe}$  – алтаїт,

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – телуробісмутит,

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  – тетрадиміт.

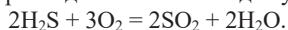
Усього Телур утворює близько 40 мінералів.

Найбільш характерне 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.

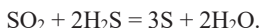
Добування халькогенів. Сірка. 1. Головним чином сірку добувають виплавкою самородної сірки безпосередньо у місцях її залягання під землею.

2. Виділення сірки при десульфуризації газів, що містять  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  (природний газ, газів, що утворюються при випаленні сульфідних руд, продуктів газифікації вугілля - водяний, повітряний та світільний гази).

У так званому процесі Клауса елементарну сірку добувають окисненням  $\text{H}_2\text{S}$ , що виділяють з нафтових попутних газів та сирої 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 сульфур діоксиду:



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

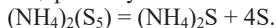


Каталізатором зазвичай служать  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , процес ведуть при 300 °С.

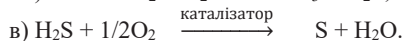
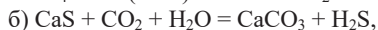
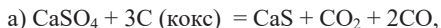
3. Виділення сірки при підкисненні розчину тіосульфату натрію:



і як кубовий залишок при перегонці розчину амоній полісульфіду:



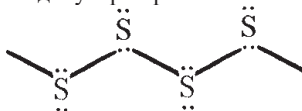
4. Карботермія сульфатів:



Селен і телур добувають з відходів кольорової металургії та сірчанокислотної промисловості. При вилученні їх переводять у стан  $\text{E}^{+4}$  з подальшим відновленням за допомогою  $\text{SO}_2$ , наприклад:



Фізичні властивості. Алотропні та поліморфні модифікації. Сірка істотно відрізняється від першого елементу своєї підгрупи Оксигену здатністю утворювати стійкі гомоланцюги. Це можна пояснити тим, що два зв'язки у гомоланцюгу S-S-S виявляються міцнішими (2260 кДж/моль), ніж зв'язки у молекулі S<sub>2</sub> (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<sub>∞</sub>, S<sub>12</sub>, S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>2</sub> та ін.). і ці молекули можуть бути упорядковані різними способами, тому існують кілька модифікацій сірки. Найстабільніші молекули S<sub>8</sub>, замкнуті у формі корони, де атоми сірки у стані sp<sup>3</sup>-гібридизації зв'язані між собою ковалентними зв'язками (рис. 4.1).



Рис. 4.1. Будова молекули S<sub>8</sub>

Існують також молекули S<sub>∞</sub> з відкритим ланцюгом, S<sub>6</sub> та S<sub>4</sub> 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<sub>4</sub>, деяких інших розчинниках. У кристалах α-сірки цикли S<sub>8</sub> 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<sub>4</sub>; краще за все розчиняється у сірковуглеці (24 % при 0 °C, біля 50 % при 25 °C). Сірка - поганий провідник тепла та електрики.

В інтервалі від 95,4 ° до t<sub>пл</sub> (119,25 °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 на моноклінну. Так само як і усі 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<sub>8</sub>. Моноклінна сірка має блідніше забарвлення, ніж ромбічна.

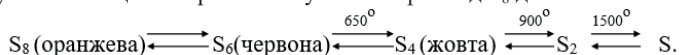
При плавленні утворюється низьков'язка  $\lambda$ -сірка, що має колір соломи. Вона, так само як і обидві модифікації твердої сірки, складається з циклічних молекул  $S_8$ .

При подальшому нагріванні (приблизно вище  $160^\circ\text{C}$ ) утворюється  $\mu$ -сірка - червоно-коричнева дуже в'язка рідина, в'язкість якої досягає максимуму при  $187^\circ\text{C}$ , а потім знижується.  $\mu$ -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  $\lambda$ - та  $\mu$ -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 на 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  $S$ :



На рис. 4.2. представлена діаграма стану сірки.

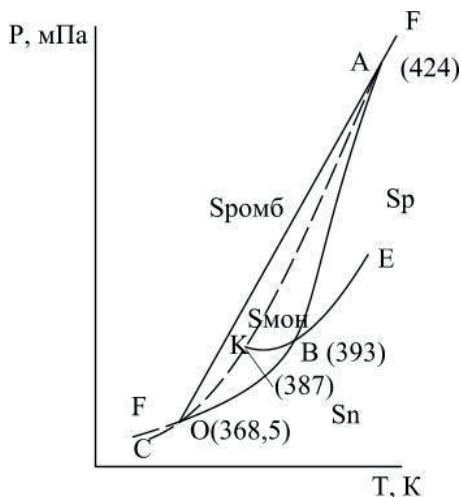


Рис.4.2. Схема діаграми стану сірки.

Подібно до сірки, у вигляді простих речовин селен і телур можуть перебувати 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 сірковугледі. 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 сірковугледі при випарюванні у вигляді моноклінних кристалів. Розчинний у  $CS_2$  з утворенням жовтого розчину. Не проводить електричний струм. Термодинамічно нестійкий, при нагріванні до  $50^\circ C$  переходить з виділенням теплоти у сірий кристалічний селен.

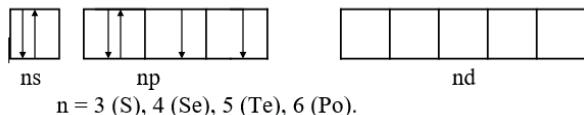
Чорний склоподібний селен - напівпровідник, так само як і сірий селен, проте менш стійкий. Складається з хаотично розташованих зигзагоподібних ланцюгів.

Для телуру найстійкіша гексагональна модифікація - сріблясто-біла металоподібна 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 телуритної (телуристної) кислоти телур виділяється у формі аморфної темно-коричневої модифікації. Аморфний телур менш стійкий, ніж аморфний селен, і при  $25^\circ C$  переходить у кристалічний.

Полоній - сріблясто-білий блискучий метал.

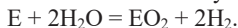
Хімічні властивості халькогенів. Розподіл електронів по орбіталях зовнішніх енергетичних рівнів такий:



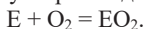
За рахунок двох неспарених електронів та вільних d-орбіталей ступені окиснення елементів можуть дорівнювати від -2 до +6. Але якщо стан  $S^{+6}$  типовий, то сполуки  $Po^{+6}$  не виділені. У ряді S - Se - Te - Po посилюється відновна і зменшується окисна активність.

Сірка, селен та телур - помірно реакційноздатні речовини, оскільки для проходження реакцій потрібно за рахунок підведення енергії розірвати зв'язки між атомами у простих речовинах. На холоді досить інертні (енергійно сполучаються лише із фтором), але при нагріванні стають вельми хімічно активними. За хімічною поведінкою сірка та селен - типові неметали, чого не можна сказати щодо телуру. Сірка за електронегативністю поступається лише галогенам, Оксигену та Нітрогену і тому окиснюється ними. Селен та телур віддають електрони легше, ніж сірка.

Наприклад, сірка та кристалічний селен не реагують з водою, аморфний селен реагує з водою при нагріванні, а телур - навіть за звичайних умов за схемою:

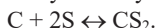


Горіння на повітрі призводить до утворення діоксидів:



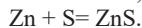
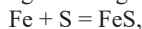
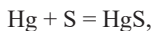
Сірка горить синім полум'ям, селен - синім, телур - зеленувато-синім.

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  $\text{EF}_6$ . Реакція сірки із хлором сильно прискорюється при нагріванні: її продуктами є  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{SCl}_2$ . Селен та телур за цих умов дають тетрахлорид  $\text{ECl}_4$ . При пропусканні пари сірки над розжареним вугіллям утворюється сірковуглець:

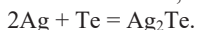
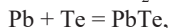
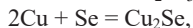
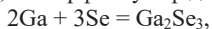


Сірка безпосередньо не сполучається з благородними газами, азотом, селеном, телуrom, золотом та йодом.

Як окисник сірка при підвищеній температурі взаємодіє з металами та з воднем; з посиленням металевих ознак у ряді  $\text{S} - \text{Se} - \text{Te}$  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 близько  $350^\circ\text{C}$  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.

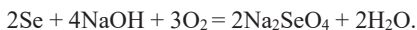
При кип'ятінні у концентрованих лужних розчинах сірка, селен та телур диспропорціонують:



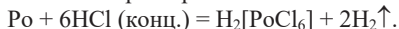
Для сірки паралельно йде реакція



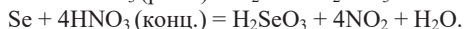
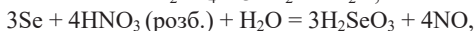
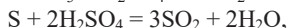
У розплавах лугів сірка, селен та телур можуть бути окиснені до вищого ступеня окиснення:



Сірка, селен та телур не реагують з кислотами, які не мають окисних властивостей, а полоній розчиняється у фторидній, хлоридній, сульфатній кислотах, що узгоджується з його металевим характером:

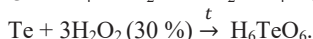


При нагріванні сірка, селен та телур реагують з концентрованими розчинами сульфатної або нітратної кислот та окиснюються до відповідних кислот, наприклад:



Телур розбавлена нітратна кислота окиснює до телуричної (телуристої) кислоти  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , концентрована – до оксогідроксонітрату  $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ .

До вищих кислот селен та телур окиснюються за жорсткіших умов:

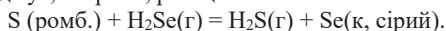


До  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  телур окиснюється і хлоратною кислотою.

Полоній же за цих самих умов утворює солеподібну сполуку:



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



#### Сполуки із ступенем окиснення E<sup>-2</sup>

##### Халькогеноводні

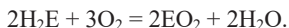
|                                     | H <sub>2</sub> O   | H <sub>2</sub> S  | H <sub>2</sub> Se | H <sub>2</sub> Te |
|-------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\Delta H_{f,298}^\circ$ , кДж/моль | -286               | -20,9             | +33,4             | +100,3            |
| Радіус іона E <sup>2-</sup> , пм    | 132                | 174               | 191               | 211               |
| Валентний кут H-E-H, градус         | 104,45             | 92,2              | 91,0              | 89,5              |
| Ступінь іонності зв'язку E-H, %     | 33                 | ~4                | ~2,5              | 0                 |
| Енергія зв'язку E-H, кДж/моль       | 461,4              | 345,8             | 305,6             | 240,7             |
| $t_{\text{пл}}$ , °C                | 0                  | -85,6             | -65,7             | -51               |
| $t_{\text{кип}}$ , °C               | 100                | -60,35            | -41,4             | -2                |
| K <sub>1</sub>                      | $2 \cdot 10^{-16}$ | $9 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |

У ряді H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>S - H<sub>2</sub>Se - H<sub>2</sub>Te - H<sub>2</sub>Po падає стійкість халькогеноводнів. У воді H<sub>2</sub>Se та H<sub>2</sub>Te розчиняються краще, ніж H<sub>2</sub>S. Водні розчини H<sub>2</sub>E - слабкі кислоти внаслідок встановлення рівноваг типу

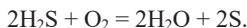


Константи дисоціації халькогеноводневих кислот зростають від H<sub>2</sub>S до H<sub>2</sub>Te. У цьому ж ряді зростає і відновна здатність H<sub>2</sub>E. Для H<sub>2</sub>S та H<sub>2</sub>Se відомі і кислі, і середні солі, для H<sub>2</sub>Te - лише середні.

Сірководень - сильний відновник. На повітрі він горить, так само як і H<sub>2</sub>Se та H<sub>2</sub>Te:

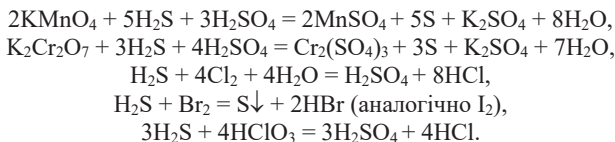


У водних розчинах сірководень повільно окиснюється киснем повітря з виділенням сірки:



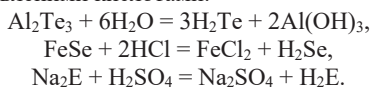
Окиснення селено- і телуrowодною відбувається швидше та призводить до виділення вільного селену та телуру.

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

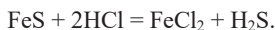


Сірководень, селеноводень та телуrowодень - безбарвні гази з дуже непріємним запахом, надзвичайно отруйні.

Сірководень та селеноводень можна добути прямим синтезом, для  $\text{H}_2\text{Te}$  це неможливо. Селеноводень та телуrowодень добувають розкладанням селенідів та телуридів водою або розбавленими кислотами:



Сірководень у лабораторії зазвичай добувають дією розбавленої хлоридної кислоти на ферум сульфід:

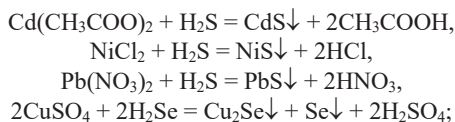


### Халькогеніди

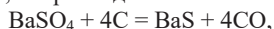
Сульфур, Селен і Телур за електронегативністю поступаються галогенам та Оксигену. Разом з тим вони є аналогами Оксигену. Через меншу електронегативність халькогенів хімічний зв'язок у халькогенідах має менш полярний характер, ніж в оксидах і галогенідах. Халькогенідами називаються сполуки Сульфуру, Селену і Телуру з менш електронегативними елементами.

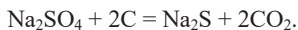
За характером хімічного зв'язку халькогеніди поділяються на йонні, ковалентні та металеві. Переважно йонний характер мають лише халькогеніди найактивніших металів, що піддаються правилу формальної валентності (лужних та лужноземельних металів). У халькогенідах р-елементів у більшості випадків спостерігається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

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

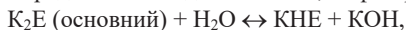


відновленням похідних  $\text{E}^{+4}$  і  $\text{E}^{+6}$ , наприклад:

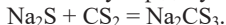




Серед халькогенідів є основні, амфотерні та кислотні:



При взаємодії основних та кислотних сульфідів утворюються тіосоли:

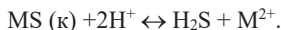


Сульфіди - середні солі сульфідної (сірководневої) кислоти (з аніоном  $\text{S}^{2-}$ ).

Сульфіди за розчинністю можна розділити на

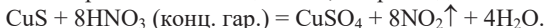
1) розчинні у воді сульфіди лужних металів, барію та амонію;

2) нерозчинні у воді, але розчинні у розчинах кислот, що не є окисниками (хлоридної та розбавленої сульфатної) сульфіди із  $\text{ДР} > 10^{-27}$ :  $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ . Реакція з кислотою перебігає таким чином:



3) нерозчинні у воді та кислотах сульфіди з  $\text{ДР} < 10^{-30}$ :  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

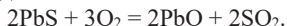
Сульфіди, не розчинні у кислотах-неокисниках, можна перевести у розчин нагріванням з царською горілкою або конц.  $\text{HNO}_3$ , наприклад:



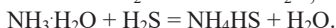
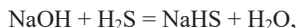
Сульфіди  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{As}^{+3}$ ,  $\text{As}^{+5}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$  у надлишку розчинів сульфідів лужних металів та амонію, що є осадниками, переходять у розчинні тіосополики, наприклад:



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 й кислі сульфіди. Кислі солі сульфідної кислоти (з аніоном  $\text{HS}^-$ ) називаються гідросульфідами. Солі сульфідної кислоти можна добути, пропускаючи газоподібний сірководень крізь розчини лугів та солей, причому гідросульфіди утворюються при надлишку сірководню:



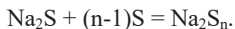
### Поліхалькогеніди

Оскільки атоми Сульфуру, 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 Сульфуру виділені ланцюгові аніони аж до  $\text{S}_9^{2-}$ , для Селену - до  $\text{Se}_6^{2-}$ , для Телуру - до  $\text{Te}_6^{2-}$ .

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



у загальному вигляді

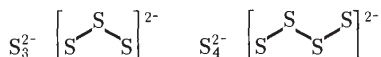


Кальцій полісульфіди  $\text{CaS}_n$  також добувають кип'ятінням кальцій гідроксиду з сіркою.

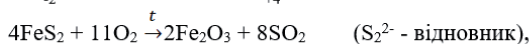
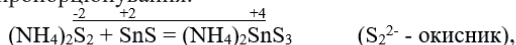
Дисульфід добувають також окисненням на повітрі розчинів гідросульфідів натрію та амонію або середніх сульфідів, що містять гідросульфідів внаслідок гідролізу:



У структурі поліхалькогенідів містяться ланцюги атомів:

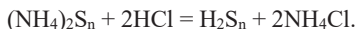


Для полісульфідів характерні і окисні, і відновні властивості, а також диспропорціонування:



Полісульфіди з важчими аніонами - слабші окисники.

При вливанні розчину полісульфіду в охолоджений надлишок розчину  $\text{HCl}$  утворюється суміш багатосірчистих воднів - гідроген полісульфідів, або сульфанів  $\text{H}_2\text{S}_n$ , 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  $\text{H}_2\text{S}_8$ . Вони є дуже нестійкими маслянистими жовтими рідинами з різким запахом:  $\text{H}_2\text{S}_2$  ( $t_{\text{кип}} = +75^\circ\text{C}$ ),  $\text{H}_2\text{S}_3$  (розкладається до кипіння при  $+90^\circ\text{C}$ ), ще менш стійкий  $\text{H}_2\text{S}_5$ .

Гідроген дисульфід водню  $\text{H}_2\text{S}_2$  - аналог гідроген пероксиду. По аналогії з пероксидами полісульфіди можуть бути названі персульфідами.

#### Оксигенові сполуки халькогенів

##### Оксиди

$\text{SO}_2$  - сульфур(IV) оксид,  
 $T_{\text{пл}} = 200,5 \text{ K}$ ,  $T_{\text{кип}} = 263 \text{ K}$ ,  
 розчинність у воді за  
 станд. ум. 1,5 моль/л

##### Оксигенові кислоти

$\text{H}_2\text{SO}_3$  - сульфітна (сірчиста)  
 $(pK_1 = 1,92, pK_2 = 7,7)$



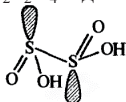
$\text{H}_2\text{SeO}_3$  – селенітна (селениста)

( $\text{pK}_1 = 2,6$ ,  $\text{pK}_2 = 8,3$ )

$\text{H}_2\text{TeO}_3$  – телуритна (телуриста)

( $\text{pK}_1 = 2,7$ ,  $\text{pK}_2 = 8,0$ )

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  – дитіонітна (дитіоніста, гідросірчиста)



$\text{SO}_3$  - сульфур(VI) оксид,

$T_{\text{пл}} = 290 \text{ K}$ ,  $T_{\text{кип}} = 318$ ,

розчинний у воді

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна (сірчана)



$\text{H}_2\text{SeO}_4$  – селенатна (селенова)

( $\text{pK}_1 = -1,0$ ,  $\text{pK}_2 = 2,0$ )

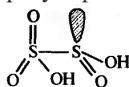
$\text{H}_2\text{TeO}_4$  – телуратна (телурова)

( $\text{pK}_1 = 7,68$ ,  $\text{pK}_2 = 11,19$ )

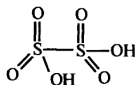
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  – тіосульфатна (тіосірчана)



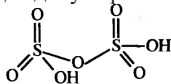
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$  – піросульфітна (дисірчиста, піросірчиста)



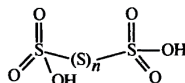
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  – дитіонатна (дитіонова)



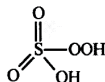
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  – дисульфатна (піросірчана)



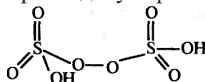
$\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  – політіонатні (політіонові)



$\text{H}_2\text{SO}_5$  – пероксомоносульфатна (пероксомоносірчана, кислота Каро)



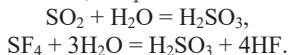
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – пероксодисульфатна (пероксодисірчана)



#### Сполуки халькогенів зі ступенем окиснення +4

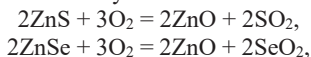
Ступінь окиснення +4 у халькогенів проявляється у діоксидах  $\text{EO}_2$ , тетрагалогенідах  $\text{EG}_4$ , оксодигалогенідах  $\text{EOG}_2$ , а також у відповідних їм аніонах, наприклад типу  $\text{EO}_3^{2-}$ ,  $\text{EG}_6^{2-}$ . Для Полонію(IV), крім того, характерні солеподібні сполуки типу  $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ .

Хімічний характер бінарних сполук Сульфуру(IV) є кислотним, при гідролізі всі вони дають сульфітну кислоту або  $\text{SO}_2$ , наприклад:



#### Діоксиди халькогенів

Діоксиди  $\text{EO}_2$  добувають спалюванням елементів у вільному вигляді на повітрі або у струмі кисню, при окиснювальному випаленні халькогенідів, наприклад:



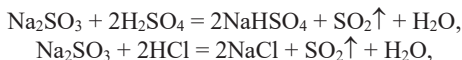
а також при спалюванні халькогеноводнів.

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

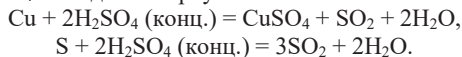
У промисловості для добування  $\text{SO}_2$  використовується також відновне термічне розкладання гіпсу або ангідриту:



У лабораторії невеликі кількості  $\text{SO}_2$  зручно добувати із сульфітів дією сильних кислот:



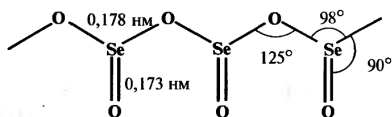
а також дією конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на мідь або сірку:



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

Будова молекули  $\text{SO}_2$  аналогічна будові молекули озону  $\text{O}_3$  ( $\text{OO}_2$ ), але енергія зв'язку S-O (489 кДж/моль) у молекулі  $\text{SO}_2$  у кілька разів перевершує енергію зв'язку O-O (114,2 кДж/моль) в озоні. Атом Сульфуру перебуває у стані  $\text{sp}^2$ -гібридизації, що підтверджує валентний кут  $\text{OSO}$  119,5°. Довжина зв'язку S-O (0,143 нм) у молекулі  $\text{SO}_2$  більша, ніж O-O (0,128 нм) у молекулі озону через більший порівняно з Оксигеном розмір атома Сульфуру. З іншого боку, довжина зв'язку S-O у молекулі  $\text{SO}_2$  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  $\sigma$ -зв'язок посилюється за рахунок  $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -зв'язування, тобто у молекулі  $\text{SO}_2$  кратний зв'язок. Молекула  $\text{SO}_2$  полярна, довжина диполя 34 пм. При твердінні  $\text{SO}_2$  утворює молекулярну ґратку.

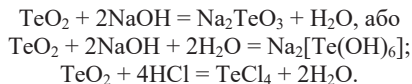
На відміну від сірки, діоксиди селену, телуру та полонію за звичайних умов - полімерні сполуки. Так,  $\text{SeO}_2$  має ланцюгову структуру, в якій атоми Селену у стані  $\text{sp}^3$ -гібридизації оточений трьома атомами Оксигену, що знаходяться у трьох вершинах сильно викривленого тетраедра. Четверта вершина зайнята неподіленою електронною парою Селену:



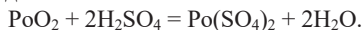
$\text{SO}_2$  - безбарвний газ із задушливим запахом сірки, що горить, густина 2,93 г/л у газоподібному стані за н.у., негорючий, отруйний. Концентрація  $\text{SO}_2$  у повітрі понад 30-50 мг/м<sup>3</sup> спричинює задишку, бронхіт, запалення легенів. На відміну від  $\text{SO}_2$ , діоксиди  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  та  $\text{PoO}_2$  - тверді речовини.  $\text{SeO}_2$  - біла блискуча тверда легка речовина,  $\text{TeO}_2$  - нелетка біла тверда речовина. Розчинність у воді  $\text{SeO}_2$  дуже велика,  $\text{TeO}_2$  - дуже мала.

Сульфур (IV) оксид є ангідридом сульфітної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Аналогічно діоксиди  $\text{SeO}_2$  та  $\text{TeO}_2$  є ангідридами селенітної  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  та телуритної  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  кислот:  
 $\text{EO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{EO}_3$  (E = Se, Te).

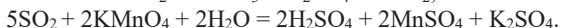
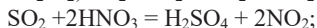
У ряді  $\text{SO}_2$  -  $\text{SeO}_2$  -  $\text{TeO}_2$  -  $\text{PoO}_2$  виразно спостерігається послаблення кислотних властивостей. Це виявляється, зокрема, у значному зменшенні розчинності у воді при переході від  $\text{SO}_2$  до  $\text{TeO}_2$ . Розчинність  $\text{SeO}_2$  у воді така ж, що і  $\text{SO}_2$  (36 : 1), а  $\text{TeO}_2$  - 1 : 150000. Крім того, якщо  $\text{SeO}_2$  - кислотний оксид, то  $\text{TeO}_2$  - амфотерний, взаємодіє і з розчинами лугів, і з кислотами:



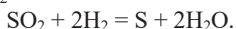
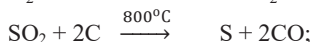
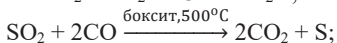
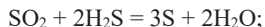
Діоксид же полонію з лугами реагує лише при сплавленні, а з кислотами взаємодіє як основний оксид:



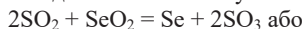
У діоксидах халькогени виявляють ступінь окиснення +4, який є для цих елементів проміжним. Тому сполуки E(IV) можуть бути як окисниками, так і відновниками, залежно від речовин, з якими вони реагують. Для сполук сульфуру(IV) характерніший прояв відновних властивостей, наприклад:



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



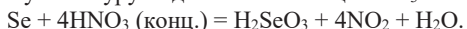
На відміну від сульфур діоксиду,  $\text{SeO}_2$  та  $\text{TeO}_2$  виявляють переважно окисні властивості, легко відновлюючись до вільного селену та телуру, наприклад:



Для окиснення ж похідних Se та Te(IV) необхідні сильні окисники, при цьому  $\text{SeO}_2$  та  $\text{TeO}_2$  переходять відповідно у  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  та  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ .

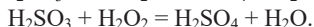
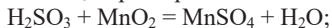
#### Сульфітна (сірчиста), селенітна (селениста) і телуритна (телуриста) кислоти

Сульфітна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$  у вільному стані не виділена, це двоосновна кислота середньої сили. На відміну від неї, селенітна кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  виділена у вільному стані. Це біла гігроскопічна тверда речовина, при  $70^\circ\text{C}$  легко втрачає воду та перетворюється на  $\text{SeO}_2$ . Телуритна кислота  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  існує лише у розбавленому розчині, оскільки схильна до полімеризації, тому з концентрованих розчинів випадає малорозчинний гідрат змінного складу  $\text{TeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Селенітна та телуритна кислоти виділяються у вільному стані при дії сильних кислот на їхні солі. Їх зручно добувати також окисненням селену та телуру за допомогою конц.  $\text{HNO}_3$ :

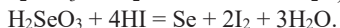
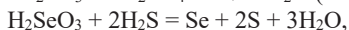


У ряді  $\text{H}_2\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{SeO}_3 - \text{H}_2\text{TeO}_3$  сила кислот зменшується. Якщо  $\text{H}_2\text{SO}_3$  є кислотою середньої сили, то  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  та  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  відносяться до слабких кислот і виявляють амфотерність (основна функція виражена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

Так само як і для  $\text{SO}_2$ , для  $\text{H}_2\text{SO}_3$  характерні відновні властивості:

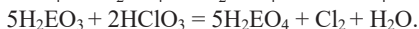


Окисні властивості для  $\text{H}_2\text{SO}_3$  менш характерні. Для селенітної і телуритної кислот окисні властивості характерніші, ніж відновні. Так, легко перебігають реакції:



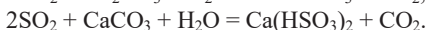
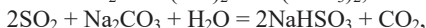
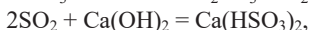
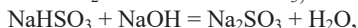
Окисні властивості телуритної кислоти виражені дещо слабше, ніж селенітної.

Відновні властивості селенітна та телуритна кислоти виявляють лише при взаємодії із сильними окисниками:

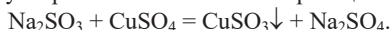


Будучи двоосновною, сульфїтна кислота дає два ряди солей: середні (сульфїти) та кислі (гїдросульфїти), що містять відповідно іони  $\text{SO}_3^{2-}$  та  $\text{HSO}_3^-$ . Селенїтна кислота також утворює два типи солей - селенїти, що містять іон  $\text{SeO}_3^{2-}$ , та гїдроселенїти, що містять іон  $\text{HSeO}_3^-$ .

Солі сульфїтної кислоти добувають взаємодією  $\text{SO}_2$  з лугами або карбонатами:



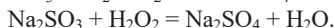
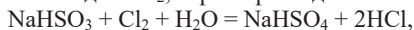
Нерозчинні сульфїти утворюються за обмінними реакціями у розчині:



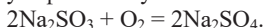
Селенїти добувають нейтралізацією розчинів  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , а телурити – розчиненням  $\text{TeO}_2$  у розчинах лугів.

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

Для сульфїтів, так само як і для  $\text{SO}_2$ , характерні відновні властивості:



Навіть у твердому вигляді сульфїти поступово окиснюються киснем повітря:



З наведених рівнянь видно, що сульфїти при взаємодії із сильними окисниками переходять у сульфати, тоді як при взаємодії із слабкими окисниками ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  у кислих розчинах) сульфїти переходять у дитіонати:



При нагріванні сульфїти диспропорціонують:



При термічному розкладанні твердих сульфїтів важких металів утворюються або оксид металу та  $\text{SO}_2$ , або, якщо оксид металу термічно нестабільний, метал,  $\text{O}_2$  та  $\text{SO}_2$ .

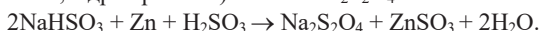
Гїдросульфїти при слабкому нагріванні перетворюються на дисульфїти, або піросульфїти:



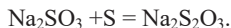
При сильнішому нагріванні відбувається реакція:



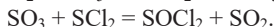
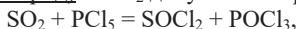
При відновленні сульфїтів у кислому розчині цинком утворюються солі дитіонїтної (дитіоністої, гїдросірчистої) кислоти  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ :



При нагріванні конц. розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  з порошкоподібною сіркою утворюється натрій тіосульфат:



Хлористий тіоніл (тіонілхлорид)  $\text{SOCl}_2$  добувають за реакціями:



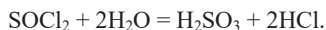
Його молекула має будову у вигляді тригональної піраміди:



Атом Сульфуру 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).

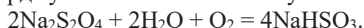
Хлористий тіоніл - безбарвна рідина з різким запахом, утворює на повітрі туман і спричинює сильний кашель,  $t_{\text{пл}} = -100^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = +76^\circ\text{C}$ .

Легко реагує з водою, повністю гідролізуючись з утворенням сульфітної кислоти:

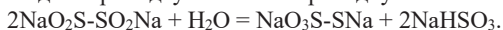


Переважаю вивчає відновні властивості. При сильному нагріванні розкладається з утворенням  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  і нижчих галогенідів.

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



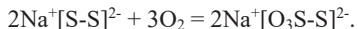
При нагріванні з водою при відсутності повітря відбувається взаємодія:



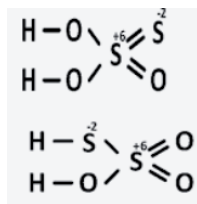
#### Тіосульфатна (тіосірчана) кислота та тіосульфати

Тіосульфатна кислота (стара назва - сіркуватиста)  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Її солі - тіосульфати - легко добувають кип'ятінням сірки з розчинами сульфітів та розкладанням дитіонітів.

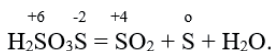
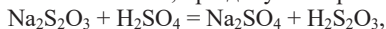
У промисловості тіосульфати добувають окисненням дисульфідів (полісульфідів) повітрям або іншими слабкими окисниками:



Тіосульфатній кислоті відповідають структури:



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

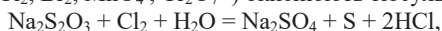


Її солі цілком стійкі, безбарвні та добре розчинні у воді.

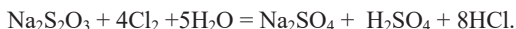
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - кислота сильна, за силою близька до сульфатної кислоти.

Тіосульфат-іон виявляє відновні властивості:

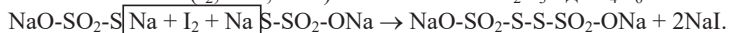
Сильні окисники ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) окиснюють тіосульфат до сульфату:



при надлишку  $\text{Cl}_2$



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

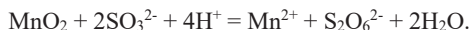


При термічному розкладанні тіосульфати дають сульфід, сульфат та сірку.

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

Дітіонова кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  не відноситься до політіонових, оскільки дітіонат не містить ланцюжків з атомів Сульфуру, у ньому дві пірамідальні групи  $\text{-SO}_3$  сполучені безпосередньо між собою:  $\text{O}_3\text{S-SO}_3$ , кут у кожного атома Сульфуру близький до тетраедра, мала відстань S-O (1,43 Å) дозволяє припустити характер подвійного зв'язку.

Дітіонат зазвичай добувають окисненням розчинів сульфіту або  $\text{SO}_2$  манган (IV) оксидом:



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



Аніон кислоти сам по собі абсолютно стійкий: розчини дітіонатів можна кип'ятити без розкладання. Хоча дітіонат-іон містить Сульфур у проміжному ступені окиснення, він стійкіше політіонатів до дії окисників і відновників. Солі дітіонової кислоти переважно добре розчинні у воді.

### Триоксиди

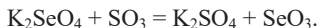
Триоксиди  $\text{EO}_3$ . Сульфур триоксид  $\text{SO}_3$  добувають каталітичним окисненням  $\text{SO}_2$  киснем повітря при температурі близько  $450^\circ\text{C}$ :



У лабораторії невеликі кількості сульфур(VI) оксиду добувають перегонкою олеуму або термічним розкладанням  $K_2S_2O_7$ :



Селен триоксид  $SeO_3$  добувають кип'ятінням калій селенату з рідким сульфур триоксидом:



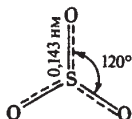
Добути  $SeO_3$  зневодненням  $H_2SeO_4$  не вдається.

Телур триоксид  $TeO_3$  утворюється при зневодненні  $H_6TeO_6$  при температурі 300-360 °C:



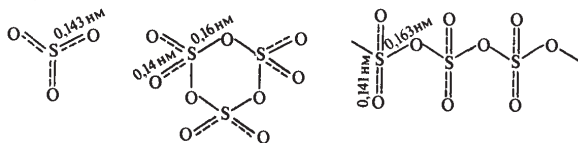
При вищих температурах  $TeO_3$  розкладається на  $TeO_2$  та кисень.

Оскільки для Сульфору(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 Сульфору в центрі ( $sp^2$ - гібридизація) :



Атоми Сульфору зв'язані з атомами Оксигену за допомогою  $p\pi$ - $p\pi$  та  $p\pi$ - $d\pi$ -зв'язків. Довжина зв'язків S-O така ж сама, як і у молекулі  $SO_2$ .

При охолодженні молекули  $SO_3$  полімеризуються у кільцеподібні або відкриті зигзагоподібні ланцюги:



Тому сульфур триоксид існує у вигляді кількох модифікацій:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .  $\alpha$ -форма утворюється при охолодженні газової фази, а при більшому охолодженні легко переходить у скловидну фазу. Складається в основному з молекул тримера.

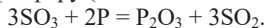
Триоксиди халькогенів є солетворними оксидами відповідних кислот. Сульфур триоксид бурхливо реагує з водою, утворюючи сульфатну кислоту, взаємодія супроводжується виділенням теплоти:



$SeO_3$  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:

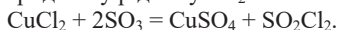


Всі оксиди  $EO_3$  - сильні окисники. Безводний  $SO_3$  спричинює виділення вільного йоду з калій йодиду, займання фосфору (відновлюється зазвичай до  $SO_2$ ):

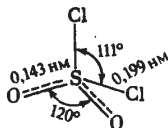


SeO<sub>3</sub> має настільки сильні окисні властивості, що окиснює навіть охолоджену хлоридну кислоту до вільного хлору, а TeO<sub>3</sub> - при нагріванні.

Сульфурилхлорид SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> утворюється при взаємодії SO<sub>2</sub> і Cl<sub>2</sub>. Може бути добутий взаємодією SO<sub>3</sub> з хлоридами у рідкому SO<sub>2</sub>:



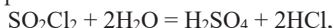
Він має таку будову у вигляді викривленого тетраедра:



Його можна розглядати як продукт заміщення обох гідроксилів у молекулі H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на атоми Хлору.

Сульфурилхлорид - різко пахнуча безбарвна масляниста рідина, густина 1,7 г/см<sup>3</sup>, t<sub>пл</sub> = -54 °C, t<sub>кип</sub> = +69 °C, отруйний, розкладається при t < 300 °C.

Є хлорангідридом сульфатної кислоти:



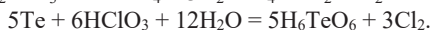
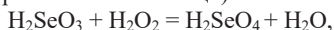
У вологому повітрі сильно димить. Сульфурилхлорид можна використати як хлоруючий агент.

#### Сульфатна (сірчана), селенова та телурова кислоти

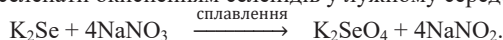
Сульфатна, селенова та телурова кислоти - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>.

Сульфатна кислота утворюється при взаємодії SO<sub>3</sub> з водою.

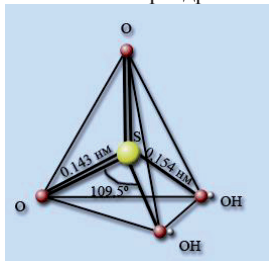
Селенову H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> та телурову H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub> кислоти добувають окисненням Se<sup>+4</sup> та Te<sup>+4</sup> або Se<sup>0</sup> та Te<sup>0</sup> сильними окисниками (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, царська горілка, суміш нітратної та хромової кислот тощо):



Можна добути селенати окисненням селенідів у лужному середовищі:



Будова молекули сульфатної кислоти тетраедрична:



Чиста сульфатна кислота - безбарвна в'язка масляниста рідина без запаху, має звичай густину 1,84 г/см<sup>3</sup>, t<sub>пл</sub> = +10,37 °C, t<sub>кип</sub> = +296,2 °C (з розкладанням), ΔH<sub>f</sub> = -10,73 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 сульфатної кислоти у воді супроводжується значним виділенням тепла. Щоб уникнути розбризкування рідини, слід вливати при перемішуванні кислоту у воду, а не навпаки. Попадання  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на шкіру призводить до важких опіків.

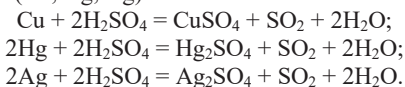
Селенова та телурова кислоти - безбарвні кристалічні речовини, розчинні у воді ( $\text{H}_6\text{TeO}_6$  - при нагріванні).  $t_{\text{пл}} \text{H}_2\text{SeO}_4 = 57^\circ\text{C}$ , її концентровані розчини в'язкі, схожі на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

У водних розчинах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поводить ся як сильна двоосновна кислота. Селенова кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  (мета-форма) за силою близька до сульфатної, а телурова кислота  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  (орто-форма) значно слабша. В оротелурової кислоти всі шість атомів Гідрогену можуть бути заміщені на метал; так, добути оротелурати  $\text{Ag}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{Hg}_6\text{TeO}_6$ . При нагріванні  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  у запаяних ампулах утворюється сиропоподібна маса, що переходить у кристали - метателурову кислоту  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ , яка набагато сильніша за орто-форму. Розчини  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  поступово перетворюються на орто-кислоту.

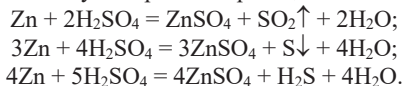
Концентрована сульфатна кислота - сильний окисник, а селенова кислота - ще сильніший окисник, ніж  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Телурова кислота як окисник слабша, ніж  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Залежно від сили відновника продуктами відновлення концентрованої сульфатної кислоти можуть бути сульфур діоксид, сірка та сірководень.

У холодній концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Be, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni стійкі, вони пасивуються за рахунок утворення оксидної плівки.

Концентрована холодна  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на легкі метали діє з утворенням солі,  $\text{H}_2\text{S}$  та води; гаряча конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  взаємодіє майже зі всіма металами, зокрема з металами, що стоять у ряді напруг після водню (Cu, Hg, Ag):

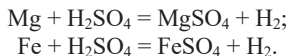


При взаємодії з цинком можуть перебігати реакції:



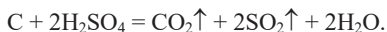
Стійкі по відношенню до  $\text{H}_2\text{SO}_4$  золото та платинові метали.

Розбавлена сульфатна кислота окисних властивостей за рахунок  $\text{S}^{+6}$  не виявляє. Вона реагує з металами, електродний потенціал яких негативний, з виділенням водню:



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

Концентрована сульфатна кислота окиснює HI та HBr (але не HCl) до вільних галогенів, вугілля - до  $\text{CO}_2$ , сірку - до  $\text{SO}_2$ , наприклад:



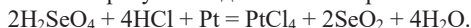
Будучи сильнішим окисником,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  окиснює концентровану хлоридну кислоту:



Сульфатна 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 хлоридної кислот розчиняє її за рахунок виділення атомарного Хлору:



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



Селенова кислота, так само як і сульфатна, енергійно сполучається з водою та обвуглює органічні речовини.

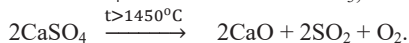
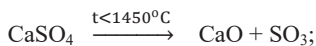
Як сильна двоосновна кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дає два ряди солей: середні (сульфати) та кислі (гідросульфати), причому гідросульфати у твердому стані виділені лише для активних металів, а для більшості металів відомі лише у розчині.

Сульфати можна добувати такими методами:

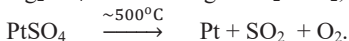
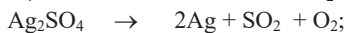
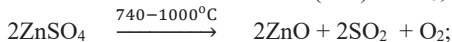
- 1) при розчиненні металу у розб. або конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- 2) при нейтралізації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  основою,
- 3) при розкладанні солей деяких летких кислот конц. сульфатною кислотою,
- 4) важкорозчинні сульфати осаджують з водних розчинів розчинних солей відповідних металів додаванням  $\text{H}_2\text{SO}_4$  або розчинних сульфатів,
- 5) деякі сульфіді та сульфіти повільно окиснюються на повітрі, утворюючи сульфати,
- 6) кислі сульфати утворюються при обробці середніх сульфатів розрахованою кількістю або надлишком конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



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



Сульфати менш активних металів розкладаються при нижчих температурах:



Тобто термічна стійкість сульфатів збільшується із зростанням активності металу.

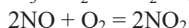
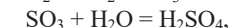
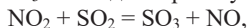
Гідросульфати при нагріванні виділяють воду та перетворюються на дисульфати:



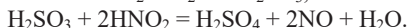
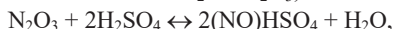
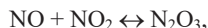
При подальшому нагріванні виділяється  $\text{SO}_3$ :



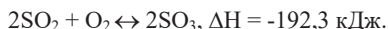
Для промислового добування сульфатної кислоти застосовують два методи: нітрозний та контактний. Вихідним продуктом в обох методах є  $\text{SO}_2$ , що утворюється при спалюванні на повітрі сірки або  $\text{FeS}_2$ . У старому нітрозному методі каталізаторами окиснення  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  є оксиди нітрогену:



Фактично процес складніший, в ньому бере участь  $\text{NOHSO}_4$  – нітрозилсульфатна кислота:

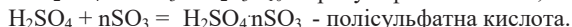
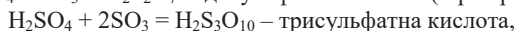


Сучасний метод добування сульфатної кислоти – контактний. Його основою є реакція:



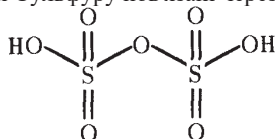
Каталізатори –  $\text{V}_2\text{O}_5$  або Pt. Добутий  $\text{SO}_3$  розчиняють у конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Розчин  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  має технічну назву олеум, що підкреслює його велику в'язкість (олеум – лат. - масло). У промисловості виробляють олеум із вмістом 20-65 %  $\text{SO}_3$ . При розчиненні  $\text{SO}_3$  у конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворюється серія полісульфатних кислот:



Олеум – густа масляниста рідина, що димить на повітрі через виділення  $\text{SO}_3$ .

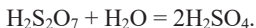
Дисульфатна (піросірчана (двосірчана, дисірчана) кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  є представником полісульфатних кислот (коли  $n=1$ ). Вона виділяється при охолодженні до кімнатної температури еквімолярних сумішей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{SO}_3$ . Рентгенографічно показано, що в іоні  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  атоми Сульфуру пов'язані через оксигеновий місток:



Кути у кожного атома Сульфуру 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 S-O-S розриваються і полісульфатні кислоти перетворюються на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



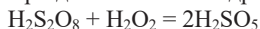
Дисульфатна кислота використовується у виробництві різних органічних речовин. Її солі – дисульфати (піросульфати) - безбарвні кристалічні речовини, при розчиненні у воді перетворюються на гідросульфати.

### Пероксокислоти

Пероксокислоти:  $\text{H}_2\text{SO}_5$  - пероксомоносульфатна (пероксомоносірчана) кислота (кислота Каро) та  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  - пероксодисульфатна (пероксодисірчана, надсірчана) кислота. Кислоту  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  добувають електрохімічним окисненням сульфатної кислоти (див. добування  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) або взаємодією хлорсульфонової кислоти з гідроген перексидом:



Кислота  $\text{H}_2\text{SO}_5$  утворюється при дії 100 %-ного гідроген перексиду на  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :



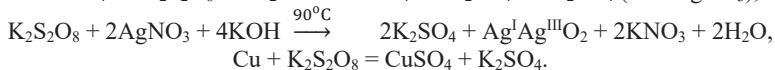
або при гідролізі  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , а також при дії конц. розчину гідроген перексиду на сульфатну кислоту:



Обидві кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_5$  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 розкладанням).

Кислота  $\text{H}_2\text{SO}_5$  одноосновна, оскільки атом Гідрогену, зв'язаний з пероксидною групою, практично не відщеплюється. Її солі дуже нестійкі та легко розкладаються.

Пероксосульфатні кислоти та їхні солі - пероксосульфати - сильні окисники, сильніші, ніж  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Оскільки залишок гідроген перексиду в  $\text{H}_2\text{SO}_5$  менш заміщений, то  $\text{H}_2\text{SO}_5$  - ще сильніший окисник, ніж  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

### 5. Елементи VA групи Періодичної системи

Деякі константи і характеристики елементів VA групи представлені у табл. 5.1.

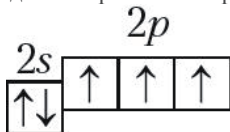
Таблиця 5.1. Деякі константи і характеристики елементів VA групи

|                                     | N                                                      | P                       | As                      | Sb                                                      | Bi                       |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------|
| Порядковий номер                    | 7                                                      | 15                      | 33                      | 51                                                      | 83                       |
| Відносна атомна маса                | 14,0067                                                | 30,9738                 | 74,9216                 | 121,75                                                  | 208,980                  |
| Валентні електрони                  | $2s^2 2p^3$                                            | $3s^2 3p^3$             | $4s^2 4p^3$             | $5s^2 5p^3$                                             | $6s^2 6p^3$              |
| Радіус атома в нм                   |                                                        |                         |                         |                                                         |                          |
| металевий                           | 0,071                                                  | 0,13                    | 0,148                   | 0,161                                                   | 0,182                    |
| ковалентний                         | 0,070                                                  | 0,110                   | 0,118                   | 0,136                                                   | 0,146                    |
| Умовний радіус іону $E^{3-}$ , нм   | 0,148                                                  | 0,186                   | 0,192                   | 0,208                                                   | 0,213                    |
| іону $E^{5+}$ , нм                  | 0,015                                                  | 0,035                   | 0,047                   | 0,062                                                   | 0,074                    |
| Потенціал іонізації, еВ             |                                                        |                         |                         |                                                         |                          |
| I                                   | 14,53                                                  | 10,484                  | 9,81                    | 8,639                                                   | 7,287                    |
| II                                  | 29,60                                                  | 19,72                   | 18,63                   | 16,5                                                    | 16,17                    |
| III                                 | 47,43                                                  | 30,15                   | 28,34                   | 25,3                                                    | 25,56                    |
| Спорідненість до електрону, еВ      | -0,20                                                  | 0,80                    | 1,07                    | 0,94                                                    | 0,95                     |
| Електронегативність                 | 3                                                      | 2,1                     | 2                       | 1,9                                                     | 1,9                      |
| Ступені окиснення у сполуках        | -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5                      | -3, +1, +3, (+4), +5    | -3, +3, +5              | -3, +3, +5                                              | (-3), +3, +5             |
| Природні ізотопи                    | $^{14}\text{N}$ (99,635%),<br>$^{15}\text{N}$ (0,365%) | $^{31}\text{P}$ (100%)  | $^{75}\text{As}$ (100%) | $^{121}\text{Sb}$ (57,3%),<br>$^{123}\text{Sb}$ (42,7%) | $^{209}\text{Bi}$ (100%) |
| Вміст у земній корі, мол. частки, % | 0,25                                                   | 0,05                    | $1,5 \cdot 10^{-4}$     | $5 \cdot 10^{-6}$                                       | $1,7 \cdot 10^{-6}$      |
| Формула (при $t_{\text{кімн}}$ )    | $\text{N}_2$ (г)                                       | Білий $\text{P}_4$ (кр) | Сірий $\text{As}$ (кр)  | Метал. $\text{Sb}$ (кр)                                 | Метал. $\text{Bi}$ (кр)  |

|                            |                                                           |                                                                                    |                                                                                      |                                                  |                                                  |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
|                            |                                                           | Фіолет.<br>Р(кр)<br>Чорний<br>Р(кр)                                                | Жовтий<br>As <sub>4</sub> (кр)                                                       | Чорний<br>Sb <sub>4</sub> (кр)                   |                                                  |
| Густина, г/см <sup>3</sup> | 1,027<br>(-253 °C)                                        | 1,82(білий)                                                                        | 5,72(сірий)                                                                          | 6,68(мет.)                                       | 9,80                                             |
| t <sub>пл</sub> , °C       | -210,0                                                    | +44,1 (біл.)                                                                       | 817 (при<br>3,6 МПа)                                                                 | 630,5                                            | 271,3                                            |
| t <sub>кип</sub> , °C      | -195,8                                                    | +287,3<br>(біл.)                                                                   | 615                                                                                  | 1635                                             | 1564                                             |
| Металевий<br>характер      | Неметал                                                   | →                                                                                  |                                                                                      |                                                  | Метал                                            |
| Гідроксиди                 | HNO <sub>3</sub><br>сильна<br>кислота<br>HNO <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub><br>слабкі кислоти<br>H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> | H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub><br>слабкі кислоти<br>H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> | -<br>Sb(OH) <sub>3</sub><br>амфотерні гідроксиди | -<br>Bi(OH) <sub>3</sub><br>амфотерні гідроксиди |
| Водневі<br>сполуки         | NH <sub>3</sub><br>аміак                                  | PH <sub>3</sub><br>фосфін                                                          | AsH <sub>3</sub><br>арсин                                                            | SbH <sub>3</sub><br>стибін                       | -                                                |
| ← зростання стійкості      |                                                           |                                                                                    |                                                                                      |                                                  |                                                  |

### 5.1. Нітроген

Будова атома. Відповідно до правила Хунда атом Нітрогену в збудженому стані характеризується трьома 2p-електронами з неспареними спінами, які займають p<sub>x</sub>-, p<sub>y</sub>- і p<sub>z</sub>-орбіталі, при наявності двох спарених електронів 2s-орбіталі :



Завдяки трьом неспареним електронам атоми Нітрогену можуть шляхом комбінації з атомами того ж самого 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 Нітрогену немає можливості промотування з переходом у збуджений стан. Тому максимальне число зв'язків атома Нітрогену у його сполуках дорівнює чотирьом, причому три ковалентні зв'язки можуть бути утворені за обмінним механізмом, а один - за донорно- акцепторним.

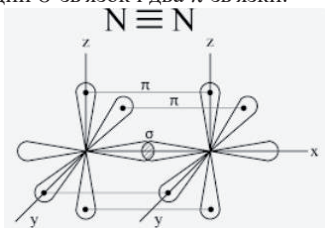
Поширення Нітрогену. Основна маса Нітрогену на Землі зосереджена в атмосфері (78,1 об. % або 75,6 мас. %) у вигляді простої речовини N<sub>2</sub>, що становить близько 4·10<sup>15</sup> т.

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

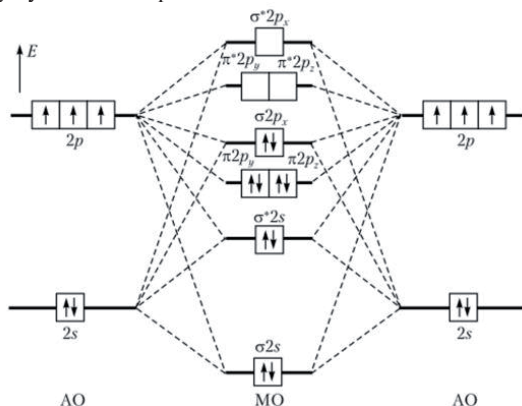
$\text{NaNO}_3$  - чилійська селітра,  
 $\text{KNO}_3$  - індійська селітра,  
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  - норвезька селітра.

У поверхневих зонах земної кори трапляються також солі амонію. У повітрі зв'язаний Нітроген міститься у вигляді аміаку, що утворюється при гнитті нітрогеновмісних органічних сполук, нітроген оксиду  $\text{NO}$  і нітроген діоксиду  $\text{NO}_2$ . У вигляді складних органічних похідних Нітроген входить до складу усіх рослинних і тваринних організмів: білкові речовини (протеїни та протеїди, що містять специфічну для макромолекул білків пептидну групу  $-\text{CO}-\text{NH}-$ ), нуклеїнові кислоти, кінцеві продукти обміну речовин – карбамід (сечовина) і сечова кислота. Зв'язаний Нітроген міститься у нафті (до 1,5 мас. %), кам'яних вугіллях (до 2,5 мас. %). Нітроген виявлений у газових туманностях і сонячній атмосфері, на Урані та Нептуні та ін.

Будова молекули азоту. Метод ВЗ. Якщо два атоми Нітрогену наближаються один до одного вздовж осі  $x$ , то при достатньому зближенні дві  $2p_x$ -орбіталі перекриваються з утворенням загальної електронної хмари, розташованої вздовж осі, що з'єднує ядра атомів, тобто утворюється  $\sigma$ -зв'язок. Орбіталі  $2p_y$  і  $2p_z$  також перекриваються, але з утворенням  $\pi$ -зв'язків. Таким чином, у молекулі  $\text{N}_2$  є три неоднакові хімічні зв'язки: один  $\sigma$ -зв'язок і два  $\pi$ -зв'язки.



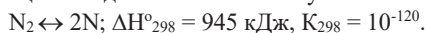
Метод МО. У молекулі  $\text{N}_2$  на її орбіталях розміщується 10 електронів: 8 зв'язуючих і 2 розпушуючих електрони.



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

$$\text{Порядок зв'язку} = \frac{8-2}{2} = 3.$$

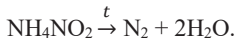
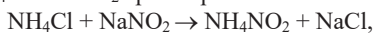
Отже, у молекулі  $N_2$  є потрійний зв'язок. Внаслідок цього молекула азоту виключно міцна, це найміцніша з двохатомних молекул:



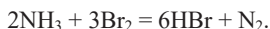
Крім високої міцності, молекула азоту відрізняється виключно малою між'ядерною відстанню ( $d_{N-N} = 0,1095 \text{ нм}$ ). Навіть при 3000 К ступінь дисоціації молекулярного азоту досягає всього лише 0,075 %. Внаслідок ендотермічності процесу дисоціації константа рівноваги цього процесу зростає із збільшенням 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 у молекулі  $N_2$  пояснюється широка поширеність вільного азоту в атмосфері, а також те, що більшість простих сполук Нітрогену ендотермічні, навіть якщо вони мають міцні зв'язки, і є досить реакційноздатними. Інертність у молекулярному стані разом з великою активністю у різних сполуках є характерною особливістю Нітрогену.

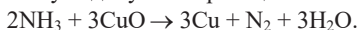
Добування азоту. У лабораторії невеликі кількості  $N_2$  зручно добувати змішуванням розчинів  $NH_4Cl$  і  $NaNO_2$  при нагріванні:



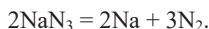
Азот можна також добути окисненням аміаку, наприклад бромом або хлорним вапном:



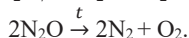
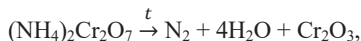
Хімічно чистий азот може бути добутий за реакцією аміаку з купрум(II) оксидом:



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



Азот утворюється також у реакціях внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення:

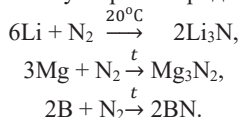


У промисловості азот добувають ректифікацією рідкого повітря. Іншим джерелом добування азоту в техніці служить генераторний газ.

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.

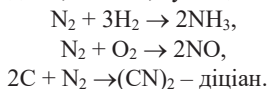
Хімічні властивості азоту. При кімнатній температурі азот реагує лише з літієм. З іншими металами (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Ti, U, Th) та неметалами (B, Si) при дуже високих температурах азот також утворює нітриди:



При кімнатній температурі молекула  $\text{N}_2$  може також виступати як  $\pi$ -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 Нітроген поступається лише Оксигену та Флуору, то лише у зв'язках з атомами O та F атом N поляризований позитивно.

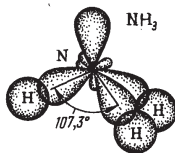
При підвищених температурах та тиску та у присутності каталізаторів азот безпосередньо сполучається з воднем, киснем, вуглецем та іншими елементами:



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

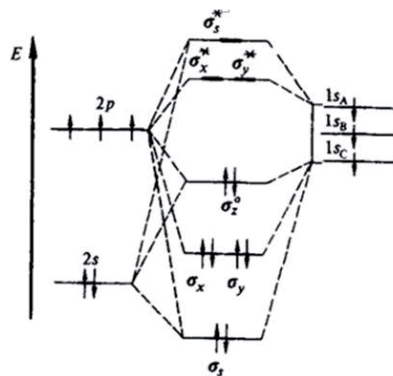
### Аміак

Молекула  $\text{NH}_3$  має форму тригональної піраміди зі стороною основи 0,16 нм і висотою 0,038 нм ( $d_{\text{NH}} = 0,101$  нм,  $\angle\text{HNN} = 107,3^\circ$ ). Відповідно до теорії ВЗ, атом Нітрогену в молекулі  $\text{NH}_3$  знаходиться у стані  $\text{sp}^3$ -гібридизації. З чотирьох  $\text{sp}^3$ -гібридних орбіталей Нітрогену три орбіталі є зв'язуючими і утворюють три  $\sigma$ -зв'язки з трьома атомами Гідрогену, а четверта орбіталь зайнята незв'язуючою електронною парою. Незв'язуюча електронна хмара витягнута від ядра атома Нітрогену в напрямку, протилежному від площини, в якій знаходяться атоми Гідрогену.



Оскільки електрони зв'язків NH досить сильно зміщені від Гідрогену до Нітрогену ( $r_{\text{HN}} = 0,28$ ), а незв'язуюча електронна хмара чітко орієнтована у просторі, то молекула аміаку в цілому характеризується високою полярністю (довжина диполя 0,31 пм,  $\mu = 0,49 \cdot 10^{-29}$  Клм).

Відповідно до теорії МО, у молекулі аміаку заповнюються три зв'язуючі та одна майже незв'язуюча молекулярні  $\sigma$ -орбіталі:



Орбіталі N    Орбіталі NH<sub>3</sub>    Орбіталі H

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

Із семи вихідних АО (2s-, 2p<sub>x</sub>-, 2p<sub>y</sub>-, 2p<sub>z</sub>-орбіталей Нітрогену та 1s-орбіталей трьох атомів Гідрогену) виникає сім МО: три  $\sigma^{3b}$ , три  $\sigma^{0zp}$  і одна незв'язуюча  $\sigma_z$ .

Відповідно до характеру розподілу електронів по МО молекула NH<sub>3</sub> 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, так само як і у воді, молекули асоційовані за рахунок водневих зв'язків.

**Фізичні властивості.** Аміак NH<sub>3</sub> - 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 °С близько 700 об'ємів NH<sub>3</sub>, а при 0 °С - 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<sub>3</sub> у повітрі промислових підприємств становить 20 мг/м<sup>3</sup>.

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

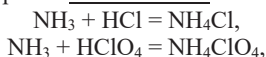
а) Типові реакції аміаку як основи:

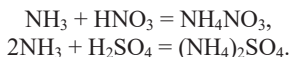


( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , аміак - слабка основа).

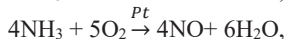
Іонна сполука NH<sub>4</sub>OH (гідроксид амонію) не існує, при взаємодії іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup> та OH<sup>-</sup> утворюються молекули NH<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>O. З водних розчинів аміаку виділяються стійкі лише при низькій температурі кристалогідрати NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O та 2NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>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:

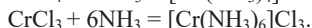
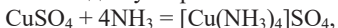




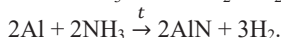
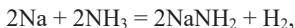
б) Типові реакції аміаку як відновника (він зазвичай окиснюється до вільного азоту):



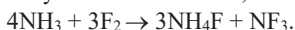
в) Типові реакції аміаку як ліганда з утворенням амінокомплексів:



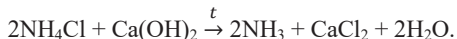
Як окисник аміак виступає дуже рідко (за рахунок зниження ступеня окиснення Гідрогену). Так, при високих температурах аміак здатний заміщати свої Гідрогени на метал. При цьому добувають аміди, що містять  $\text{NH}_2^-$ , іміди, що містять  $\text{NH}^-$ , і нітриди, що містять  $\text{N}^{3-}$ . Наприклад:



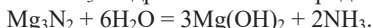
Можливе заміщення Гідрогену не лише на метал, але й на неметал:



Добування аміаку в лабораторії. Невеликі кількості  $\text{NH}_3$  можна добути взаємодією луку із сіллю амонію:



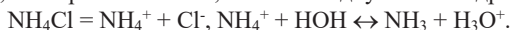
Зручний спосіб добування  $\text{NH}_3$  - гідроліз йонних нітридів:



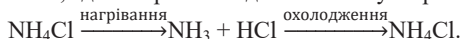
Промисловий синтез аміаку - синтез з азоту та водню (метод Габера - Боша):



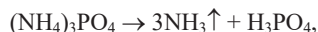
Солі амонію містять іон  $\text{NH}_4^+$ . Амонійні солі сильних кислот у воді повністю дисоціюють на іони, і їхні розчини кислі, оскільки відбувається гідроліз за катіоном:



Солі амонію при нагріванні досить легко розкладаються, причому природа кінцевих продуктів термічного розкладання в основному залежить від властивостей утворюючої аніон кислоти. Якщо кислота легка та не є окисником, то при нагріванні виділяються  $\text{NH}_3$  та кислота, здатні при охолодженні знов утворити сіль:



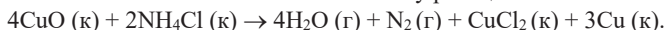
Якщо кислота нелетка та не є окисником, то при розкладанні солі амонію виділяються аміак та кислота або кисла сіль:



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



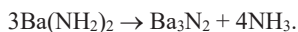
(Рівняння реакцій з утворенням вільного азоту див. у розділі «Добування азоту»). Термічна стійкість солей амонію зростає із збільшенням сили кислоти. Відновна активність солі амонію виявляється також у реакції:



### Нітриди

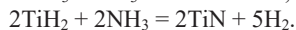
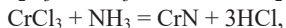
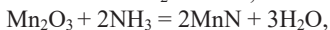
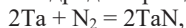
Нітриди - сполуки Нітрогену з металами та позитивнішими неметалами. Нітриди утворюються при заміщенні у молекулі аміаку всіх трьох атомів Гідрогену атомами металу або неметалу. За типом хімічного зв'язку нітриди підрозділяють на йонні (солеподібні), ковалентні та металоподібні (із структурою впровадження).

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

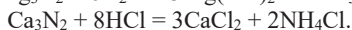
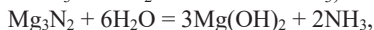
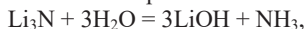


Ковалентні нітриди утворюються при взаємодії з азотом р-елементів (B, Al, Si, Ge, P, S, Se, Te тощо).

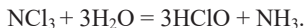
Нітриди із структурою впровадження зазвичай добувають нагріванням металу в атмосфері азоту або аміаку при 1100-1200 °С. Як вихідні речовини можуть застосовуватися оксиди, галогеніди та гідриди перехідних металів:



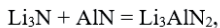
Нітриди, утворені активними металами, вже при кімнатній температурі розкладаються водою та розбавленими мінеральними кислотами:



Ковалентні полімерні нітриди (BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> тощо) при кімнатній температурі стійкі до дії води та кислот. З нітрідів галогенів у вільному вигляді виділений лише рідкий NCl<sub>3</sub>, що є кислотною сполукою:



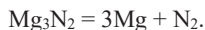
Взаємодія основних нітрідів з кислотними призводить до утворення змішаних нітрідів:



основний      кислотний

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

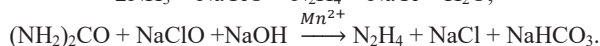
Солеподібні нітриди при високій температурі термічно дисоціюють на складові частини, наприклад:



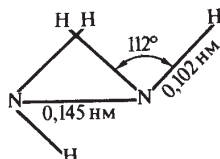
Хлор нітрид легко розкладається з вибухом. Нітриди BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> стійкі і починають розкладатися на елементи лише при температурах вищих 1000 °С.

### Гідразин

Гідразин  $N_2H_4$  у промисловості добувають обережним окисненням аміаку у концентрованому водному розчині натрій гіпохлоритом (метод Рашига) і окисненням карбаміду:



Молекула  $N_2H_4$  складається з двох груп  $NH_2$ , повернутих один щодо одного:



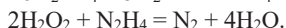
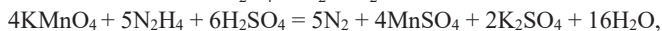
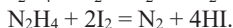
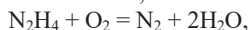
Гідразин - безбарвна димляча рідина із запахом, що нагадує запах аміаку,  $t_{пл} = +1,4\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{кип} = +113,5\text{ }^{\circ}C$ , змішується з водою та спиртом у всіх співвідношеннях. Отруйний, при нагріванні у присутності  $O_2$  вибухає.

За хімічними властивостями гідразин багато у чому схожий на аміак.  $N_2H_4$  - двокислотна основа, слабша, ніж аміак:



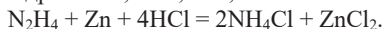
Так само як і гідроксид амонію, гідроксиди катіонів  $N_2H_5^+$  та  $N_2H_6^{2+}$  як індивідуальні речовини не існують. Відомо два типи солей гідразину, відповідні катіонам  $N_2H_5^+$  та  $N_2H_6^{2+}$ , наприклад:  $[NH_2-NH_3]^+Cl^-$  та  $[NH_3-NH_3]^{2+}Cl_2^-$ . Оскільки гідразин основа слабка, його солі легко гідролізуються.

Хоча ступінь окиснення Нітрогену в гідразині (-2) вищий, ніж в аміаку, гідразин є сильнішим відновником, ніж аміак, окиснюється зазвичай до  $N_2$ . На відміну від аміаку, гідразин окиснюється не лише киснем, але й повітрям та йодом:



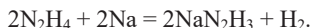
Гідразин відновлює іони благородних металів, наприклад аміачний розчин аргентуму до вільного металу; переводить купрум(II) у купрум(I).

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



Гідразин, подібно до аміаку, здатний утворювати координаційні сполуки з іонами металів, наприклад  $[Zn(N_2H_4)_2Cl_2]$ .

При взаємодії гідразину з активними металами утворюються гідразиніди, наприклад:



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

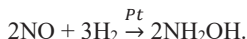
### Гідроксиламін

Гідроксиламін  $\text{NH}_2\text{OH}$  - аналог  $\text{NH}_3$ , в якому один атом Гідрогену заміщений групою  $\text{OH}$ , - добувають електрохімічним відновленням нітратної кислоти зі свинцевим катодом:

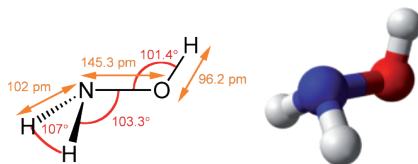


Можна також відновлювати нітрати або нітрити дією  $\text{SO}_2$  (Ф. Рашиг).

Інший спосіб - пропускання  $\text{NO}$  та  $\text{H}_2$  крізь суспензію платини (каталізатор) у розбавленій хлоридній кислоті:



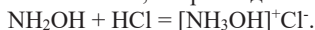
Молекула гідроксиламіну має форму піраміди, у вершині якої знаходиться атом Нітрогену, а в основі розташовуються атоми Оксигену та Гідрогену. Будову молекули можна представити так:



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

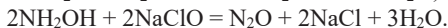
У воді гідроксиламін реагує як слабка основа, проте його основна функція виражена ще слабше, ніж у аміаку та гідразину.

З кислотами дає солі гідроксиламонію, наприклад:



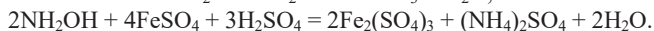
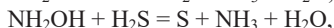
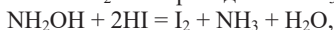
Солі гідроксиламонію - стійкі безбарвні кристалічні речовини, розчинні у воді. Їхні розчини мають кислу реакцію внаслідок гідролізу.

Оскільки ступінь окиснення Нітрогену в гідроксиламіні дорівнює -1, то він може виявляти як відновні, так само й окисні властивості. Окисно-відновні властивості гідроксиламіну залежать від реакції середовища. У лужному середовищі він є досить сильним відновником, а в кислому - виразно виявляє властивості окисника. У цілому для гідроксиламіну характерніші відновні властивості. При дії на нього окисників виділяються  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  або  $\text{HNO}_2$ . Проте гідроксиламін слабший відновник, ніж гідразин:



Гідроксиламін відновлює солі Ауруму та Меркурію до металів, проте не діє на солі Платини. Солі  $\text{Cu(II)}$  він відновлює до  $\text{Cu(I)}$ , але не до металу.

При взаємодії з відновниками  $\text{NH}_2\text{OH}$  переходить в  $\text{NH}_3$  або  $\text{NH}_4^+$ :

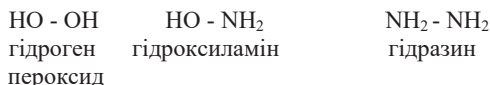


Гідроксиламін легко розкладається (особливо при нагріванні) за механізмом диспропорціонування:



Будучи донором електронних пар, гідроксиламін може служити лігандом у комплексах:  $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_3$ .

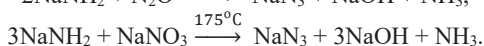
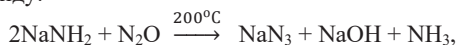
Гідроксиламін займає проміжне положення між гідроген пероксидом і гідразиним:



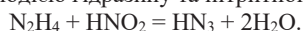
У ряді  $\text{H}_2\text{O}_2$  -  $\text{NH}_2\text{OH}$  -  $\text{N}_2\text{H}_4$  окисна активність падає, а відновна зростає: для  $\text{H}_2\text{O}_2$  найхарактерніші окисні властивості, для  $\text{N}_2\text{H}_4$  - відновні, а  $\text{NH}_2\text{OH}$  є відновником у лужному середовищі і окисником в кислому.

#### Гідрогеназид

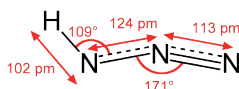
Гідрогеназид  $\text{HN}_3$  добувають дією фосфатної кислоти на натрій азид  $\text{NaN}_3$ , який синтезують з натрій амідом:



Можна добути  $\text{HN}_3$  взаємодією гідразину та нітритної кислоти:



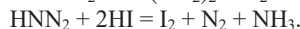
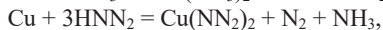
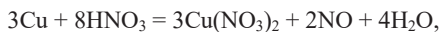
Молекула  $\text{HN}_3$  має таку будову:



$\text{HN}_3$  - безбарвна летка рідина з різким запахом,  $t_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = +35,7^\circ\text{C}$ , розчиняється у воді, отруйна і вибухонебезпечна.

У водному розчині  $\text{HN}_3$  - слабка азидна кислота ( $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ), що дисоціює на іони  $\text{H}^+$  і  $\text{N}_3^-$ . За силою близька до оцтової, а за розчинністю солей (азидів) схожа на соляну: азиди лужних металів легко розчиняються у воді, азиди аргентуму  $\text{AgN}_3$ , плюмбуму  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  і меркурію  $\text{HgN}_3$  важкорозчинні.

Іон  $\text{NN}_2^-$  проявляє як окисні, так само і відновні властивості, більш характерні окисні властивості. За окисними властивостями  $\text{HNN}_2$  дуже нагадує  $\text{HNO}_3$ , наприклад:

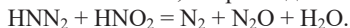


Суміш концентрованих  $\text{HCl}$  і  $\text{HN}_3$ , подібно царській горілиці, - сильний окисник за рахунок виникнення атомарного Хлору:

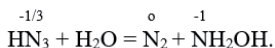


Ця суміш здатна розчиняти навіть благородні метали.

Окиснити  $\text{HN}_3$  можуть сильні окисники, наприклад:

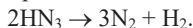


У розбавлених розчинах азидна кислота повільно диспропорціонує:



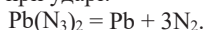
Відомі комплекси перехідних металів, в яких азид-іон  $\text{N}_3^-$  є лігандом.

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



У водному або бензольному розчині ця кислота менш небезпечна.

Азиди лужних і лужноземельних металів (крім  $\text{LiN}_3$ ) при повільному нагріванні стійкі аж до температури плавлення і вибухають лише при швидкому нагріванні до високої температури. Азиди важких металів зазвичай вибухові. Азиди купруму та ртуті вибухають при кімнатній температурі. Азиди плумбуму, барію, аргентуму сильно вибухають при нагріванні і при ударі:



На цьому ґрунтується використання плумбум азиду в детонаційних капсулах.

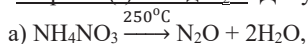
### Оксигенові сполуки Нітрогену

Деякі константи і характеристики оксидів Нітрогену та відповідних кислот представлені у табл. 5.2.

В оксидах різного складу Нітроген проявляє ступені окиснення від +1 до +5: нітроген(I) оксид  $\text{N}_2\text{O}$ , нітроген(II) оксид  $\text{NO}$ , нітроген(III) оксид  $\text{N}_2\text{O}_3$ , нітроген(IV) оксид  $\text{NO}_2$ , нітроген(V) оксид  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Всі оксиди Нітрогену, крім  $\text{N}_2\text{O}_5$ , - ендотермічні сполуки. Разом з тим всі оксиди - міцні сполуки, що пов'язано з наявністю в їхніх молекулах міцних кратних зв'язків  $\text{N}=\text{O}$  або  $\text{N}=\text{N}$ . Для всіх оксидів Нітрогену зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу позитивна, що говорить про неможливість прямого сполучення азоту з киснем за звичайних умов. Винятком є  $\text{NO}$ , бо  $\Delta S > 0$  і при температурах порядку 6000-7000 °C  $\Delta G$  стає негативним, тобто при цих температурах стає можливим перебіг реакції синтезу нітроген(II) оксиду з елементів.

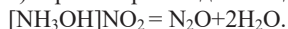
Всі оксиди Нітрогену - ковалентні сполуки. Лише  $\text{N}_2\text{O}_5$  у твердому стані складається з іонів  $\text{NO}_2^+$  і  $\text{NO}_3^-$ . За винятком  $\text{N}_2\text{O}$ , все оксиди Нітрогену надзвичайно отруйні.

Нітроген(I) оксид  $\text{N}_2\text{O}$ . Добування:



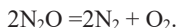
б) відновлення нітритів та нітратів,

в) термічне розкладання гідроксиламоній нітриту

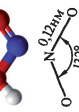
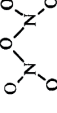


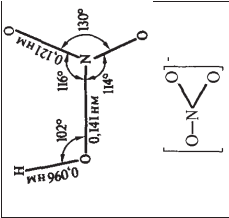
$\text{N}_2\text{O}$  - несолетворний оксид, він не реагує ні з водою, ні з кислотами, ні з лугами. Проте відома кислота  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  - гіпонітритна (азотнуватиста), в якій Нітроген також має ступінь окиснення +1.

Нітроген(I) оксид хімічно малоактивний. При звичайній температурі не реагує навіть з галогенами, лужними металами та озоном. При температурах вищих 500 °C розкладається за реакцією:

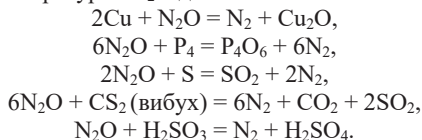


Таблиця 5.2. Деякі константи і характеристики оксигенових сполук Нітрогену

| Ст.ок. | Сполука                                             | $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$     | $\Delta G_{\text{f}}, \text{кДж/моль}$ | Фізичні властивості                                                                                                  | Хімічна будова молекули                                                                                                    |
|--------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| +1     | $\text{N}_2\text{O}$<br>нітроген(I)<br>оксид        | -91                             | -88,5                                | +104,1                                 | Безбарвний газ із слабким присмним запахом та солодкуватим смаком, розчинність 0,63 об. в 1 об. $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{:}\ddot{\text{N}}\equiv\text{N}^+\equiv\ddot{\text{O}}\text{:}$<br>$\mu=0,05\cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ |
| +2     | $\text{NO}$<br>нітроген(II)<br>оксид                | -163,6                          | -151,6                               | +81                                    | Безбарвний газ, розчинність 0,08 об. в 1 об. $\text{H}_2\text{O}$ (298 K)                                            | $\text{:}\ddot{\text{N}}\equiv\ddot{\text{O}}\text{:}$<br>0.115 nm                                                         |
| +3     | $\text{N}_2\text{O}_3$<br>нітроген(III)<br>оксид    | -100                            | +3,5<br>(розкл.)                     | +140,5                                 | Синя рідина, блакитна тверда речовина                                                                                | $\text{O}=\text{N}^+-\text{N}^+=\text{O}$                                                                                  |
| +4     | $\text{HNO}_2$<br>нітритна<br>(азотиста)<br>кислота | Стійка лише у водному розчині   | -42,59<br>(цис)<br>-44,65<br>(транс) |                                        |                                                                                                                      |                                           |
|        | $\text{NO}_2$<br>нітроген(IV)<br>оксид              | -11,2                           | +22                                  | +51,5                                  | Газ бурого кольору з характерним запахом                                                                             |                                           |
|        | $\text{N}_2\text{O}_4$                              |                                 |                                      | +98,5                                  | Безбарвний газ                                                                                                       |                                           |
| +5     | $\text{N}_2\text{O}_5$<br>нітроген(V)<br>оксид      | +33<br>(субл.)                  | +41<br>(розкл.)                      | +114,2                                 | Біла кристалічна речовина                                                                                            | $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$<br>      |
|        | $\text{HNO}_3$                                      | -41,59                          | +82,6                                |                                        | Безбарвна рідина, димить на повітрі,                                                                                 |                                                                                                                            |

|  |                                 |  |  |  |                                                                                           |                                                                                  |
|--|---------------------------------|--|--|--|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
|  | нітратна<br>(азотна)<br>кислота |  |  |  | <p><math>\rho = 1,52 \text{ г/см}^3</math>, змішується з водою в усіх співвідношеннях</p> |  |
|--|---------------------------------|--|--|--|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|

Тому при підвищених температурах  $N_2O$  діє як сильний окисник:



$N_2O$  може бути відновлений не лише 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:

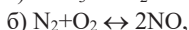
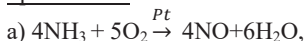


При температурах вищих  $700^\circ C$  одночасно із розкладанням  $N_2O$  перебігає його диспропорціонування:

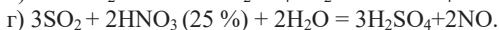
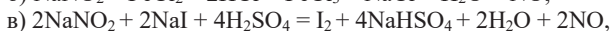
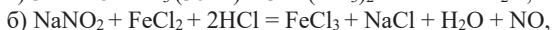
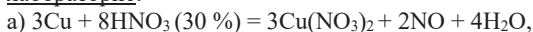


Нітроген(II) оксид NO. Добування:

промислове:

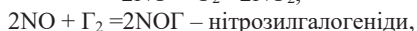
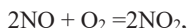


лабораторне:

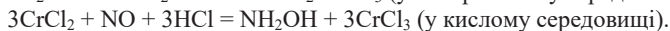
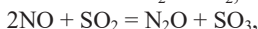
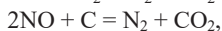
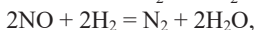
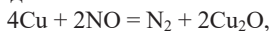


$NO$  - несолетворний оксид, не реагує з водою та не утворює жодної кислоти. Його водний розчин нейтральний та інертний по відношенню до гідроксидів лужних металів.

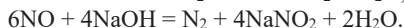
Нітроген(II) оксид - хімічно активна сполука, для якої характерна окисно-відновна подвійність. Під дією сильних окисників він окиснюється, а під дією сильних відновників - відновлюється.



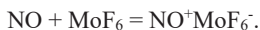
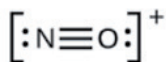
При нагріванні  $NO$  окиснює багато речовин ( $C$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $SO_2$ ,  $H_2$ , метали). Залежно від відновної здатності партнера та умов проведення процесів  $NO$  відновлюється до  $N_2O$ ,  $N_2$ ,  $NH_2OH$ ,  $NH_3$ . Наприклад:



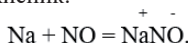
У розчинах лугів  $NO$  диспропорціонує за двома паралельними напрямками:



Оксид азоту(II) має неспарений електрон, який порівняно легко відщеплюється, при цьому утворюється нітрозил (нітрозоній)-іон  $\text{NO}^+$ :



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

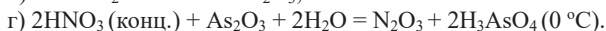
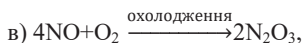
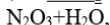
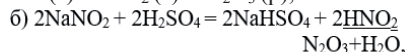
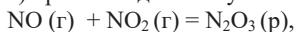


Похідні  $\text{NO}^+$  нестійкі. Молекули NO здатні входити до внутрішньої сфери комплексів деяких перехідних металів - нітрозильних комплексів. Наприклад:

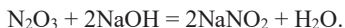


Нітроген(III) оксид  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Добування:

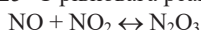
а) при охолодженні суміші NO та  $\text{NO}_2$



$\text{N}_2\text{O}_3$  є ангідридом нітритної кислоти. Легко поглинається лугами, утворюючи нітрити:

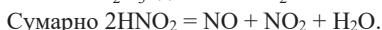


$\text{N}_2\text{O}_3$  малостійкий, навіть при  $25^\circ \text{C}$  рівновага реакції

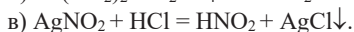
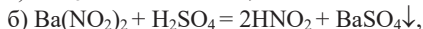
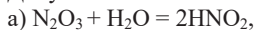


зміщена вліво.

Нітритна (азотиста) кислота  $\text{HNO}_2$  відома лише у розбавленому водному розчині та у газовій фазі. При концентрації розчину вона розпадається:



Добування:

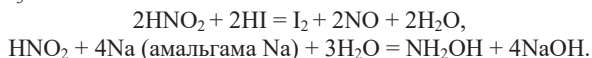


Нітритна кислота є амфолітом з сильніше вираженою кислотною функцією, в її водних розчинах існують рівноваги:



Як кислота  $\text{HNO}_2$  - електроліт середньої сили, за силою лише трохи перевершує оцтову кислоту. Дисоціація з утворенням  $\text{NO}^+$  та  $\text{OH}^-$  відбувається незначною мірою та посилюється у дуже кислих розчинах. Підтвердженням основної функції  $\text{HNO}_2$  є можливість утворення похідних нітрозилю  $\text{NO}^+$ .

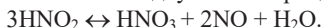
Ступінь окиснення Нітрогену в  $\text{HNO}_2$  є проміжним, тому нітритна кислота виявляє окисно-відновну подвійність. Найхарактерніші для неї окисні властивості, відновлюється зазвичай до  $\text{NO}$ , а при дії сильних відновників може утворювати  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  та  $\text{NH}_3$ :



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



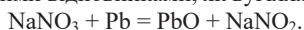
При нагріванні та дії сильних кислот відбувається процес диспропорціонування:



Соли нітритної кислоти – нітрити – можна добути пропусканням еквімолекулярної суміші оксидів нітрогену(II) та (IV) у розчин лугу:

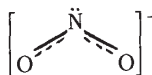


або відновленням нітратів такими відновниками, як вугілля, свинець, залізо та ін.:



Таким шляхом не можна добути нітрити важких металів, які при порівняно низьких температурах розкладаються на оксид металу,  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$ . Нітрити натрію  $\text{NaNO}_2$  та калію  $\text{KNO}_2$  можна добути також розкладом нітратів.

Нітрит-іон має кутову структуру внаслідок  $\text{sp}^2$ -гібридизації атома Нітрогену:



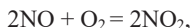
На відміну від нітритної кислоти, нітрити цілком стійкі. Подібно до аніону  $\text{NO}_2^-$ , більшість їх безбарвні. Нітрити лужних металів добре розчинні у воді. Гірше розчиняється аргентум нітрит  $\text{AgNO}_2$ . Всі соли нітритної кислоти отруйні.

Так само як і  $\text{HNO}_2$ , нітрити мають і окисну, і відновну активність. У розчинах вони поступово окиснюються, перетворюючись на нітрати.

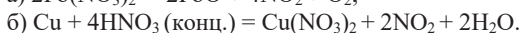
Нітрит-іон має донорні властивості та може функціонувати як ліганд при утворенні комплексних сполук, причому зв'язування  $\text{NO}_2^-$  може відбуватися або через Нітроген, або через Оксиген. При координації через Нітроген утворюються нітрокомплекси, наприклад  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ , а при координації через Оксиген – нітритні комплекси, наприклад  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ .

Нітроген(IV) оксид  $\text{NO}_2$ . Добування:

промислове



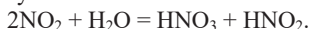
лабораторне



Молекула  $\text{NO}_2$  має велику схильність до димеризації:



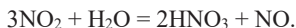
У воді  $\text{NO}_2$  диспропорціонує:



При цьому утворюється суміш двох кислот: нітратної та нітритної. У присутності надлишку кисню у воді утворюється лише нітратна кислота:



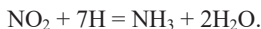
Оскільки нітритна кислота дуже нестійка та швидко розкладається з утворенням  $\text{HNO}_3$  та  $\text{NO}$ , то практично взаємодія  $\text{NO}_2$  з водою, особливо з теплою, йде згідно з рівнянням:



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



Нітроген(IV) оксид хімічно активний, є сильним окисником; в його атмосфері згоряють вугілля (до  $\text{CO}_2$ ), сірка (до  $\text{SO}_2$ ), фосфор (до  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), деякі органічні речовини. Зазвичай  $\text{NO}_2$  відновлюється до  $\text{NO}$ , але енергійними відновниками він може бути перетворений і на  $\text{NH}_3$ :

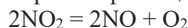


У рідкому нітроген діоксиді розчиняються такі малоактивні метали, як мідь, з утворенням нітратів:



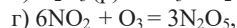
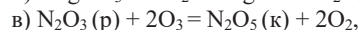
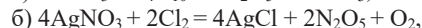
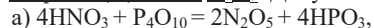
$\text{N}_2\text{O}_4$  входить до складу різноманітних комплексних сполук.

Термічне розкладання:

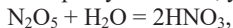


починається вище  $150^\circ\text{C}$ , а повне розкладання настає вище  $600^\circ\text{C}$ .

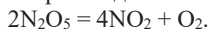
Нітроген(V) оксид  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Добування:



$\text{N}_2\text{O}_5$  - кислотний оксид, бурхливо реагує з водою, утворюючи нітратну кислоту:

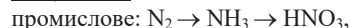


отже, він є ангідридом нітратної кислоти. Нітроген(V) оксид - сильний окисник, багато реакцій за його участю перебігають вельми бурхливо. За звичайних умов поступово, а при нагріванні з вибухом розкладається:

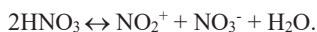


### Нітратна (азотна) кислота

Добування:

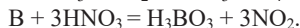
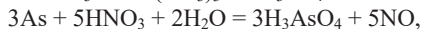
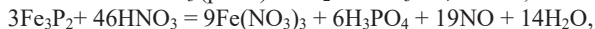
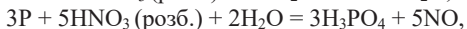
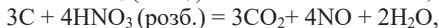
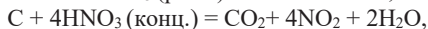
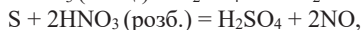
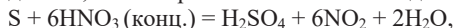


Нітратна кислота  $\text{HNO}_3$  у чистому стані самоіонізована та містить іони  $\text{NO}_2^+$  та  $\text{NO}_3^-$ :



Проте власна іонізація рідкої  $\text{HNO}_3$  незначна. Її розчини - дуже сильна кислота, за силою поступається лише перхлоратній кислоті  $\text{HClO}_4$ .

Нітратна кислота має сильно виражені окисні властивості, є одним з найенергійніших окисників як у безводному стані, так само і у розчинах (концентрованих та розбавлених). Склад продуктів відновлення нітратної кислоти залежить від природи відновника, концентрації кислоти та температури. Нітратна кислота окиснює багато неметалів до похідних вищого ступеня окиснення: сірку - до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вугілля - до  $\text{CO}_2$ , фосфор - до  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . При цьому концентрована нітратна кислота відновлюється до  $\text{NO}_2$ , а більш розбавлена - зазвичай до  $\text{NO}$ , наприклад:

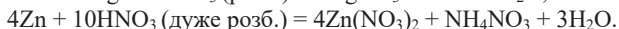
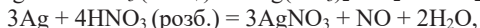
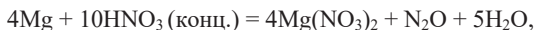


$\text{HNO}_3$  активно взаємодіє з металами, ступінь відновлення при її взаємодії з металами істотно залежить від активності металу і концентрації кислоти (табл. 5.3).

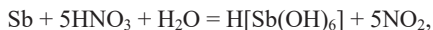
Таблиця 5.3. Продукти відновлення нітратної кислоти металами

| Метал                                                                                              | Основний продукт відновлення кислоти       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <u>Стійкі</u><br>Au, Zr, Nb, Ta, W, Rh, Ir, Pt                                                     | пасивуються                                |
| <u>Конц. <math>\text{HNO}_3</math></u><br>Be, Al, Ti, Bi, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Th                   |                                            |
| Інші важкі метали<br>(Cu, Ag, Cd, Hg, Pb)                                                          |                                            |
| Лужні, лужноземельні, Mg, Zn та інші активні метали                                                |                                            |
| <u>Розб. <math>\text{HNO}_3</math></u><br>Важкі метали<br>(Cu, Ag, Cd, Hg, Pb, Bi, Mn, Fe, Co, Ni) | $\text{NO}_2$                              |
| Лужні, лужноземельні, Mg, Zn, Al, Sn                                                               | $\text{N}_2\text{O}$ або $\text{N}_2$      |
|                                                                                                    | $\text{NO}$                                |
|                                                                                                    | $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) |

Наприклад:



При взаємодії конц.  $\text{HNO}_3$  з оловом та стибієм замість солей утворюються нерозчинні кислоти:



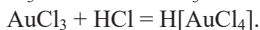
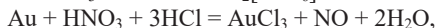
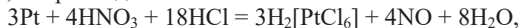
Нітратна кислота руйнує тваринні та рослинні тканини. Кипіння нітратної кислоти супроводжується її частковим руйнуванням:



Суміш одного об'єму концентрованої  $\text{HNO}_3$  та трьох об'ємів концентрованої  $\text{HCl}$  називається «царською горілкою». Вона є сильнішим окисником, ніж  $\text{HNO}_3$ . Її сильна окисна дія зумовлена утворенням атомарного Хлору та нітрозилхлориду, який також є сильним окисником:



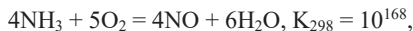
Вона розчиняє золото та платинові метали ( $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ), які не розчиняються у нітратній і тим більше у хлоридній кислоті. Метали при цьому переходять у комплексні хлориди, наприклад:



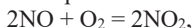
Не реагують з царською горілкою тантал та ніобій.

Промислове виробництво  $\text{HNO}_3$  складається з таких стадій:

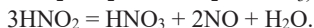
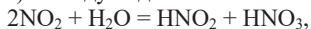
1) каталітичне окиснення  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$  киснем повітря на платиновому каталізаторі:



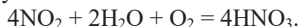
2) окиснення  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  киснем повітря:



3) поглинання нітроген(IV) оксиду водою:



Сумарне рівняння процесу:



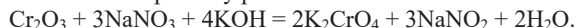
Нітратна кислота застосовується для добування мінеральних добрив, вибухових речовин, органічних барвників, пластмас. Крім того, вона використовується при відділенні золота від срібла при гравіюванні по міді, у фармацевтичній промисловості. На виробництво добрив використовується приблизно 75 % одержуваної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

Солі нітратної кислоти - нітрати - добувають дією  $\text{HNO}_3$  на метали, оксиди, гідроксиди або карбонати.

У кислих водних розчинах нітрати є слабшими окисниками, ніж  $\text{HNO}_3$ , а у нейтральних взагалі не мають окисних властивостей. У лужному розчині нітрати можуть бути відновлені до  $\text{NH}_3$  цинком та алюмінієм:



Сильними окисниками нітрати є у розплавах:



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

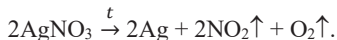
Нітрати дуже активних металів, розташованих у ряді стандартних електродних потенціалів лівіше  $\text{Mg}$ , відщеплюють кисень та переходять у нітрити:



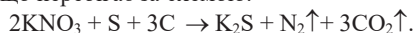
Нітрати металів, розташованих у ряді стандартних електродних потенціалів від Mg до Cu, відщеплюють  $\text{O}_2$  і  $\text{NO}_2$  та переходять в оксиди:



Нітрати металів, розташованих правіше Cu, за рахунок внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення перетворюються на вільний метал,  $\text{NO}_2$  та  $\text{O}_2$ :



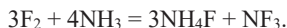
Окисна дія нітратів на речовини за рахунок відщеплення кисню виявляється і при горінні чорного пороху, що перебігає за схемою:



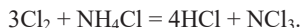
Побічними продуктами цієї реакції є  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{CO}$  та  $\text{SO}_2$ .

### Галогеніди нітрогену

Відомі всі галогеніди нітрогену  $\text{NF}_3$ . Трифторид  $\text{NF}_3$  добувають взаємодією фтору з аміаком:



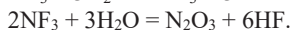
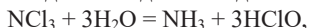
Тріхлорид  $\text{NCl}_3$  утворюється при пропусканні газоподібного хлору в міцний розчин  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



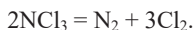
При дії йоду на міцний розчин  $\text{NH}_3$  виділяється темно-коричневий осад «йодистого азоту»:



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



$\text{NF}_3$  характеризується достатньою стійкістю, тоді як  $\text{NCl}_3$  та  $\text{NI}_3$  з вибухом розкладаються, наприклад:



### Азотні добрива

| Назва добрива                        | Хімічний склад                                        | N, мас. % |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------|
| Амонійна селітра (амоній нітрат)     | $\text{NH}_4\text{NO}_3$                              | 35        |
| Вапняно-амонійна селітра             | $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$              | 15,6      |
| Амоній сульфат-нітрат (сульфонітрат) | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 25,5-26,5 |
| Амоній сульфат                       | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                          | 20,5-21   |
| Амоній хлорид                        | $\text{NH}_4\text{Cl}$                                | 26,5      |
| Амоній гідрокарбонат                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                             | 17,7      |
| Аміак рідкий                         | $\text{NH}_3$                                         | 82,3      |
| Натрієва селітра (натрій нітрат)     | $\text{NaNO}_3$                                       | 16,5      |

|                                    |                                                                                                                                |       |
|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Кальцієва селітра (кальцій нітрат) | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$                                                                                                     | 17    |
| Сечовина (карбамід)                | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$                                                                                                     | 46,6  |
| Кальцій ціанамід                   | $\text{CaCN}_2$                                                                                                                | 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                            | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$<br>$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_3$<br>$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3$ | 45    |

## 5.2. Фосфор

Будова атома. За кількістю валентних електронів Фосфор є аналогом Нітрогену. Однак як елемент третього періоду він суттєво відрізняється від Нітрогену - елементу 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  $\text{sp}^3$ -гібридний стан (к.ч. 4), можливі також типи гібридизації  $\text{sp}^3\text{d}$  (к.ч. 5) і  $\text{sp}^3\text{d}^2$  (к.ч. 6),  $\text{sp}$ - і  $\text{sp}^2$ -гібридні стани орбіталей Фосфору, на відміну від Нітрогену, нестійкі.

За величиною відносної електронегативності Фосфор поступається Фтору, Оксигену, Хлору, Нітрогену та Сульфору. Тому порівняно з Нітрогеном для Фосфору негативна поляризація менш характерна. Найхарактерніший ступінь окиснення Фосфору +5. Всі похідні Фосфору, що містять Фосфор у ступенях окиснення менше + 5, проявляють себе як відновники. Разом з тим сполуки Фосфору (+5) не є окисниками. Оксигенові сполуки Фосфору стійкіші, ніж аналогічні сполуки Нітрогену.

Поширення Фосфору. Фосфор - один з нечисленних елементів, природні сполуки якого складаються з одного ізотопу ( $^{31}\text{P}$ ).

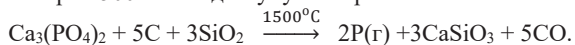
На відміну від Нітрогену Фосфор трапляється у природі лише у вигляді сполук, що містяться у мінералах та організмах. Відповідно до його стійкого ступеня окиснення Фосфор трапляється в основному у вигляді фосфатів, тобто сполук, що містять іон  $\text{PO}_4^{3-}$ . Сполуки Фосфору утворюють не менше 190 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  $\text{CePO}_4$ .

Фосфор входить до складу рослин, організмів тварин і людини. Мінеральна частина кісток складається в основному з гідроксилапатиту, емаль зубів містить гідроксилапатит з домішкою фторапатиту. У живих організмах містяться фосфоліпіди (наприклад, лецитин у нервовій і мозковій речовині), фосфопротейди (ферменти), різні ефіри ортофосфатної (ортофосфорної) кислоти. Фосфор входить до

складу м'язів, крові, молока. У всіх живих організмах містяться нуклеїнові кислоти, до складу яких входить Фосфор. Вміст Фосфору у людському організмі становить близько 1 % від його маси.

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

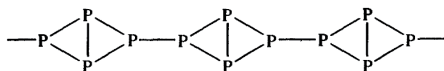


Алотропні модифікації. Відомі три головні алотропні модифікації фосфору - біла, червона та чорна; кожна з них поліморфна, тому всього відомо 11 модифікацій, які розрізняються за властивостями.

| 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 <sup>3</sup> | 1,83                                                                                         | 2,36                                                                        | 2,67            |
| t <sub>пл</sub> , °С       | 44                                                                                           | 620                                                                         | 587             |
| t <sub>кип</sub> , °С      | 287                                                                                          |                                                                             |                 |
| t <sub>сублім</sub> , °С   | ≈60                                                                                          | Вище 400                                                                    | Вище 400        |
| Розчинність                | Мало в H <sub>2</sub> O, спиртї, добре у CS <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , бензолї, ефірі | Нерозчинні в H <sub>2</sub> O, CS <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , бензолї |                 |
| Люмінесценція              | Є                                                                                            | Немає                                                                       | Немає           |
| Характер модифікації       | Неметалеві                                                                                   |                                                                             | Металевий       |
| Реакційна здатність        | Висока                                                                                       | Середня                                                                     | Низька          |
| Самоокиснення              | На повітрі у темряві світиться                                                               | Не світиться                                                                | Не світиться    |
| Токсичність                | Отруйний                                                                                     | Не отруйний                                                                 | Не отруйний     |

У рідкому та розчиненому стані, а також у парі при температурах нижчих 1000 °С є стійкими молекули P<sub>4</sub>, що мають форму тетраедра. Пари фосфору конденсуються, утворюючи рідкий *білий фосфор*, який перетворюється на твердий білий фосфор. Він має молекулярну кристалічну ґратку, що складається з тетраедричних молекул P<sub>4</sub>, d<sub>р-р</sub> = 0,221 нм, валентні кути PPP 60°, E<sub>р-р</sub> = 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.

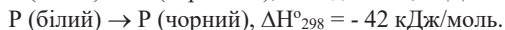
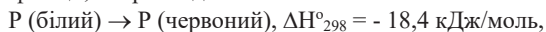
*Червоний фосфор* добувають нагріванням білого фосфору без доступу повітря у закритій посудині при 280-340 °С протягом близько 50 годин. Червоний фосфор - полімерна речовина, що складається з пірамідально зв'язаних атомів:



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

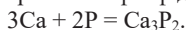
*Чорний фосфор* - найстійкіша форма фосфору - утворюється з білого фосфору при близько 1,2 ГПа та 200 °С або при тривалому нагріванні білого фосфору при 400 °С у присутності каталізатора - найдрібніших краплин ртуті. За зовнішнім виглядом та властивостями нагадує графіт, напівпровідник ( $\Delta E = 0,133$  еВ). Його кристалічна ґратка складається з «ребристих» (гофрованих) шарів атомів, відстань між якими 368 пм. Відстань між сусідніми атомами 0,218 нм,  $\angle PPP = 99^\circ$ , 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 у молекулі  $P_4$  внаслідок малої міцності досить легко розриваються, при зберіганні білий фосфор переходить у стабільніші полімерні модифікації, наприклад:



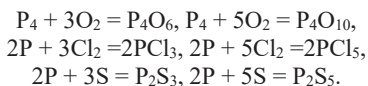
Хімічні властивості фосфору. Вільний фосфор надзвичайно активний. Його хімічна активність значно вища, ніж у азоту. Фосфор виявляє неметалеві властивості, проте в цілому він менш неметалевий, ніж азот. Хімічна активність фосфору залежить від алотропної модифікації, в якій він перебуває. Найактивніший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

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



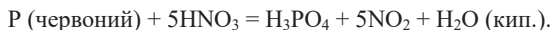
З воднем фосфор безпосередньо не взаємодіє.

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.

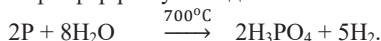


Можливо також утворення продуктів  $P_4S_x$  ( $x = 3-7$ ).

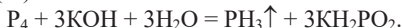
Фосфор не реагує з кислотами-неокисниками, взаємодіє з концентрованою  $HNO_3$ :



При сильному нагріванні фосфор реагує з водою:



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

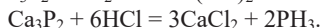
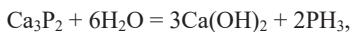


Ця реакція перебігає лише з білим та світло-червоним фосфором.

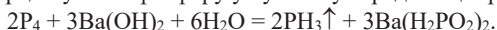
#### Водневі сполуки фосфору

На відміну від азоту, фосфор практично не взаємодіє з воднем. Фосфін  $\text{PH}_3$  добувають непрямим шляхом:

а) з фосфідів:

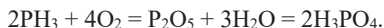


б) при диспропорціонуванні фосфору у лужному середовищі при нагріванні:

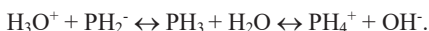


Молекулу фосфіну можна вважати аналогом молекули аміаку. Вона також має форму тригональної піраміди,  $d_{\text{PH}} = 0,142$  нм. Однак валентний кут  $\text{HPH}$  значно менший, ніж у аміаку ( $93,7^\circ$  у  $\text{PH}_3$  проти  $107,3^\circ$  в  $\text{NH}_3$ ). Це означає зменшення частки участі s-хмар в утворенні гібридних зв'язків у разі  $\text{PH}_3$ . Крім того, зв'язки  $\text{P-H}$  менш міцні, ніж зв'язки  $\text{NH}$ , а дипольний момент  $\text{PH}_3$  значно менший ( $0,18 \cdot 10^{-29}$  Кл·м), ніж у молекули  $\text{NH}_3$ . Донорні властивості  $\text{PH}_3$  незрівнянно слабші, ніж донорні властивості  $\text{NH}_3$ . Мала полярність молекул  $\text{PH}_3$  і слабка донорна активність призводять до того, що водневий зв'язок між молекулами  $\text{PH}_3$  практично не виявляється 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.  $\text{PH}_3$  займається на повітрі:

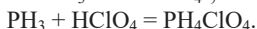


Фосфін - набагато слабша основа, ніж аміак. У його водному розчині встановлюється рівновага:



$\text{PH}_3$  поводить як слабкий ідеальний амфоліт.

Електронодонорні властивості фосфін виявляє лише при дії на нього найсильніших донорів протонів - найсильніших безводних кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ):



При цьому утворюються солі фосфонію - похідні іону  $\text{PH}_4^+$ , 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 гідразину.

Дифосфін - безбарвна летка рідина ( $t_{пл} = -99\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{кип} = 65,2\text{ }^{\circ}C$ ), важчий за воду 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.

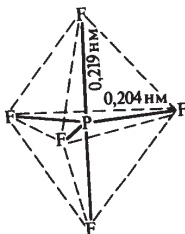
### Галогеніди фосфору

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 елементу у вільному вигляді.

Молекули тригалогенідів фосфору  $PG_3$ , як і  $PH_3$ , являє собою тригональну піраміду з  $sp^3$ -гібридним атомом фосфору у вершині ( $d_{P-G} = 0,155-0,255\text{ нм}$ ,  $\angle GPG \sim 100^{\circ}$ ), мають вільну електронну пару. Полярність молекул у ряді  $PF_3 - PCl_3 - PBr_3 - PI_3$  зменшується. Тригалогеніди фосфору мають молекулярні ґратки.

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



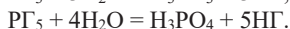
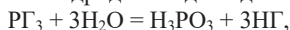
Відповідно до стійких значень координаційних чисел фосфору(V) у кристалічному стані  $PCl_5$  і  $PBr_5$  мають йонну структуру:  $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$  та  $[PBr_4]^+[Br^-]$ . Катіон  $PX_4^+$  є тетраедром, а аніон  $PCl_6^-$  - октаедром.

За звичайних умов  $PF_3$  ( $t_{пл} = -151,5\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{кип} = -101,4\text{ }^{\circ}C$ ) газ,  $PCl_3$  ( $t_{пл} = -90,3\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{кип} = 75,3\text{ }^{\circ}C$ ) і  $PBr_3$  ( $t_{пл} = -40,5\text{ }^{\circ}C$ ,  $t_{кип} = 173,5\text{ }^{\circ}C$ ) - рідини,  $PI_3$  ( $t_{пл} = 61\text{ }^{\circ}C$ , при кипінні розкладається) - легкоплавка тверда речовина.  $PI_3$  червоний, решта тригалогенідів фосфору безбарвні.

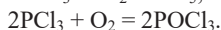
$\text{PF}_5$  ( $t_{\text{пл}} = -93,7^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = -84,6^\circ\text{C}$ ) - газ,  $\text{PCl}_5$  ( $t_{\text{субл}} = 159^\circ\text{C}$ ) та  $\text{PBr}_5$  ( $t_{\text{пл}} = 106^\circ\text{C}$ ) - тверді речовини.  $\text{PBr}_5$  червоного чи жовтого кольору, а  $\text{PF}_5$  і  $\text{PCl}_5$  безбарвні.

На відміну від вибухонебезпечних галогенідів нітрогену, галогеніди фосфору стійкіші, причому  $\text{PG}_3$  стійкіші, ніж  $\text{PG}_5$ . І для галогенідів фосфору(III), і для галогенідів фосфору(V) стійкість зменшується з ростом атомного радіусу галогену.

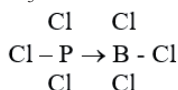
Сполуки  $\text{PG}_3$  та  $\text{PG}_5$  є галогенангідридами відповідних кислот:



Окисниками  $\text{PG}_3$  переводяться у похідні  $\text{P}^{+5}$ :

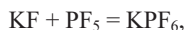


Тригалогеніди фосфору здатні виявляти донорні властивості завдяки наявності неподіленої електронної пари у Фосфору. Так, при взаємодії  $\text{PCl}_3$  і  $\text{BCl}_3$  утворюється тверда легкоплавка речовина  $\text{PCl}_3\text{BCl}_3$ :

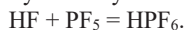


$\text{PF}_3$  і  $\text{PCl}_3$  можуть виступати як ліганди у комплексах d-елементів. Наприклад,  $\text{PF}_3$  утворює нейтральні комплекси  $[\text{W}(\text{PF}_3)_6]$  і  $[\text{Mn}(\text{PF}_3)_{10}]$ . У подібних комплексах за рахунок неподіленої електронної пари Фосфору утворюється  $\sigma$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

Навпаки,  $\text{PF}_5$  і  $\text{PCl}_5$  поводяться як дуже сильні кислоти Льюїса.  $\text{PF}_5$  приєднує іон  $\text{F}^-$  і утворює стійкий комплексний аніон  $\text{PF}_6^-$ . У неводних розчинах він взаємодіє з основними фторидами:

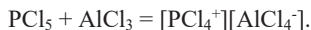


а з рідким  $\text{HF}$  дає гексафторофосфатну кислоту

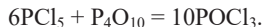


Вільний  $\text{HPF}_6$  нестійкий, а його водні розчини - дуже сильна кислота типу  $\text{HClO}_4$ .

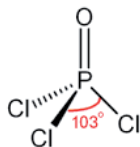
Можлива реакція:



Оксогоалогеніди фосфору (фосфорилгалогеніди) мають загальну формулу  $\text{POG}_3$ , де G може бути F, Cl, Br. Дуже важливим є  $\text{POCl}_3$ , який утворюється при гідролізі  $\text{PCl}_5$  при нестачі води, окисненні  $\text{PCl}_3$  киснем (рівняння наведені вище), а також при взаємодії  $\text{PCl}_5$  з  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :



Молекули  $\text{POG}_3$  мають форму викривленого тетраедра ( $d_{\text{PO}} = 0,145$  нм,  $d_{\text{PF}} = 0,152$  нм,  $d_{\text{PCl}_3} = 0,199$  нм,  $\angle \text{PG} \sim 100^\circ$ ):



Молекули  $\text{POCl}_3$  полярні ( $\mu = 0,6 \cdot 10^{-29} - 1,2 \cdot 10^{-29}$  Кл·м).

За звичайних умов  $\text{POF}_3$  ( $t_{\text{пл}} = -39^\circ\text{C}$ ) - газ,  $\text{POCl}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 1^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 107^\circ\text{C}$ ) - рідина і  $\text{POBr}_3$  ( $t_{\text{пл}} = 56^\circ\text{C}$ ) - тверда речовина.

Реакції  $\text{POF}_3$  дуже схожі на реакції  $\text{PF}_5$ .

$\text{PCl}_5$  і  $\text{POCl}_3$  легко відщеплюють хлор і є зручними хлоруючими агентами, наприклад:



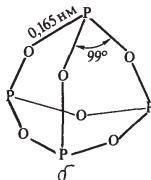
Ці речовини мають задушливий запах та отруйні.

### Оксигенові сполуки фосфору

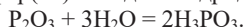
+

| Оксиди                                          | Оксигенові кислоти                                                                          |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{H}_3\text{PO}_2$                         | <u>гіпофосфітна (фосфорнуватиста)</u>                                                       |
| $\text{P}_4\text{O}_6$<br>фосфор(III)<br>оксид  | $\text{H}_3\text{PO}_3$ <u>(орто)фосфітна ((орто)фосфориста)</u>                            |
|                                                 | $(\text{HPO}_2)_n$ <u>метафосфітна (метафосфориста)</u>                                     |
|                                                 | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ <u>пірофосфітна (пірофосфориста)</u>                       |
| $(\text{P}_2\text{O}_4)_n$                      | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ <u>гіпофосфатна (фосфорнувата)</u>                         |
| $\text{P}_4\text{O}_{10}$<br>фосфор(V)<br>оксид | $\text{H}_3\text{PO}_4$ <u>(орто)фосфатна ((орто)фосфорна)</u>                              |
|                                                 | $(\text{HPO}_3)_n$ <u>метафосфатна (метафосфорна)</u>                                       |
|                                                 | $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ <u>триметафосфатна (триметафосфорна)</u> (циклічна)        |
|                                                 | $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ <u>тетраметафосфатна (тетраметафосфорна)</u> (циклічна) |
|                                                 | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ <u>пірофосфатна (пірофосфорна)</u>                         |
|                                                 | $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ <u>трифосфатна (трифосфорна)</u> (ациклічна)            |
|                                                 | $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ <u>тетрафосфатна (тетрафосфорна)</u>                    |
|                                                 | $\text{H}_3\text{PO}_5$ , <u>пероксофосфатні (пероксофосфорні)</u>                          |
|                                                 | $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$                                                            |

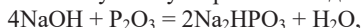
Фосфор(III) оксид. Звичайна форма  $\text{P}_2\text{O}_3$  має молекулярну ґратку, у вузлах якої знаходяться димерні молекули  $\text{P}_4\text{O}_6$ .



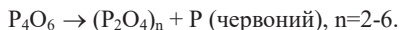
Фосфор(III) оксид - біла кристалічна речовина, схожа на віск, легкоплавка ( $t_{\text{пл}} = 23,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 175,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), летка, розчинна у сірковуглеці та бензолі, дуже отруйна. За хімічною природою фосфор(III) оксид є ангідридом фосфітної кислоти:



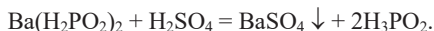
При взаємодії з основними сполуками утворюються відповідні солі цієї кислоти:



Фосфор(III) оксид має сильно виражені відновні властивості. При кімнатній температурі стійкий по відношенню до кисню. При сильному нагріванні  $\text{P}_4\text{O}_6$  розпадається:



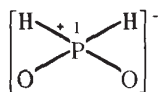
Гіпофосфітна (фосфорнуватиста) кислота  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Найменший позитивний ступінь окиснення Фосфору +I спостерігається у гіпофосфітній (фосфорнуватистій) кислоті  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Найзвичайнішим способом добування її солей є кип'ятіння білого фосфору з гідроксидами лужних або лужноземельних металів. Якщо як луг використовувати барій гідроксид і потім додати до розчину розраховану кількість сульфатної кислоти, то барій сульфат випаде в осад, а в розчині залишиться вільна гіпофосфітна кислота:



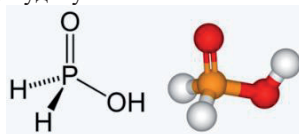
Іншим способом її добування є окиснення йодом водних розчинів фосфіну:



У всіх кислотах Фосфор знаходиться у  $\text{sp}^3$ -гібридному стані, його координаційне число 4 досягається за рахунок атомів O, в першу чергу, і атомів H, які входять до внутрішньої сфери, якщо Оксигену недостатньо для координаційної насичення Фосфору. У разі гіпофосфітної кислоти внутрішня сфера така:

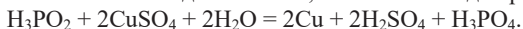


Молекула  $\text{H}_3\text{PO}_2$  має таку будову:



$\text{H}_3\text{PO}_2$  - за звичайних умов безбарвна кристалічна речовина ( $t_{\text{пл}} = 26,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), добре розчинна у воді.

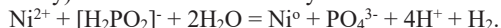
Гіпофосфітна кислота не має ангідриду. Як видно зі структури  $\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$ , вона одноосновна.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  - сильна кислота ( $K = 8,5 \cdot 10^{-2}$ ). І сама гіпофосфітна кислота, і її солі гіпофосфіти є найсильнішими відновниками, окиснюються до ортофосфатів:



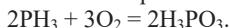
Окисних властивостей сполуки Фосфору (I) практично не виявляють, але при нагріванні вони диспропорціонують:



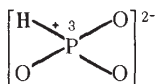
Солі гіпофосфітної кислоти - гіпофосфіти - також добре розчиняються у воді, так само як і кислота, вони сильні відновники. Їх застосовують як відновники при хімічному (безструмовому) нікелюванні і кобальтуванні металевих виробів:



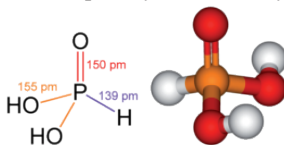
Ортофосфітна (ортофосфориста) кислота, або просто фосфітна (фосфориста) кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , утворюється при взаємодії  $\text{P}_4\text{O}_6$  з холодною водою, при гідролізі  $\text{PCl}_3$  ( $\text{PI}_3$ ) та при окисненні фосфіну сухим киснем при низькому тиску:



Відповідно до к.ч. фосфору 4

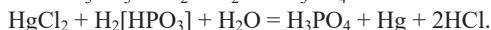
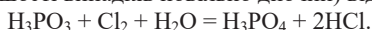


За хімічною будовою ортофосфітна кислота являє собою викривлений тетраедр, у центрі якого знаходиться  $\text{sp}^3$ -гібридний атом Фосфору, а вершини зайняті двома гідроксильними групами і атомами Гідрогену та Оксигену:



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

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



Чисті розчини фосфітної кислоти стійкі до окисної дії кисню повітря, але сліди йоду прискорюють окиснення.

Активні метали у кислому розчині відновлюють  $\text{H}_3\text{PO}_3$  до  $\text{PH}_3$ .

При нагріванні  $\text{H}_3\text{PO}_3$  диспропорціонує:



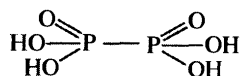
Ортофосфітна кислота утворює солі двох видів: одно- та двозаміщені ортофосфіти. Їх добувають взаємодією  $\text{P}_4\text{O}_6$  з лугами. Так само як і фосфітна кислота, її солі - сильні відновники.

При нагріванні однозаміщених фосфітів утворюються солі пірофосфітної (пірофосфористої) кислоти - пірофосфіти:

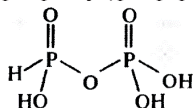


Гіпофосфатна (фосфорнувата) кислота  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  утворюється при повільному окисненні вологого білого фосфору у повітрі разом з  $\text{P}_2\text{O}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Її солі добувають при окисненні червоного фосфору натрій гіпохлоритом або гідроген пероксидом у конц. розчині  $\text{NaOH}$ . Вільна кислота у вигляді  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  утворюється дією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на її барієву сіль або дією сірководню на її свинцеву сіль.

Тоді як у всіх кислотах, молекули яких містять кілька атомів Фосфору, міститься зв'язок  $\text{P-O-P}$ , у молекулі гіпофосфатної кислоти атоми Фосфору зв'язані один з одним безпосередньо:



Вільна кислота - кристалічна речовина з температурою плавлення  $70^\circ\text{C}$ . Це чотириосновна кислота середньої сили ( $K_1 = 6,4 \cdot 10^{-3}$ ), за звичайних умов не виявляє ані окисних, ані відновних властивостей за рахунок Фосфору (+4). Має лише слабкі відновні властивості, окиснюється до фосфатної кислоти під дією дуже сильних окисників, наприклад  $\text{KMnO}_4$ . При зберіганні гіпофосфатна кислота перетворюється на ізомерну їй триосновну фосфітофосфатну (фосфористофосфору)

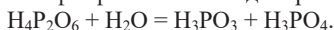


Цю ізополікислоту добувають за реакцією

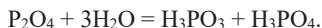


Її солі називаються фосфітофосфатами.

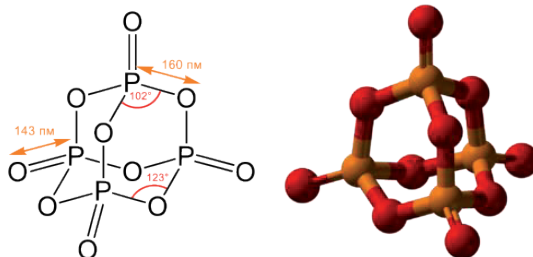
При нагріванні розчинів гіпофосфатна кислота диспропорціонує:



Розчини солей гіпофосфатної кислоти - гіпофосфатів - у воді цілком стійкі. З них добре розчиняються у воді лише солі лужних металів. Ангідрид гіпофосфатної кислоти невідомий. Відома сполука  $\text{P}_2\text{O}_4$ , але вона при взаємодії з водою подібно  $\text{N}_2\text{O}_4$  диспропорціонує:

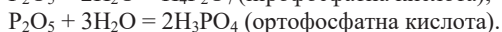
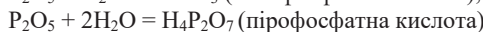
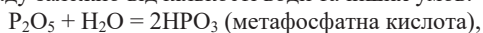


Фосфор (V) оксид  $\text{P}_2\text{O}_5$  добувають спалюванням фосфору у присутності повітря або кисню або окисненням фосфор(III) оксиду. У пароподібному стані молекули фосфор (V) оксиду мають склад  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

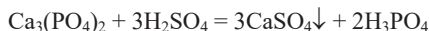


$P_4O_{10}$  - кислотний оксид. Його найважливішою характерною властивістю є здатність жадібно поглинати вологу. Він є найефективнішим зі всіх відомих осушувачів, віднімає воду навіть від  $HNO_3$  з утворенням  $N_2O_5$  та від  $H_2SO_4$  з утворенням  $SO_3$ .

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

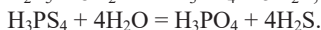
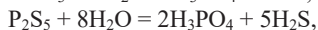
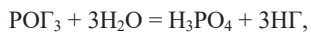


Ортофосфатна (ортофосфорна) кислота, або просто фосфатна (фосфорна) кислота -  $H_3PO_4$ . Її добувають з фосфориту дією сульфатної кислоти (екстракційний метод):

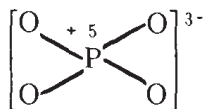


або термічним методом – взаємодією з водою оксиду  $P_2O_5$ , добутого спалюванням фосфору. Зручний лабораторний спосіб добування – окиснення фосфору нітратною кислотою.

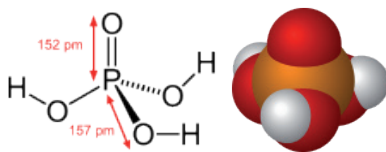
Ортофосфатна кислота – кінцевий продукт гідролізу усіх сполук фосфору(V), наприклад:



К.ч. Фосфору 4 досягається лише за рахунок Оксигену:



Молекула ортофосфатної кислоти має форму викривленого тетраедра ( $sp^3$ -гібридизація атома Фосфору), в якому всі вершини зайняті гідроксильними групами, а четверта - атомом Оксигену:



Чиста ортофосфатна 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  не отруйна.

Ортофосфатна кислота слабша за сульфатну та нітратну кислоти, це триосновна кислота середньої сили. У неводних дуже кислих середовищах фосфатна кислота виявляє амфотерність, наприклад при взаємодії з безводною сульфатною кислотою:



На відміну від  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  не чинить окисної дії. Відновлення до фосфору можливе лише при дуже високій температурі (вище  $2000^\circ\text{C}$ ).

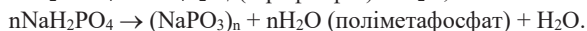
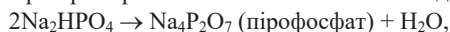
Ортофосфатна кислота утворює солі трьох видів. Похідні аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$  називаються фосфатами,  $\text{HPO}_4^{2-}$  - гідрофосфатами і  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - дигідрофосфатами. Солі ортофосфатної кислоти зазвичай добувають, змішуючи фосфатну кислоту та гідроксид або карбонат відповідного металу у певних масових співвідношеннях.

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



На відміну від нітратів фосфати окисних властивостей не виявляють.

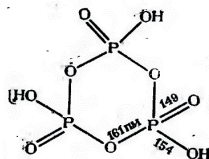
При прожарюванні кислих солей може відбуватися відщеплення води:



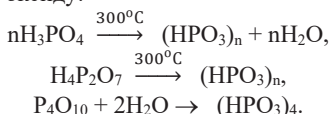
Середні ортофосфати при нагріванні не розкладаються, крім  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ .

Поліфосфатні кислоти мають загальну формулу  $n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Поліфосфати з відкритим ланцюгом називають поліфосфатами, а циклічні поліфосфати - метафосфатами. Поліфосфати зазвичай містять від 2 до 10 атомів Фосфору у ланцюзі. Точна формула метафосфатів  $\text{M}'_n(\text{PO}_3)_n$ , де  $n = 3, 4$  і більше. Відповідно формула метафосфатних кислот  $(\text{HPO}_3)_n$ . До кислот даного ряду відносяться триметафосфатна  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ , тетраметафосфатна  $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ , гексаметафосфатна  $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ .

Триметафосфатна кислота має будову



Метафосфатні (метафосфорні) кислоти  $(\text{HPO}_3)_n$  утворюються при нагріванні ортофосфатної або пірофосфатної  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  кислот, а також при додаванні малої кількості води до фосфор(V) оксиду:



Триметафосфатна, тетраметафосфатна кислоти і так далі - кристалічні речовини, добре розчинні у воді. Метафосфатні кислоти отруйні.

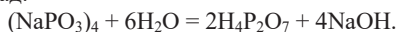
Полімерні метафосфатні кислоти - це сильні або середньої сили кислоти. При кімнатній температурі повільно, а при кип'ятінні швидко метафосфатні кислоти приєднують воду та перетворюються на ортофосфатну кислоту:



Солі метафосфатних кислот метафосфати добре розчинні у воді. При сильному нагріванні метафосфатів відбувається послідовне відщеплення  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ :

метафосфат  $\rightarrow$  пірофосфат  $\rightarrow$  ортофосфат.

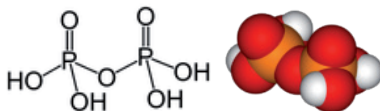
Метафосфати, як похідні сильніших порівняно з ортофосфатною кислот, гідролізуються меншою мірою, ніж ортофосфати. Проте їх гідроліз супроводжується розпадом циклу, наприклад:



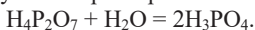
Пірофосфатна (пірофосфорна, або дифосфорна) кислота  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Пірофосфатну кислоту добувають нагріванням ортофосфатної кислоти при  $200^\circ\text{C}$ :



Пірофосфатна кислота - перший член ряду кислот з ланцюжковими аніонами, які мають загальну формулу  $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$ . Пірофосфат-іон побудований з двох тетраедрів  $[\text{PO}_4]$  із загальним атомом Оксигену. Кислота має будову:



Ця кислота є білою кристалічною речовиною з точкою плавлення  $61^\circ\text{C}$ , добре розчинна у воді. Вона є дещо сильнішою кислотою, ніж ортофосфатна. При її нагріванні відбувається відщеплення води з утворенням метафосфатної кислоти, а при дії води на  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  вона поступово перетворюється на ортофосфатну кислоту:



Солі пірофосфатної кислоти називаються пірофосфатами, або дифосфатами. Хоча кислота є чотирьохосновною, відомо лише два ряди її солей: середні солі  $\text{M}'_4\text{P}_2\text{O}_7$  та двозаміщені кислі солі  $\text{M}'_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

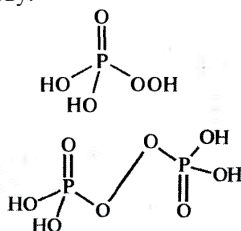
Аналітичні методи ідентифікації фосфатних кислот. 1) При реакції фосфатних кислот з  $\text{AgNO}_3$  випадають осаді:  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  - жовтий,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  та  $\text{AgPO}_3$  - білі. 2)  $(\text{HPO}_3)_n$  зсідає яєчний білок,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  та  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  - не зсідають. 3) Якісною реакцією на іон  $\text{PO}_4^{3-}$  є утворення яскраво-жовтого осаду амоній молібденофосфату:



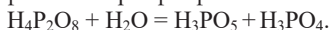
### Фосфорні добрива

| Назва добрива                    | Хімічний склад                                                                           | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мас. % |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Суперфосфат порошкоподібний      | Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                         | 14-19                                  |
| Суперфосфат гранульований        | Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                         | 19,5-22                                |
| Суперфосфат концентрований       | Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                         | 45-48                                  |
| Преципітат (кальцій гідрофосфат) | CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                                                    | 25-35                                  |
| Фосфоритне борошно               | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                          | 22-30                                  |
| Простий суперфосфат              | Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O |                                        |

Перексофосфатні (перексофосфорні) кислоти. Відомі дві фосфоровмісних перокси кислоти: перексомонофосфатна (перексомонофосфорна, або мононадфосфорна) кислота H<sub>3</sub>PO<sub>5</sub> і пероксодифосфатна (пероксодифосфорна, або динадфосфорна) кислота H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Вони утворюються при взаємодії P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> або (HPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> з пероксидом водню і мають будову:



Кислотні властивості яскравіше виражені у H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, що є сильною кислотою, а окисна активність вища у H<sub>3</sub>PO<sub>5</sub>. Пероксодифосфатна кислота гідролізується з утворенням перексомонофосфатної та ортофосфатної кислот:



Солі перексофосфатних кислот у твердому стані цілком стійкі. Наприклад, анодним окисненням калій гідрофосфату K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> добувають сіль K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, яка лише при 340 °C виділяє кисень і перетворюється на K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Фосфати, поліфосфати та перексофосфати лужних металів входять до складу миючих засобів.

### **5.3. Підгрупа Арсену**

Поширення Арсену, Стибію та Бісмуту. 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

As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - аурипігмент (жовтий),

As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> - реальгар (червоний),  
 FeAs<sub>2</sub> - лелінгіт, арсеновистий колчедан,  
 CoAs<sub>2</sub> - смальтин,  
 CoAsS - кобальтин,  
 Ni<sub>2</sub>As<sub>2</sub> - нікелін (червоний нікелевий колчедан),  
 NiAs<sub>2</sub> - хлоантит,  
 Ag<sub>3</sub>AsS<sub>2</sub> – прустит,  
 FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – скородит.

Найпоширенішими мінералами Стибію є

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - антимоніт, стибніт - основа стибієвого блиску,  
 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - валентиніт (біла стибієва руда, стибієвий цвіт),  
 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - сервантит,  
 Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O - стибіоканіт,  
 3Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - кермезит,  
 Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>- піраргірит,  
 Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> - тетраедрит,  
 Cu<sub>3</sub>PbSbS<sub>3</sub> - бурноніт.

Характерними мінералами Бісмуту є

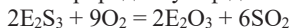
Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - бісмутиніт - основа бісмутового блиску,  
 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - бісміт (бісмутова вохра),  
 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S - тетрадиміт.

Оксигеновмісні 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. Сульфіди арсену стійкіші до окиснення.

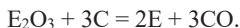
Часто Арсен, Стибій та Бісмут пов'язані із сульфідами таких елементів, як Cu, Pb, Ag, Zn. Так, сульфіди арсену часто супроводжують цинкову обманку та пірит.

Арсен входить до складу усіх рослинних і тваринних організмів. У людському організмі його особливо багато у печінці (від 2 до 12 мг на 1 кг).

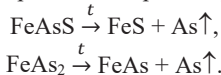
Добування арсену, стибію та бісмуту. Ці елементи у вільному стані добувають, піддаючи випаленню на повітрі їхні природні сульфіди:



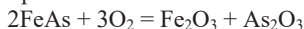
з подальшим відновленням вугіллям, воднем або металом (наприклад, у випадку стибію залізною стружкою):



Арсен добувають також термічним розкладом арсенопіриту або лелінгіту:

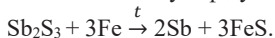


Утвореній ферум арсенід прожарюють:



і відновлюють до вільного арсену.

Стибій та бісмут добувають сплавленням сульфіду із залізом:



Більшу частину бісмуту виділяють при переробці свинцевих і мідних руд як побічний продукт.

Чисті арсен і стибій утворюються при розкладанні 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. Так само 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 ґратку 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 зламі, але злам 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 сірковуглєці 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 ґратки знаходяться тетраєдричні молекули As<sub>4</sub>. Жовтий арсен - пластинчасті кристали, м'які, як віск. Схожість жовтого арсену з білим фосфором проявляється також у сильному часниковому запаху, який видає жовтий арсен.

Перетворення жовтого арсену на 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/см<sup>3</sup>, 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<sub>4</sub>, вище 1700° - As<sub>2</sub>, 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 ґратці стибію, подібній ґратці арсену, кожен атом має три найближчих сусідні атоми (на відстані 2,87 Å) і три більш віддалених атоми (на відстані 3,37 Å). 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<sub>3</sub> при -90° повітрям або киснем, що містить озон. Містить тетраєдричні молекули Sb<sub>4</sub>. Жовтий стибій ще

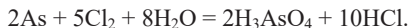
менш стійкий, ніж жовтий арсен, вже при 50 °С перетворюється на звичайний металевий стибій.

Чорний стибій добувають конденсацією пари стибію на охолоджених підкладах. Він аморфний; так само як і чорний арсен, має напівпровідникові властивості ( $\Delta E = 0,12$  еВ), проте зберігає їх лише до 0 °С. При нагріванні переходить у металевий стибій.

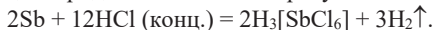
Для бісмуту поліморфні модифікації невідомі. Бісмут - блискучий метал сріблястого кольору з ледве помітним рожевим відтінком на зламі. Має таку ж саму кристалічну ґратку, як стибій та арсен, яким він ізоморфний (кожен атом ґратки має три найближчих сусідні атоми на відстані 3,10 Å та три більш віддалені на відстані 3,47 Å). 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 усі 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 стибію крім того  $EX_5$  ( $X = F, Cl, Br$ ).

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:



Стибій реагує з конц. хлоридною кислотою за рахунок комплексоутворення:



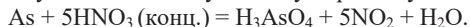
Концентрована гаряча сульфатна кислота окиснює арсен, стибій та бісмут до ступеня окиснення +3; для арсену утворюється оксид:



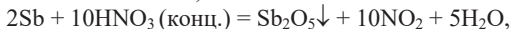
стибій та бісмут за тих самих умов утворюють сульфати:



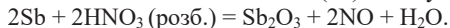
У цьому виявляється збільшення металевих рис від As до Bi. Збільшення металевості виявляється і у відношенні до нітратної кислоти. Арсен поводить себе як неметал, утворюючи вищу оксигеновмісну кислоту - арсенову:



Стибій з конц.  $HNO_3$  дає нерозчинний гідроксид, званий метастибатною кислотою:  $HSbO_3$  (точніше  $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ):



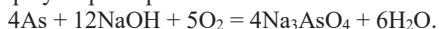
а розбавленою  $HNO_3$  він окиснюється лише до стибій(III) оксиду:



Бісмут пасивується у сильноконцентрованій  $\text{HNO}_3$ , а у розбавленій, окиснюючись до  $\text{Bi}^{3+}$ , переходить у нітрат, тобто поводить як метал:

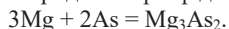


З розчинами сильних лугів As, Sb та Bi не взаємодіють. Стибій та бісмут стійкі і по відношенню до розплавів лугів, тоді як арсен при сплавленні з лугами у присутності кисню повітря утворює арсенати:



Отже, неметалеві властивості у арсену виражені слабо, а у стибію та бісмуту - ще слабкіше.

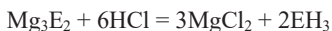
Елементи підгрупи Арсену безпосередньо не взаємодіють з воднем, вуглецем та азотом. Стибій та бісмут, крім того, не реагують з кремнієм, германієм та фосфором. При взаємодії з металами у більшості випадків утворюються інтерметалеві сполуки; лише з дуже активними металами ІА і ІІА груп вони дають арсеніди, антимоніди (стибіди) та бісмутиди, аналогічні нітридам та фосфідам:



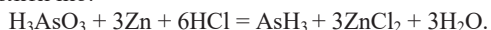
#### Гідрогенові сполуки арсену, стибію та бісмуту

| Властивість                                       | $\text{NH}_3$ | $\text{PH}_3$ | $\text{AsH}_3$ | $\text{SbH}_3$ |
|---------------------------------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| $D_{\text{ЕН}}, \text{нм}$                        | 0,101         | 0,142         | 0,152          | 0,171          |
| $\angle \text{HEN}$                               | 107,3°        | 93,7°         | 92°            | 91°            |
| $E_{\text{ЕН}}, \text{кДж/моль}$                  | 380           | 323           | 281            | 256            |
| $\mu \cdot 10^{29}, \text{Клм}$                   | 0,49          | 0,18          | 0,07           | 0,04           |
| $\Delta H_{\text{ф}, 298}^\circ, \text{кДж/моль}$ | -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            |

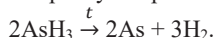
Гідрогенові сполуки арсену, стибію та бісмуту загальної формули  $\text{EH}_3$  - арсин, стибін, бісмутин можна добути лише непряним шляхом: обробкою кислотами відповідних сполук з активними металами:



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 досліджуваній 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»:

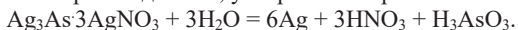


Аналогічну реакцію дають і сполуки Стибію. Відрізнити «арсенове дзеркало» від «стибієвого дзеркала» можливо дією сильних окисників ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaClO}$ ): арсен розчиняється з утворенням іона  $\text{AsO}_4^{3-}$ , а стибій переходить у білий осад  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Арсин має сильні відновні властивості. У концентрованому розчині  $\text{AgNO}_3$  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 ( $\text{AsH}_3$ ) або схожим на сірководневий ( $\text{SbH}_3$ ) запахом, мало розчинні у воді, надзвичайно отруйні. Арсин - найотруйніша зі всіх сполук арсену, ГДК у повітрі 0,1 мг/м<sup>3</sup>, при 5 мг/м<sup>3</sup> людина гине миттєво.

Внаслідок слабкості електронодонорних властивостей гідрогенові сполуки елементів підгрупи арсену основних властивостей не мають, вони не взаємодіють з водою та на відміну від  $\text{NH}_3$  та  $\text{PH}_3$  не утворюють з кислотами солей.

Через нестабільність негативного ступеня окиснення гідрогенові сполуки арсену та його аналогів виявляють високу відновну активність, яка послідовно зростає у ряді  $\text{NH}_3$  -  $\text{PH}_3$  -  $\text{AsH}_3$  -  $\text{SbH}_3$ . Арсин здатний відновити навіть фосфітну кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_3$  до гіпофосфітної  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , хоча фосфітна кислота сама є досить енергійним відновником:



$\text{AsH}_3$  та  $\text{SbH}_3$ , будучи підпалені на повітрі, згоряють з утворенням води та відповідних оксидів.

Відповідно до посилення металевого характеру від Арсену до Бісмуту стійкість у ряді  $\text{AsH}_3$  -  $\text{SbH}_3$  -  $\text{BiH}_3$  зменшується.  $\text{AsH}_3$  та  $\text{SbH}_3$  легко розкладаються на елементи при нагріванні, а  $\text{BiH}_3$  розкладається вже у момент добування.

### Сполуки арсену, стибію та бісмуту зі ступенем окиснення +3

Ступінь окиснення +3 у Арсену та його аналогів проявляється у галогенідах  $\text{Eg}_3$ , оксидах  $\text{E}_2\text{O}_3$ , сульфідах  $\text{E}_2\text{S}_3$ . 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  $\text{E}_2\text{O}_3$  добувають прямою взаємодією простих речовин,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  - також окисненням стибію розбавленою  $\text{HNO}_3$ , а  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - термічним розкладанням  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

|                                                   | $\text{As}_2\text{O}_3$ | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ |
|---------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Колір                                             | білий                   | білий                   | жовтий                  |
| $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$                   | 274                     | 656                     | 820                     |
| $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$                  | 460                     | 1456                    | 1010 (субл.)            |
| $\Delta H_{\text{f}, 298}^\circ, \text{кДж/моль}$ | -653                    | -699                    | -578                    |
| $\Delta G_{\text{f}, 298}^\circ, \text{кДж/моль}$ | -574                    | -619                    | -498                    |
| Розчинність у воді, моль/л                        | $9 \cdot 10^{-2}$       | $3 \cdot 10^{-5}$       | $2 \cdot 10^{-8}$       |

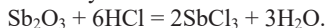
$\text{As}_2\text{O}_3$  слабо амфотерний, з переважанням кислотних властивостей. Він розчиняється у воді з утворенням арсенітової кислоти:



На відміну від  $\text{P}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  взаємодіє також з галогеноводневими кислотами:



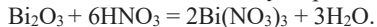
$\text{Sb}_2\text{O}_3$  - амфотерний оксид з деяким переважанням основних властивостей. У воді практично не розчиняється, але здатний взаємодіяти із хлоридною кислотою з утворенням солей, в яких стійкий виступає як катіон  $\text{Sb}^{3+}$ :



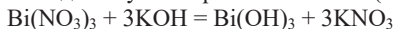
Реагує також з розчинами лугів. Взаємодія  $\text{As}_2\text{O}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  з розчинами лугів призводить до утворення відповідно гідроксоарсенатів(III) та гідроксостибатів(III):



$\text{Bi}_2\text{O}_3$  має переважно основні властивості. У воді не розчиняється, з лугами практично не реагує. Легко взаємодіє з кислотами з утворенням солей бісмуту(III):



Гідроксиди. Арсенітна (арсениста) кислота утворюється при розчиненні  $\text{As}_2\text{O}_3$  у воді. Гідроксиди  $\text{Sb}(\text{III})$  та  $\text{Bi}(\text{III})$  у воді практично не розчиняються, тому осадки  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  та  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  добувають дією лугів на розчини солей  $\text{E}(\text{III})$ :



або кислот на аніонні похідні  $\text{E}(\text{III})$ :



Для арсенітної 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:

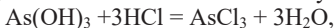


$\text{H}_3\text{AsO}_3$  – ортоарсенітна (ортоарсениста) кислота,  $\text{HAsO}_2$  – метаарсенітна (метаарсениста) кислота.

Арсенітна кислота відома лише у розчинах та є слабкою кислотою. Основна дисоціація виражена ще меншою мірою:

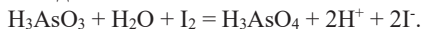


Арсенітна кислота реагує з сильними кислотами та з лугами:

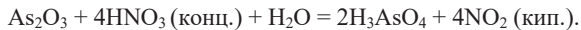


$\text{K}[\text{As}(\text{OH})_4]$  є однією з солей арсенітної кислоти, званих арсенітами. При їхній дегідратації або добуванні у розплаві вони утворюють мета-форму ( $\text{KAsO}_2$ ). Відомі і орто-арсеніти типу  $\text{K}_3\text{AsO}_3$ .

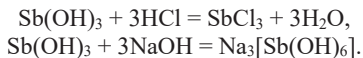
Арсен у ступені окиснення +3 виявляє відновні властивості:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  - відновник у багатьох реакціях, арсеніти також є сильними відновниками, у нейтральному та лужному середовищі похідні  $\text{As}^{+3}$  легко переходять у стабільніші похідні  $\text{As}^{+5}$ . Наприклад,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  у нейтральному середовищі може відновити йод до йодид-іону, хоча  $\text{I}^-$  є достатньо сильним відновником:



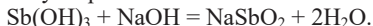
У кислому середовищі відновна здатність похідних  $\text{As}^{+3}$  помітно послаблена, перевести їх у стан з вищим ступенем окиснення можна лише при дії сильних окисників, наприклад:



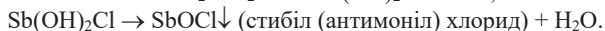
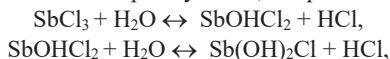
Стибій(III) гідроксид (стибітна кислота) - білий нерозчинний у воді пластівчастий осад змінного складу  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (умовно приймають  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ). У водному середовищі поступово перетворюється на  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  - амфотерна сполука з переважанням основного характеру. Кислотні властивості стибію(III) гідроксиду виражені значно слабше, ніж у  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , а основна функція виражена сильніше, ніж у арсен(III) гідроксиду.  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  реагує як з кислотами, так само і з лугами:



При сплавленні з лугами утворюються метаантимоніти:

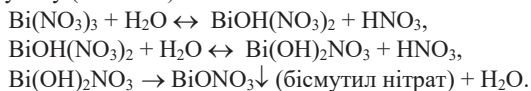


Оскільки  $\text{Sb}(\text{OH})_3$  - дуже слабка основа, її солі існують лише у сильноокислих розчинах, а при розбавленні водою гідролізуються, наприклад:



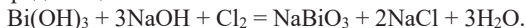
Похідні  $\text{Sb}^{+3}$  до типових відновників не відносяться, проте у лужному середовищі можуть бути окиснені до  $\text{Sb}^{+5}$ .

Для бісмут(III) гідроксиду характерні основні властивості. Це сильніша основа, ніж  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ , тому солі  $\text{Bi}^{3+}$  менш гідролізовані у розчинах, ніж солі  $\text{Sb}^{3+}$ . Проте схильність солей  $\text{Bi}^{3+}$  до гідролізу досить сильна, при цьому утворюються похідні бісмутилу (оксосолі):



Кислотні властивості  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  виражені так слабо, що виявляються лише у незначній розчинності цього гідроксиду у дуже концентрованих розчинах сильних лугів. Так, було виявлено існування у розчині нестійких гідроксобісмутатів(III)  $\text{K}_5[\text{Bi}(\text{OH})_8]$ .

Відновні властивості для  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  не характерні. Він може бути окиснений лише у сильнолужному середовищі та найсильнішими окисниками:



Сполуки стануму(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  $\text{E}^{\text{III}}$  послаблюються.

### Сполуки арсену, стибію та бісмуту зі ступенем окиснення +5

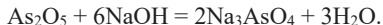
У ряді As(V) - Sb(V) - Bi(V) стійкість сполук у цілому падає, причому у зміні властивостей спостерігається внутрішня періодичність: ступінь окиснення +5 найхарактерніша для Sb, менш характерна для As і нестійка у Bi. Для бісмуту(V) добутий лише фторид  $\text{BiF}_5$ , для арсену(V) і стибію(V), крім того, відомі оксиди  $\text{E}_2\text{O}_5$ , сульфід  $\text{E}_2\text{S}_5$ , а для стибію - ще й хлорид  $\text{SbCl}_5$ .

Арсен(V) оксид  $\text{As}_2\text{O}_5$  (арсеновий ангідрид) може бути добутий зневодненням при  $120^\circ\text{C}$  арсенатної (арсенової) кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , яка утворюється при дії на арсен або  $\text{As}_2\text{O}_3$  сильних окисників.

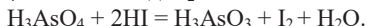
Арсен(V) оксид - склоподібна речовина білого кольору, що розпливається на повітрі. При нагріванні до  $500^\circ\text{C}$  розкладається на  $\text{As}_2\text{O}_3$  та  $\text{O}_2$ .  $\text{As}_2\text{O}_5$  - кислотний оксид, досить добре розчиняється у воді з утворенням арсенатної кислоти:



При сплавленні з оксидами металів та лугами утворюються відповідні солі арсенатної кислоти:



Арсенатна (арсенова) кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , на відміну від арсенітної кислоти, існує не лише у розчині, але може бути виділена в чистому вигляді. З розчинів кристалізується  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - білі кристали, добре розчинні у воді. Це триосновна кислота середньої сили, за силою приблизно рівна фосфатній. Так само як і фосфатна кислота, арсенатна існує у кількох формах (орто-, піро-, мета-). На відміну від фосфатної кислоти, у кислих розчинах  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  є помірно сильним окисником. Так, у кислому середовищі  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  окиснює  $\text{HI}$  до  $\text{I}_2$ :



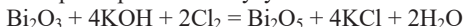
Солі арсенатної кислоти - арсенати - як правило, є похідними орто-форми.

Гідратований стибій(V) оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  випадає в осад при дії на стибій концентрованою  $\text{HNO}_3$ . Є білою аморфною речовиною, нерозчинний у воді, є слабкою кислотою. Форму  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  називають стибатною кислотою. У кислому середовищі  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  є сильним окисником, окиснює навіть  $\text{HCl}$  до вільного хлору:

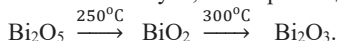


Солі стибатної кислоти - стибати - відповідають гексагідроксостибатній кислоті  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Наприклад, нагріванням  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  з розчином  $\text{KOH}$  можна добути гексагідроксоантимонат(V) калію  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Відповідна натрієва сіль малорозчинна у воді, її утворення є аналітичною реакцією на  $\text{Na}^+$ .

Бісмут(V) оксид червоно-коричневого кольору можна добути взаємодією  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  з  $\text{O}_3$ ; взаємодією  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  з хлором при нестачі лугу

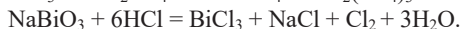


або шляхом електролізу суспензії  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  у концентрованому розчині лугу з платиновим анодом. Це дуже нестійка сполука, легко розкладається:



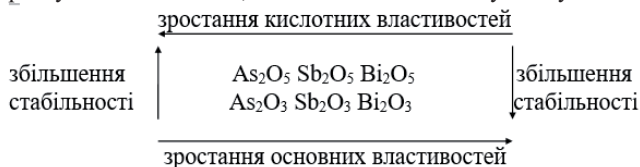
$\text{Bi}_2\text{O}_5$  є кислотним оксидом, але відповідну кислоту виділити не вдається. Проте добути солі метабісмутатної (метабісмутової) кислоти  $\text{HBiO}_3$  - бісмутати, що відповідають формулам  $\text{M}^1\text{BiO}_3$  (від жовтого до фіолетового кольору).

Сполуки  $\text{Bi}^{+5}$  - у кислому та лужному середовищах сильні окисники, що за окисною здатністю перевершують сполуки  $\text{Sb}^{+5}$ :



Таким чином, у ряді  $\text{Bi}^V$  -  $\text{Sb}^V$  -  $\text{As}^V$  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:  $\text{EG}_3$  та  $\text{EG}_5$ . З  $\text{EG}_5$  вивчені лише  $\text{EF}_5$  та  $\text{SbCl}_5$ .

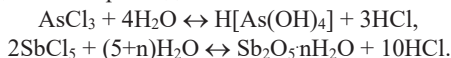
Для всіх галогенідів арсену та його аналогів характерні три основні типи хімічних реакцій: термічна дисоціація, гідроліз та комплексоутворення.

а) Термічна дисоціація найбільш характерна для пентагалогенідів:

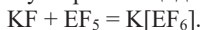


Дисоціація тригалогенідів менш помітна.

б) Усі галогеніди арсену, стибію та бісмуту тією чи іншою мірою схильні до гідролітичного розкладання. Наприклад:

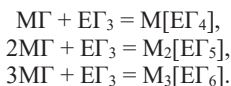


в) Усі галогеніди елементів підгрупи Арсену схильні до реакцій комплексоутворення. Вони здатні утворювати і катіонні комплекси, і ацидокомплекси. Пентагалогеніди є кращими комплексоутворювачами, ніж тригалогеніди, для  $\text{EG}_5$  характерніше утворення ацидокомплексів, наприклад:



Комплексоутворююча здатність  $\text{SbF}_5$  виражена сильніше, ніж у відповідних похідних Арсену та Бісмуту (вторинна періодичність).

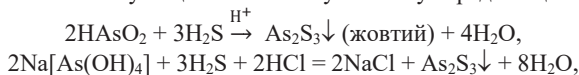
Для тригалогенідів характерніші катіонні комплекси,  $[\text{As}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Bi}(\text{NO})_4]\text{Cl}_3$  тощо. Крім того,  $\text{EG}_3$  утворюють і ацидокомплекси при взаємодії з основними галогенідами:

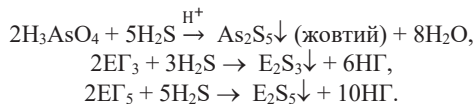


Окрім перелічених типів хімічних реакцій, для нижчих галогенідів характерні реакції диспропорціонування.

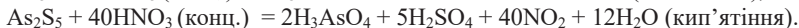
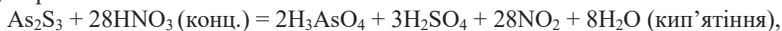
### Сульфіди та тіосолі підгрупи Арсену

При взаємодії елементарних As, Sb, Bi з сіркою утворюються сульфіди  $\text{As}_4\text{S}_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Сульфіди утворюються також при дії сірководню на розчинні сполуки цих елементів у кислому середовищі:

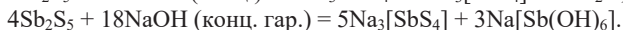
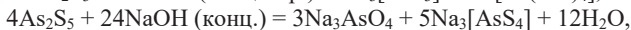
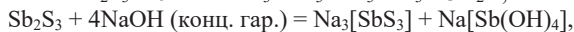
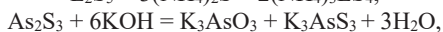
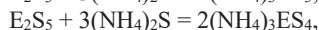
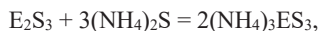




Жовті  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{S}_5$ , оранжеві  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  та  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , чорно-бурий  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  – тверді речовини, нерозчинні у воді та кислотах, що не є окисниками. Вони розчиняються у концентрованих кислотах-окисниках:



Сульфіди арсену та стибію легко розчиняються у присутності основних сульфідів та при дії лугів з утворенням солей тіокислот:



$\text{Bi}_2\text{S}_3$  з основними сульфідами взаємодіє лише при сплавленні, при цьому утворюються мета-форми тіосолей бісмуту:



Тіокислоти – це кислоти, в яких Оксиген заміщений на Сульфур. Тіосолі арсену, стибію та бісмуту цілком стійкі у твердому стані та у розчині. На відміну від своїх солей, тіокислоти  $\text{H}_3\text{ES}_3$  та  $\text{H}_3\text{ES}_4$  невідомі, при добуванні вони розпадаються на відповідні сульфіди металів та сірководень:



Тому при підкисленні розчину тіосолей відповідний сульфід випадає в осад, наприклад:

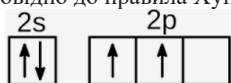


## 6. Елементи ІVА групи Періодичної системи

Деякі константи і характеристики елементів ІVА групи представлені у табл. 6.1.

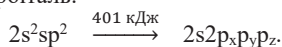
### 6.1. Карбон

Особливості електронної будови атома Карбону. Атом Карбону у 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 Карбон 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 Карбон максимально триковалентний.

Оскільки на зовнішньому енергетичному рівні є вакантна р-орбіталь, то можливе збудження атома Карбону з промотуванням одного з s-електронів зовнішнього енергетичного рівня на цю р-орбіталь:



Таким чином, атом Карбону у збудженому стані має чотири неспарені електрони і у зовнішньому електронному шарі відсутні як вільні атомні орбіталі, так само і неподілені електронні пари. Отже, на відміну від всіх інших елементів (окрім Гідрогену), в атомі Карбону 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 виняткової схильності Карбону до утворення гомоланцюгів, причому міцність зв'язку С-С майже не залежить від загальної довжини ланцюга; тому атоми Карбону здатні з'єднуватися у 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 Карбон чотиривалентний. Координаційне число атома Карбону може дорівнювати 4 ( $sp^3$ -гібридизація, оточення тетраедричне), 3 ( $sp^2$ -гібридизація і  $\pi$ -зв'язок, плоска трикутна будова), 2 ( $sp$ -гібридизація і два  $\pi$ -зв'язки, лінійна структура). Таким чином, Карбон здатний давати кратні (подвійні та потрійні) зв'язки.

Оскільки Карбон 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 низу (Si, Ge, Sn, Pb).

Таблиця 6.1. Деякі константи і характеристики елементів IVA групи

|                                         | C                                   | Si                                  | Ge                                                   | Sn                                                   | Pb                                                                    |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Порядковий номер                        | 6                                   | 14                                  | 32                                                   | 50                                                   | 82                                                                    |
| Відносна атомна маса                    | 12,01115                            | 28,086                              | 72,59                                                | 118,69                                               | 207,19                                                                |
| Електронна конфігурація                 | [Ne]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup> |
| Атомний радіус, нм                      |                                     |                                     |                                                      |                                                      |                                                                       |
| металевий                               | -                                   | 0,134                               | 0,139                                                | 0,158                                                | 0,175                                                                 |
| ковалентний                             | 0,077                               | 0,117                               | 0,122                                                | 0,140                                                | -                                                                     |
| Умовний радіус, нм іона E <sup>2+</sup> | -                                   | -                                   | 0,065                                                | 0,102                                                | 0,126                                                                 |
| іона E <sup>4+</sup>                    | 0,015                               | 0,041                               | 0,053                                                | 0,071                                                | 0,084                                                                 |
| іона E <sup>4+</sup>                    | 0,26                                | 0,271                               | 0,272                                                | 0,294                                                | 0,313                                                                 |
| Потенціал іонізації, eV                 |                                     |                                     |                                                      |                                                      |                                                                       |
| I                                       | 11,264                              | 8,149                               | 7,88                                                 | 7,332                                                | 7,415                                                                 |
| II                                      | 24,376                              | 16,34                               | 15,93                                                | 14,63                                                | 15,03                                                                 |
| III                                     | 47,864                              | 33,46                               | 34,23                                                | 30,6                                                 | 32,0                                                                  |
| IV                                      | 64,476                              | 45,13                               | 45,7                                                 | 39,6                                                 | 42,3                                                                  |
| Спорідненість до електрону, eV          | 1,27                                | 1,36                                | 1,74                                                 | 1,03                                                 | 1,03                                                                  |

| Електронегативність (за Полінгом)                               | 2,5                                           | 1,8                                          | 1,8                   | 1,8                                               | 1,8                  |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------|----------------------|
| Масові числа природних ізотопів                                 | 12 (98,892 %),<br>13 (1,108 %)                | 28 (92,27 %),<br>29 (4,68 %),<br>30 (3,05 %) | 70, 72, 73, 74,<br>76 | 112, 114, 115,<br>116, 117, 118,<br>120, 122, 124 | 204, 206, 207, 208   |
| Вміст у земній корі, мол. частки, %                             | 0,15                                          | 20,0 % (мол.),<br>27,6 % (мас.)              | 2·10 <sup>-4</sup>    | 8·10 <sup>-3</sup>                                | 1,6·10 <sup>-3</sup> |
| Ступінь окиснення                                               | +4, +2, -4, -2                                | +4, (+2), (-4)                               | +4, (+2), (-4)        | +4, +2                                            | +4, +2               |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                                      | 3,51 (алмаз)<br>2,22 (графіт)<br>2,0 (карбін) | 2,33                                         | 5,35                  | 7,29 (β)<br>5,84 (α)                              | 11,34                |
| t <sub>пл</sub> , °C                                            | 3900                                          | 1414                                         | 959,2                 | 231,8                                             | 327,4                |
| t <sub>чп</sub> , °C                                            | 4347                                          | 2630                                         | ≈2850                 | 2620                                              | 1745                 |
| Твердість, кг/мм <sup>2</sup>                                   | 10 <sup>4</sup>                               | 980                                          | 385                   | 30,2                                              | 3,9                  |
| за шкалою Мооса                                                 | 10                                            | 7                                            | 6                     | -                                                 | -                    |
| Ширина забороненої зони ΔE, eV                                  | 5,2                                           | 1,21                                         | 0,78                  | 0,08                                              | -                    |
| Стандартна ентальпія атомізації при 25 °C, кДж на 1 моль атомів | 715,0                                         | 451,9                                        | 379,1                 | 302,1                                             | 195,0                |

|                                                                                                          |                                        |                                                                 |                                                                         |                          |                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Стандартний<br>електродний<br>потенціал<br>$E^\circ(E^+_{p-ii}/E)$ , В<br>$E^\circ(E^{2+}_{p-ii}/E)$ , В | -<br>-                                 | -<br>-                                                          | -<br>0,2                                                                | 0,009<br>-0,136          | 0,80<br>-0,126                                                       |
| Гідроксиди<br>E(II)                                                                                      | -                                      | -                                                               | $Ge(OH)_2$<br>амфотерний з<br>переважанням<br>кислотних<br>властивостей | $Sn(OH)_2$<br>амфотерний | $Pb(OH)_2$<br>амфотерний<br>переважанням<br>основних<br>властивостей |
| Гідроксиди<br>E(IV)                                                                                      | $H_2CO_3$<br>кислота<br>середньої сили | $H_4SiO_4$<br>( $SiO_2 \cdot nH_2O$ )<br>дуже слабкі<br>кислоти | $GeO_2 \cdot nH_2O$<br>амфотерні з переважанням кислотних властивостей  | $SnO_2 \cdot nH_2O$      | $PbO_2 \cdot nH_2O$                                                  |
| Назва аніону                                                                                             | карбонат                               | силікат                                                         | германат                                                                | станат                   | плюмбат                                                              |

Всі ці чинники зумовлюють існування величезного числа сполук Карбону і фундаментальну роль цього елемента у розвитку форм життя. Відомо близько п'яти мільйонів карбоновмісних сполук, тоді як число сполук, що не містять Карбону, відносно невелике (близько трьохсот тисяч). В даний час синтезують близько 250 тисяч нових сполук Карбону щорік. Більшість сполук Карбону відносяться до органічних речовин, до їх числа входять біологічно важливі речовини: білки, вуглеводи, жири, нуклеїнові кислоти тощо. До неорганічних сполук Карбону відносять найпростіші з них: оксиди, сульфід, карбонатну (вугільну) кислоту, карбонати, карбіди, ціаніди і деякі інші.

Поширення Карбону. Карбон - тринадцятий елемент за поширеністю на Землі (у літосфері, атмосфері та гідросфері). Із загального числа атомів земної кори на частку Карбону доводиться лише 0,15 %, а маса Карбону становить 0,35 % маси земної кори. Карбон у природі перебуває як у вільному стані, так само і у вигляді численних сполук. Вільний вуглець трапляється у кристалічному стані у вигляді алмазу та графіту. У вигляді оксиду  $\text{CO}_2$  він входить до складу повітря (~0,03 об. %, або 0,012 мас. %, що в перерахуванні на Карбон становить 600 млн. т). Але основна маса Карбону (близько  $3 \cdot 10^{16}$  т) зосереджена у земній корі у вигляді різних мінералів. Багато солеподібних мінералів мають узагальнену формулу  $\text{MCO}_3$ , де М - метал у ступені окиснення +2. Найпоширенішими з таких мінералів є

$\text{CaCO}_3$  - кальцит (вапняк, мармур, крейда, вапняний шпат),

$\text{MgCO}_3$  - магнезит,

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  - доломіт,

$\text{FeCO}_3$  - сидерит (залізний шпат),

$\text{ZnCO}_3$  - смітсоніт (цинковий шпат), галмей,

$\text{SrCO}_3$  - стронціаніт,

$\text{BaCO}_3$  - вітерит,

$\text{MnCO}_3$  - родохрозит (мангановий шпат, малиновий шпат),

$\text{PbCO}_3$  - церусит (біла свинцева руда),

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  - малахіт.

У районах з посушливим кліматом трапляються водоймища із підвищеним вмістом соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . У розчиненому стані у більшості природних вод містяться гідрокарбонати кальцію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  і магнію  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , у всіх природних водах містяться також і  $\text{CO}_2$  у розчиненому стані.

Відомі мінерали глибинного походження - карбіди складу  $\text{M}_m\text{C}_n$ . Карбон 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.

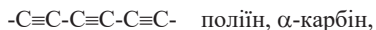
Відповідно до характерних гібридних станів орбіталей атоми Карбону можуть об'єднуватися у полімерні утворення координаційної ( $sp^3$ ), шаруватої ( $sp^2$ ) та лінійної ( $sp$ ) структури. Цьому відповідають три алотропні модифікації: алмаз, графіт і карбін.

Кристали алмазу належать до кубічної гранецентрованої системи; у гратці алмазу кожен атом Карбону тетраедрично оточений чотирма іншими атомами Карбону на відстані 1,54 Å, ця відстань дорівнює відстані між атомами Карбону, зв'язаними простим ковалентним зв'язком. Кути між зв'язками C-C становлять по 109°. Відомі також кристали алмазу, що мають гексагональну ґратку. Безперервна тривимірна сітка ковалентних зв'язків, яка в алмазі характеризується найбільшою міцністю, визначає його найважливіші властивості. У алмазу дуже невелике значення ентропії - лише 2,4 Дж/(К·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 ( $\Delta E = 5,7$  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  $\sigma$ -зв'язки, що лежать в одній площині під кутом 120°. В результаті виникає плоска сітка, що складається з правильних шестикутників, у вершинах яких перебувають ядра атомів Карбону. Найближчі сусіди кожного атома розташовані у тій самій площині на відстані 1,42 Å, а відстань між двома паралельними площинами дорівнює 3,34 Å, що становить приблизно суму Ван-дер-Ваальсівських радіусів та вказує, що сили взаємодії між шарами відносно невеликі. Хімічний зв'язок між атомами Карбону у шарах аналогічний зв'язкам у бензолі: крім  $\sigma$ -зв'язків, утворених  $sp^2$ -гібридними орбіталами, існують делокалізовані  $\pi$ -зв'язки. Відстані C-C у бензолі (1,40 Å) 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 Дж/(К·моль) - більше, ніж у алмазу. 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, так само як і його металевий блиск, зумовлений наявністю делокалізованих зв'язків. Властивості графіту різко анізотропні. Так, теплопровідність графіту у напрямку площини шарів дорівнює 4,0 Дж/(см·с·К), а у перпендикулярному напрямку - 0,79 Дж/(см·с·К). Електричний опір графіту у напрямку шарів у  $10^4$  разів менший, ніж у перпендикулярному напрямку. Хімічно графіт дещо 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 ґратка карбіну збудована з прямолінійних ланцюгових макромолекул,

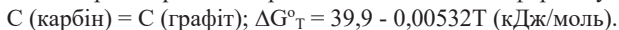
в яких кожен атом Карбону утворює по два  $\sigma$ -зв'язки за рахунок гібридних  $sp$ -орбіталей, а інші два  $p$ -електрони беруть участь в утворенні двох  $\pi_{p-p}$ -зв'язків. Відомі два типи карбіну: один з них містить потрійні та прості зв'язки, що чергуються:



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 - найстабільніша форма вуглецю:



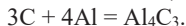
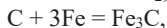
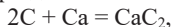
При нагріванні до 800 °С карбін перетворюється на графіт. Теплота згоряння карбіну (-360 кДж/моль) менша, ніж у графіту (-393 кДж/моль), тут позначається ефект спряження  $\pi$ -зв'язків. Відмінність поліїну від полікумулену доведено як фізичними (зокрема, спектральними) методами, так і хімічними (зокрема, при озонуванні поліїн перетворюється на щавлеву кислоту  $HOOC-COOH$ , а полікумулен - на карбонатну (вугільну) кислоту  $H_2CO_3$ ).

Активоване вугілля. Пориста маса вугілля, отримана в результаті випалення без доступу повітря органічних матеріалів (дерево, кістки, кров, фруктові кісточки, цукор, горіхова шкарлупа) з подальшою обробкою перегрітою водяною парою, яка видаляє смолисті речовини, що заповнюють пори вугілля, називається активованим вугіллем.

Активоване вугілля містить величезні кількості пор і тому має дуже велику поверхню (1 г вугілля має поверхню 800 м<sup>2</sup>), 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 поділу двох систем (тверда – рідина, тверда – газ, рідина – газ, рідина – рідина). Активоване вугілля застосовується як адсорбент, зокрема, у харчовій промисловості. У 1915 р. акад. М.Д. Зелінський розробив протигаз, дію якого засновано на адсорбції отруйних речовин активованим вугіллем.

Хімічні властивості вуглецю. Внаслідок полімерної будови всіх модифікацій вуглецю та великої енергії зв'язку між атомами при звичайній температурі елементарний вуглець вельми інертний і вступає в реакції лише з дуже енергійними окисниками. Але при достатньо високих температурах він стає хімічно активним по відношенню до більшості металів і багатьох неметалів. Карбін більш реакційноздатний, ніж алмаз і графіт. Найінертнішою формою вуглецю є алмаз.

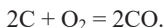
При дуже високій температурі вуглець взаємодіє з більшістю металів з утворенням твердих розчинів або карбідів:



При нагріванні на повітрі вуглець енергійно взаємодіє з киснем:



При нестачі кисню утворюється CO:

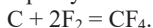


Алмаз та графіт згоряють лише у кисні при нагріванні до 700-800 °С.

У протилежність сильно екзотермічному процесу утворення CO<sub>2</sub>, реакція вуглецю з сіркою є ендотермічною:

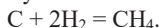


З галогенів вуглець безпосередньо реагує лише зі фтором:

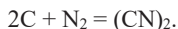


На відміну від алмазу графіт взаємодіє з киснем та фтором при нижчих температурах.

При нагріванні у присутності каталізатора (дрібно роздроблений Ni) вуглець взаємодіє з воднем з утворенням метану:



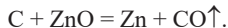
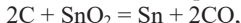
При високих температурах вуглець безпосередньо сполучається з азотом, утворюючи діціан:



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-окисників – сульфатної та нітратної:

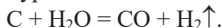


Вуглець виявляє відновні властивості. Оксиди багатьох металів при взаємодії з аморфним вуглецем відновлюються до металів, наприклад:



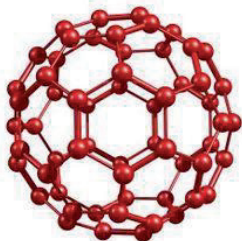
Такий метод добування металів - карботермія - широко використовується в металургії.

Вода при підвищеній температурі відновлюється вуглецем до H<sub>2</sub>:



Суміш CO + H<sub>2</sub> називається водяним газом.

Фулерени являють собою замкнені сферичні багатогранники-кластери, цілком побудовані з атомів Карбону у стані sp<sup>2</sup>-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<sub>60</sub> (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 геодезичний купол, побудований за тим самим принципом. Крім C<sub>60</sub> виділені також інші фулерени: з більшим (C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>) та меншим (C<sub>36</sub>) числом атомів Карбону в молекулі.



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. Сморлі 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 алюміній оксидом. Вони мають велику твердість, термічну стійкість ( $C_{60}$  випаровується при  $\sim 800^\circ\text{C}$  і сублімує без розкладання), стійкість до окиснення, здатність 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  $NH_3/THF$  в атмосфері аргону додавали металевий літій і через 30 хв додавали бутанол. При низькій температурі продукт являє собою суміш полігідрофулеренів складу від  $C_{60}H_{18}$  до  $C_{60}H_{36}$ , причому переважає  $C_{60}H_{32}$ .

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 галогенованих продуктів. Йод безпосередньо до  $C_{60}$  не приєднується, але утворює продукти впровадження (інтеркалати).

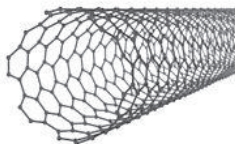
$C_{60}$  – дуже сильний окисник. Його оборотне електрохімічне відновлення призводить до утворення чутливих до повітря забарвлених аніонів  $C_{60}^{n-}$  ( $n = 1-6$ ).

Фулерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$  вступають до реакції приєднання як електронodefіцитні олефіни із чітко локалізованими подвійними зв'язками. Першим вивченим продуктом приєднання був  $[C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu)_2]$ , добутий обробкою  $C_{60}$  надлишком  $OsO_4$  у 4-бутилпіридині.

Можливе впровадження гетероатомів у кластери фулерену. Наприклад, із  $C_{60}$  добуті сполуки з бором складу  $C_{60-x}B_x$ :  $C_{59}B$ ,  $C_{58}B_2$ ,  $C_{57}B_3$ ,  $C_{56}B_4$ ,  $C_{55}B_5$ ,  $C_{54}B_6$ . 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 у 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 багатшаровими. 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 напівпровідникову провідності.



### Сполуки карбону з металами та неметалами

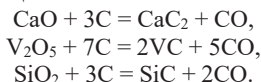
#### Карбіди

Карбіди – сполуки карбону з елементами, що мають меншу, ніж він, електронегативність.

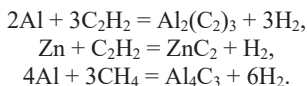
Карбіди ділять на три групи: 1) йонно-ковалентні (солеподібні), 2) ковалентні, 3) металеві. Йонно-ковалентні карбіди утворюють головним чином активні s- і p-метали та d-метали I і II груп. Солеподібні карбіди утворюють йонну кристалічну ґратку, що складається з катіонів металу та різноманітних аніонів 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 йонним та ковалентним, причому ковалентна складова зв'язку відносно мала. Незважаючи на те, що йонно-ковалентні карбіди є частково ковалентними, два елементи – B і Si, будучи сусідами Карбону у Періодичній системі елементів, близькі до нього за розміром атомів і величиною 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 металевого. Металевими є карбіди d-елементів IV – VIII груп. Вони, як правило, є сполуками змінного складу. У вузлах щільно впакованих ґраток знаходяться атоми металу, а атоми Карбону займають октаедричні порожнини ґраток. Часто структури цих карбідів аналогічні структурам тих металів, з яких вони отримані, тому їх можна віднести до інтерметалевих сполук.

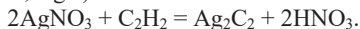
Зазвичай карбіди добувають при сильному нагріванні відповідних елементарних речовин або їхніх оксидів з вуглецем:



Іноді використовують і інші методи синтезу, зокрема, взаємодію металів з вуглеводнями:



Ацетилініди утворюються при пропусканні ацетилену крізь розчини солей деяких металів ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ):



Часто один елемент дає кілька карбідів.

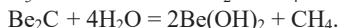
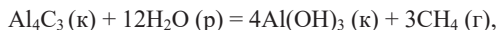
Йонно-ковалентні карбіди – безбарвні прозорі кристалічні речовини, при звичайній температурі не проводять електричний струм.

Ковалентні карбіди характеризуються дуже високою твердістю, тугоплавкістю та хімічною інертністю.

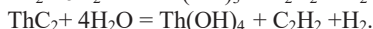
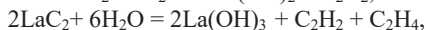
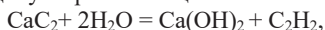
Оскільки у карбідах d-елементів IV – VIII груп зв'язок близький до металевого, ці карбіди мають фізичні властивості, подібні до фізичних властивостей металів: металевий блиск, дуже велика твердість (7-10, частіше 9-10 за шкалою Мооса, наприклад  $\text{WC}_2$  має твердість близьку до алмазу), високі температури плавлення, зазвичай більш високі, ніж температури плавлення вихідних металів (наприклад,  $t_{\text{пл}}\text{Zr} = 1852\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $t_{\text{пл}}\text{ZrC} = 3580\text{ }^\circ\text{C}$ ). Це найбільш тугоплавкі з відомих речовин, їхні температури плавлення лежать у межах  $2000\text{--}4200\text{ }^\circ\text{C}$ . Змішаний карбід  $4\text{TaC} + \text{ZrC}$  має найвищу відому температуру плавлення ( $4400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Металеві карбіди проявляють високу електричну провідність, що зменшується з підвищенням температури. Вони здатні утворювати з металами сплави типу твердих розчинів.

Оскільки йони карбону не можуть існувати у розчині, солеподібні карбіди вже при звичайній температурі розкладаються водою або розбавленими кислотами, утворюючи вуглеводні (іноді у суміші з  $\text{H}_2$ ).

При гідролізі або реакціях з розбавленими кислотами метанідів утворюється метан:

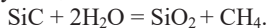


При гідролізі ацетиленідів утворюється ацетилен:



$\text{Mg}_2\text{C}_3$ , в структурі якого містяться йони  $\text{C}_3^{4-}$ , з водою дає головним чином  $\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{CH}$ .

Ковалентні карбіди ( $\text{B}_4\text{C}$  та  $\text{SiC}$ ) характеризуються дуже високою твердістю, тугоплавкістю та хімічною інертністю.  $\text{SiC}$  (карборунд) піддається лише високотемпературному гідролізу вище  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ :



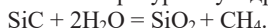
Металоподібні карбіди складу  $\text{MC}$  ( $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ),  $\text{M}_2\text{C}$  ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ) мають велику хімічну стійкість, не реагують з водою та кислотами.  $\text{HfC}$ ,  $\text{NbC}$  і  $\text{TaC}$  не реагують навіть з царською горілкою, розчиняються лише у суміші  $\text{HF}$  з  $\text{HNO}_3$ . Карбіди складу  $\text{Cr}_2\text{C}_3$  та  $\text{M}_3\text{C}$  ( $\text{Mn}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Co}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ) термічно та хімічно менш стійкі. Вони розкладаються водою та розбавленими кислотами, виділяючи суміш вуглеводнів (навіть рідкі та тверді вуглеводні, а у разі  $\text{Fe}_3\text{C}$  вільний вуглець) та

водень. Таким чином, ці карбіди є проміжними між типовими йонними карбідами і карбідами впрядження.

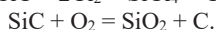
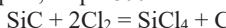
Силіцій карбід (карборунд) SiC, подібно до алмазу і графіту, утворює дві кристалографічні модифікації – кубічну і гексагональну. Різниця у тому, що у SiC половина атомів Карбону заміщена на атоми Силіцію. Кожен атом Карбону знаходиться у центрі тетраедра, утвореного атомами Силіцію, а кожен атом Силіцію – у центрі тетраедра, утвореного атомами Карбону.

Силіцій карбід – 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 Si–C слабший, ніж C–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 °С. Не горить навіть при нагріванні до високої температури, хоча складається з двох елементів, що легко окиснюються. На силіцій карбід не діють індивідуальні мінеральні кислоти, хлорат і нітрат калію. Вище 1300 °С карборунд піддається високотемпературному гідролізу:



Вище 600 °С взаємодіє з хлором, а при 800 °С – з киснем:



Сплавлення з лугами у присутності окисників призводить до руйнування SiC з виділенням силікатів і карбонатів:



Аналогічно цьому при нагріванні з плумбум хроматом Карбон кількісно перетворюється на CO<sub>2</sub>, а Силіцій – на SiO<sub>2</sub>. Вище 1000 °С силіцій карбід взаємодіє з основними оксидами і розплавами металів, причому з металами утворюються карбіди і силіциди.

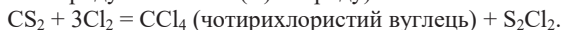
З властивостей карборунду найбільш практично важлива його твердість; він широко застосовується для обробки твердих матеріалів. Зокрема, з нього зазвичай виготовляють круги точильних верстатів, його використовують як шліфувальний порошок. Т. з. силунд, або силіт – палички або трубки з силіцій карбіду - використовуються як опори в електричних печах. Як напівпровідник SiC знаходить вживання у радіотехніці.

Вживання карбідів вельми різноманітне. Вони використовуються як абразивні матеріали (B<sub>4</sub>C), вогнетриви (B<sub>4</sub>C, TaC), напівпровідникові матеріали (B<sub>4</sub>C), поглиначі нейтронів у ядерних реакторах (B<sub>4</sub>C), металокерамічні тверді сплави (W<sub>2</sub>C, TiC, TaC), як легуючі добавки при добуванні жароміцної сталі. CaC<sub>2</sub> застосовується для добування ацетилену.

### Галогеніди карбону

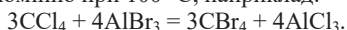
| Властивості                                  | CF <sub>4</sub> | CCl <sub>4</sub> | CBr <sub>4</sub> | CI <sub>4</sub> |
|----------------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| d <sub>сг</sub> , нм                         | 0,136           | 0,176            | 0,194            | 0,215           |
| E <sub>сг</sub> , кДж/моль                   | 487             | 340              | 285              | 214             |
| ΔH <sub>ф, 298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль | -634            | -102,9           | 79               | -               |
| ΔG <sub>ф, 298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль | -888            | -61              | 69               | 261             |
| t <sub>пл</sub> , °C                         | -184            | -23              | 94               | 171 (розкл.)    |
| t <sub>кип</sub> , °C                        | -128            | 77               | 187              | сублім.         |

Карбон утворює багато сполук з галогенами, найпростіші з них мають склад CГ<sub>4</sub>. Лише CF<sub>4</sub> утворюється при безпосередній взаємодії вуглецю і фтору. Його можна добути також за обмінною реакцією між CCl<sub>4</sub> і AgF при 300 °C, фторуванням силіцій карбиду і багатьох органічних сполук. Останні тетрагалогеніди карбону добувають лише непрямим шляхом. Тетрахлорид добувають хлоруванням CS<sub>2</sub> у присутності каталізатора (стибій хлориду або манган(II) хлориду):

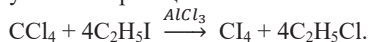


Його можна добути також хлоруванням метану.

Для добування важчих галогенідів застосовують реакцію обміну CCl<sub>4</sub> з відповідним галогенідом алюмінію при 100 °C, наприклад:



Тетрайодид можна добути також реакцією:

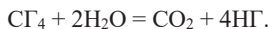


Відповідно до sp<sup>3</sup>-гібридного стану валентних орбіталей Карбону молекули його галогенідів CГ<sub>4</sub> мають структуру тетраедра.

Незважаючи на полярність кожного зв'язку внаслідок симетричної будови молекули CГ<sub>4</sub> не мають дипольного моменту.

CF<sub>4</sub> – газ, CCl<sub>4</sub> – негорюча важка рідина з характерним запахом, CBr<sub>4</sub> – блідо-жовта, CI<sub>4</sub> – світло-червона тверді речовини. Всі ці сполуки у воді практично нерозчинні, не розчиняються в органічних розчинниках. CF<sub>4</sub> не отруйний, CCl<sub>4</sub> досить токсичний.

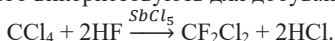
У міру збільшення довжини і ослаблення міцності зв'язку C–Г у ряді CF<sub>4</sub> - CCl<sub>4</sub> - CBr<sub>4</sub> - CI<sub>4</sub> стійкість сполук знижується і зростає хімічна активність. Так, тетрафторид CF<sub>4</sub> виявляє виняткову міцність, тетрахлорид CCl<sub>4</sub> менш тривкий, а відповідні сполуки з бромом та йодом розкладаються вже при нагріванні, причому тетрайодид CI<sub>4</sub> розкладається ще до початку кипіння. При кімнатній температурі всі CГ<sub>4</sub> не взаємодіють з водою. Гідроліз перебігає лише при високій температурі у присутності каталізаторів (металів):



Ця реакція з водою свідчить про кислотну природу тетрагалогенідів карбону. Хоча тетрахлорид дещо менш стійкий, ніж тетрафторид, він не розкладається лугами і кислотами. Вивчено хлорування оксидів (NiO, CuO, ZnO, CdO, HgO, MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> тощо) при взаємодії з CCl<sub>4</sub>.

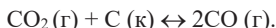
Практичне вживання мають  $\text{CF}_4$  і  $\text{CCl}_4$ .  $\text{CF}_4$ , так само як і інші фторовмісні сполуки карбону, зокрема  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , застосовують як фреони – робочі речовини в холодильних машинах та установках.

$\text{CCl}_4$  застосовується як негорючий розчинник органічних речовин, а також рідина для вогнегасників. Його використовують для добування фреону  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ :



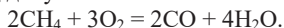
### Оксигенові сполуки карбону

Карбон(II) оксид (чадний газ) утворюється при згорянні вуглецю або його сполук при нестачі кисню, а також внаслідок взаємодії карбон(IV) оксиду з розжареним вугіллям:

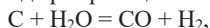


Рівновага цієї реакції нижче  $400^\circ\text{C}$  практично зміщена у бік утворення  $\text{CO}_2$ , вище  $1000^\circ\text{C}$  – у бік утворення  $\text{CO}$ .

У техніці карбон(II) оксид добувають окисненням метану:

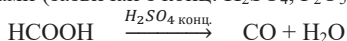


Велику роль у промисловості відіграє реакція

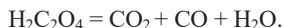


причому еквімолярну суміш  $\text{CO}$  та  $\text{H}_2$  називають водяним газом.

У лабораторії  $\text{CO}$  добувають при взаємодії мурашиної кислоти з водовіднімаючими речовинами (зазвичай з конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ):



або розкладанням щавлевої кислоти:



Для відокремлення  $\text{CO}$  від  $\text{CO}_2$  суміш газоподібних продуктів пропускають крізь розчин барій гідроксиду, що поглинає лише  $\text{CO}_2$ .

$\text{CO}$  за хімічною будовою, хімічними та фізичними властивостями проявляє велику подібність до молекулярного азоту. Молекули  $\text{N}_2$  та  $\text{CO}$  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  $1069 \text{ кДж/моль}$ ). У молекулі  $\text{CO}$ , так само, як і в молекулі  $\text{N}_2$ , є потрійний зв'язок. Згідно з теорією МО розподіл валентних електронів по орбіталях такий:

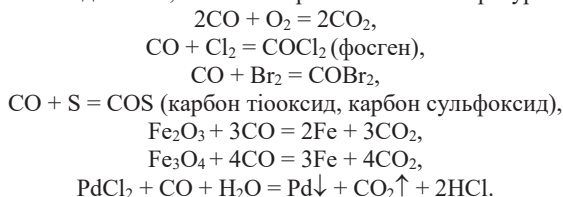
$$\sigma_{\text{O}}^2 \sigma_{\text{C}}^2 \pi_{x,y}^4 \pi_{\text{C}}^2.$$

Значення електричного моменту диполя молекули  $\text{CO}$  незначне ( $\mu = 0,04 \cdot 10^{-29} \text{ Клм}$ ).  $\Delta H_{298}^\circ = -110,9 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta G_{298}^\circ = -137,2 \text{ кДж/моль}$ , ентальпія згоряння  $-283,0 \text{ кДж/моль}$ .

Карбон(II) оксид - безбарвний газ, без запаху, має низькі температури плавлення ( $-205^\circ\text{C}$ ) та кипіння ( $-191,5^\circ\text{C}$ ). У воді розчиняється погано (2,3 об. % при  $20^\circ\text{C}$ , 3,54 об. % при  $0^\circ\text{C}$ ), набагато краще - у спирті. Карбон(II) оксид - отрута: він має властивість з'єднуватися з гемоглобіном крові, подібно до кисню, і тим самим

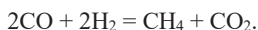
порушує процес сполучення кисню з гемоглобіном в легенях та надходження його до тканин організму. ГДК CO у повітрі 0,02 мг/л.

За звичайних умов карбон(II) оксид хімічно вельми інертний. Є несолетворним оксидом. CO - сильний відновник, особливо при високих температурах:

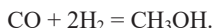


При кімнатній температурі кисень, озон та гідроген пероксид не окиснюють карбон(II) оксид. Калій перманганат окиснює його дуже повільно. Лише йод (V) оксид легко реагує, відновлюючись до йоду.

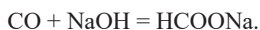
При високих температурах карбон(II) оксид взаємодіє з воднем, який також є відновником. Залежно від каталізатора та умов реакції утворюються різні кінцеві продукти. При 300 °C та атмосферному тиску у присутності нікелю утворюється метан:



При тій самій температурі та тиску у присутності кобальтового каталізатора добувають суміш насичених вуглеводнів (спосіб Фішера - Тропша), використовувану у виробництві синтетичного бензину. При 350 °C та  $250,5 \cdot 10^5$  Па у присутності каталізатора ZnO, що містить сліди мангану (промотор), у промисловості добувають метиловий спирт:



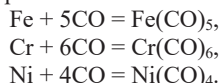
З реакцій приєднання цікава реакція взаємодії CO з їдкими лугами при 200 °C та  $15,2 \cdot 10^5$  Па:



В результаті утворюється натрій формиат, в якому ступінь окиснення Карбону +2, так само як і в оксиді. Таким чином, у цьому випадку карбон(II) оксид поводить як ангідрид мурашиної кислоти, з якої він і утворюється при відщепленні молекули води.

Завдяки неподілим електронним парам існують комплекси, в яких CO є лігандом:  $\text{OsCl}_2 \cdot \text{CO}$ ,  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ ,  $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Карбон(II) оксид при підвищеній температурі та під тиском сполучається з багатьма металами, утворюючи карбоніли металів:

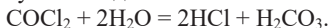


Фосген  $\text{COCl}_2$ . Відповідно до  $sp^2$ -гібридного стану валентних орбіталей Карбону молекула  $\text{COCl}_2$  має форму плоского трикутника,  $d_{\text{C-Cl}} = 0,175$  нм,  $d_{\text{C-O}} = 0,117$  нм, довжина зв'язку C-O дещо більша, ніж довжина подвійного зв'язку C=O. Оскільки зв'язки у молекулі нерівноцінні, молекула  $\text{COCl}_2$  полярна ( $\mu = 39 \cdot 10^{-29}$  Клм).

Фосген – безбарвний газ із слабким запахом вологого сіна, важчий за повітря у 3,5 рази,  $t_{\text{пл}} = -118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = +8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , малорозчинний у воді, дуже токсичний (бойова отруйна речовина). Його можна знешкоджувати за допомогою гашеного вапна:



Фосген повільно гідролізується водою:



Таким чином, фосген – хлорангидрид карбонатної 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 кілька атомів металу у молекулі, причому вони безпосередньо зв'язані один з одним, наприклад  $(\text{CO})_5\text{-Mn-Mn}(\text{CO})_5$ . 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  $\pi$ -перекривання за дативним механізмом (метал  $\rightarrow$  CO).

Карбоніли перехідних металів – рідини або тверді речовини. Вони досить леткі, нерозчинні у воді, але добре розчиняються у багатьох органічних розчинниках. Всі карбоніли – діамagnetні речовини, горючі. Так само як і карбон(II) оксид, карбоніли металів токсичні, але їх токсична дія не кумулятивна.

Карбоніли відрізняються хімічною стійкістю, але при нагріванні вище певної температури вони 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.

Карбон(IV) оксид (карбон діоксид, діоксид вуглецю, вуглекислий газ) у промисловості добувають випаленням вапняку, доломіту або натрій гідрокарбонату:



а також при спалюванні вугілля або вуглевмісних мінералів.

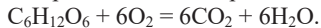
У лабораторії його добувають дією кислот на солі карбонатної (вугільної) кислоти:



Великі кількості  $\text{CO}_2$  виділяються при спиртовому бродінні:

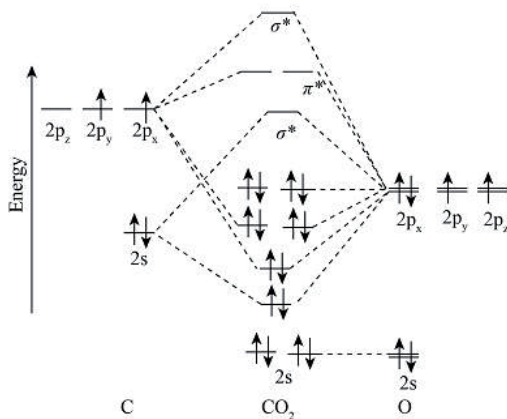


а також внаслідок біологічного окиснення органічних речовин, наприклад при диханні живих організмів і гнитті рослинних та тваринних залишків:



Карбон діоксид є постійною складовою частиною повітря, він викидається при вулканічних виверженнях і виділяється з вод багатьох мінеральних джерел.

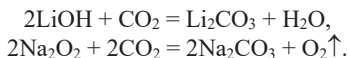
Хімічна будова карбон діоксиду визначається  $sp$ -гібридизацією центрального атома Карбону та утворенням додаткових  $p-p$ -зв'язків. Кожний атом Оксигену зв'язаний з атомом Карбону двома зв'язками: одним  $\sigma$ -зв'язком та одним  $\pi$ -зв'язком. Відповідно до  $sp$ -гібридного стану Карбону молекула  $CO_2$  має лінійну структуру ( $d_{co} = 0,1162$  нм,  $\mu = 0$ ). Дана між'ядерна відстань C-O менша від суми ковалентних радіусів Карбону та Оксигену, з'єднаних подвійним зв'язком, звідки можна зробити висновок про наявність деякої частки потрійного зв'язку у  $CO_2$ .



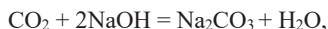
Енергетична схема утворення орбіталей молекули  $CO_2$

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»). Карбон діоксид добре розчинний у воді: при тиску 101325 Па та  $0^\circ C$  у 1 л води розчиняється 1713 мл  $CO_2$ , при  $15^\circ C$  - 1 л, при  $20^\circ C$  - 880 мл.

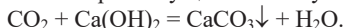
Підвищений вміст  $CO_2$  у повітрі шкідливо діє на дихальну, серцево-судинну та нервову систему. Особливо чутливий до підвищення концентрації  $CO_2$  у повітрі, що вдихається, мозок. Припустима концентрація  $CO_2$  у космічних кораблях 0,5 об. %. Для поглинання  $CO_2$  у космічних кораблях та підводних човнах застосовують луги або пероксиди лужних металів:



За своєю хімічною природою карбон діоксид є кислотним оксидом. При пропусканні  $\text{CO}_2$  у воду частина його фізично розчиняється, а інша частина, реагуючи з водою, утворює карбонатну (вугільну) кислоту  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Хоча рівновага цієї реакції сильно зміщена вліво,  $\text{CO}_2$  слід вважати ангідридом карбонатної кислоти. Він реагує з лугами, при нестачі  $\text{CO}_2$  утворюється нормальний карбонат, а при надлишку  $\text{CO}_2$  - гідрокарбонат:

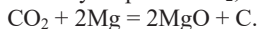


При пропусканні карбон діоксиду крізь розчин гідроксиду лужноземельного металу випадає осад нерозчинного карбонату цього металу:

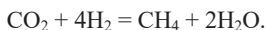


Ця реакція може бути використана для визначення  $\text{CO}_2$ .

Оскільки Карбон у  $\text{CO}_2$  знаходиться у вищому ступені окиснення, то карбон діоксид є окисником. При високих температурах він підтримує горіння речовин, у яких спорідненість до Оксигену вища, ніж у Карбону, тобто оксиди яких мають теплоту утворення більшу, ніж теплота утворення  $\text{CO}_2$ , наприклад, K, Mg, Zn:



Зазвичай  $\text{CO}_2$  відновлюється до CO, але іноді переходить у вільний вуглець або карбіди. Так, при підвищених температурах у присутності каталізатора (Ni або CuO) водень відновлює  $\text{CO}_2$  в метан:

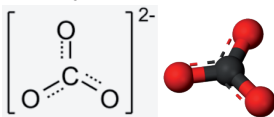


$\text{CO}_2$  при високій температурі дисоціює:



При 1300 °C ступінь дисоціації дорівнює 0,1 %, при 1500 °C – 0,5 %, при 2000 °C – 7,5 %, при 5000 °C - 100 %. Розкладанню  $\text{CO}_2$  сприяють УФ випромінювання та електричний розряд.

Карбонатна (вугільна) кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  відома лише у розбавленому водному розчині, у вільному стані не виділена. У карбонатній кислоті та її солях аніон  $\text{CO}_3^{2-}$  по суті являє собою ацидокомплекс, в якому центральний атом Карбону піддається  $\text{sp}^2$ -гібридизації. По одному р-електрону, що лишаються у всіх атомів, утворюють делокалізовані  $\pi$ -р-зв'язки, що сильно збільшують міцність комплексу. При цьому атом Карбону перебуває у центрі рівностороннього трикутника, а Оксиген - по його вершинах.  $d_{\text{C-O}}=129$  пм, усі кути по 120°.



Карбонатна кислота - слабка двоосновна кислота:

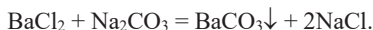


$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,16 \times 10^{-7},$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,84 \times 10^{-11}.$$

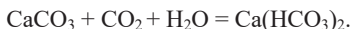
Це позірні константи дисоціації, віднесені до загальної кількості розчиненого  $CO_2$ , а не до дійсної концентрації  $H_2CO_3$ . Осільки молекул  $H_2CO_3$  у розчині мало, то дійсні константи дисоціації набагато більші ( $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ), і карбонатну кислоту можна вважати кислотою середньої сили. Карбонатна кислота проявляє типові властивості кислот. У розчинах реагує з лугами та багатьма солями, дає два ряди солей: середні - карбонати, що містять аніон  $CO_3^{2-}$ , та кислі - гідрокарбонати, що містять аніон  $HCO_3^-$ .

Добути солі карбонатної кислоти можна дією карбон діоксиду на луги або шляхом обмінних реакцій між розчинними солями карбонатної кислоти та солями інших кислот:



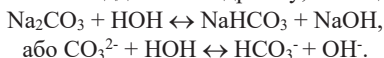
При дії розчинних карбонатів солі, що гідролізуються ( $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  тощо) утворюють основні карбонати, а ті, що сильно гідролізуються ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  тощо) дають гідроксиди.

При дії на карбонати карбон діоксиду у присутності води утворюються гідрокарбонати:

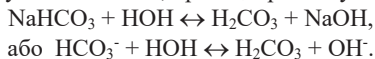


За винятком карбонатів натрію, калію, рубідію, цезію, талію(I) та амонію, більшість середніх вуглекислих солей погано розчинні у воді. На відміну від карбонатів, гідрокарбонати у своїй більшості розчинні у воді.

У водному розчині карбонати піддаються гідролізу, внаслідок чого  $pH > 7$ :



Гідрокарбонати гідролізуються слабше, і реакція розчину близька до нейтральної:



При дії розчинів сильних кислот всі карбонати та гідрокарбонати розкладаються з утворенням карбон (IV) оксиду, води та солі сильної кислоти.

При нагріванні карбонати розкладаються:

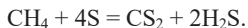


Чим сильніше виражені металеві властивості елементу, тим стійкіший карбонат.

Гідрокарбонати термічно менш стійкі та розкладаються при нижчих температурах, перетворюючись на карбонати:



Карбон (IV) сульфід (сірковуглець)  $CS_2$  синтезують з елементів при 750-1000 °C, а також з метану і пари сірки при 500-700 °C із застосуванням силікагелю як каталізатора:



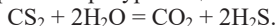
Молекули  $CS_2$  мають структуру, аналогічну структурі молекул  $CO_2$ :



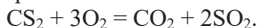
Відповідно до sp-гібридного стану атомів Карбону молекула CS<sub>2</sub> має лінійну форму. У всіх агрегатних станах молекули CS<sub>2</sub> неасоційовані, він не має електричного моменту диполя.

Карбон(IV) сульфід CS<sub>2</sub> – легка безбарвна рідина із запахом редьки або прілого сіна, сильно заломлююча світло, важча за воду (густина 1,26 г/см<sup>3</sup>), t<sub>пл</sub> = -111,9 °C, t<sub>кип</sub> = +46,2 °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.

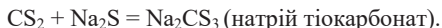
CS<sub>2</sub> гідролізується лише при температурі вище 150 °C:



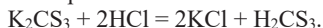
Карбон(IV) сульфід термодинамічно нестійкий ((H°<sub>f</sub> = +122 кДж/моль). Він легко окиснюється, при невеликому нагріванні займається на повітрі:



При взаємодії CS<sub>2</sub> із сульфідами лужних і лужноземельних металів, а також із амоній сульфідом утворюються розчинні тіосоли (солі тіокарбонатної (тіовугільної) кислоти):

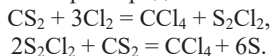


Na<sub>2</sub>CS<sub>3</sub> – аналог Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Тіокарбонати – жовті кристалічні речовини. При дії на них кислот виділяється вільна тіокарбонатна кислота:



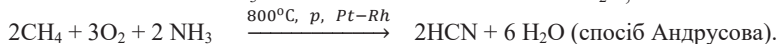
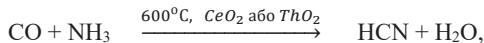
Вона стабільніша за карбонатну кислоту і при низькій температурі виділяється з розчину у вигляді жовтої маслянистої рідини, що легко розкладається на H<sub>2</sub>S і CS<sub>2</sub>.

З хлором CS<sub>2</sub> утворює карбон тетрахлорид:

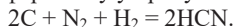


Карбон(IV) сульфід використовують для добування CCl<sub>4</sub>, як хороший розчинник. Основна маса CS<sub>2</sub> застосовується у виробництві віскозного шовку, а також як засіб для боротьби із шкідниками сільського господарства. Застосовують як сировину для деяких органічних речовин: прискорювачів вулканізації каучуку, флотореагентів (ксантогенатів); для дезінфекції ґрунту.

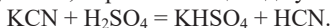
Ціанідна (синильна) кислота HCN. У промисловості HCN добувають за каталітичними реакціями:



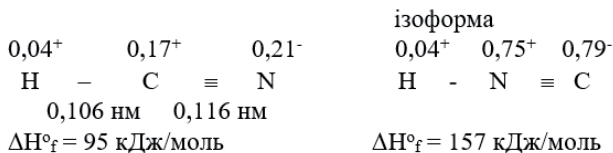
HCN утворюється також при проходженні електричного дугового розряду між графітовими електродами в атмосфері азоту у присутності водню:



У лабораторії HCN добувають, обробляючи ціанід сульфатною 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 ( $\mu = 0,96 \cdot 10^{-29}$  Клм); 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.  $t_{\text{пл}} = -13,3^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = +25,7^\circ\text{C}$ . Змішується з водою, спиртом і ефіром у будь-яких співвідношеннях. Подовжена форма багатьох асоційованих молекул визначає виключно велику діелектричну проникність (107 при  $25^\circ\text{C}$  – 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 задиху. Протиотрутою служить 1 % розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і аміак (вдихання пари).

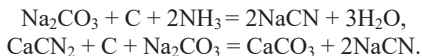
У водному розчині HCN є слабкою кислотою,  $K = 2,1 \cdot 10^{-9}$ . Схильна до гідролізу (повільно на холоді і швидко при нагріванні):



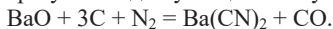
У присутності сильних кислот гідроліз прискорюється. Рідкий HCN нестійкий і у відсутності стабілізаторів полімеризується.

HCN застосовують в органічному синтезі (виробництво органічного скла, пластмас, нейлону, акрилонітрилу), як отрутохімікат для обкурювання і як шурячу отруту, для дезинфекції.

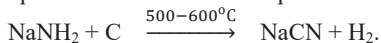
Солі ціанідної кислоти – ціаніди – добувають відновленням вуглецем карбонатів при нагріванні:



Ціаніди утворюються також в результаті дії вуглецю і азоту на оксиди металів:



Натрій ціанід можна отримати способом Кастнера:



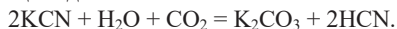
Йонні ґратки мають лише ціаніди лужних металів і талію(I). Ціаніди важких металів мають ковалентний характер.

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).

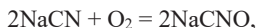
Оскільки ціанідна кислота є дуже слабкою, ціаніди схильні до сильного гідролізу, внаслідок чого мають лужну реакцію і пахнуть HCN:



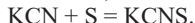
Дією сильніших кислот ціанідна кислота легко виділяється зі своїх солей. Навіть  $\text{CO}_2$  легко витискує  $\text{HCN}$  з ціанідів:



Будучи похідними карбону(II), ціаніди виявляють відновні властивості. При нагріванні їхніх розчинів вони поступово окиснюються киснем повітря, утворюючи ціанати:



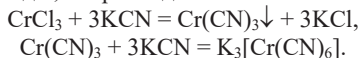
а при сплавленні або кип'ятінні розчинів ціанідів з сіркою утворюються солі тіоціанатної (тіоціанової, або роданової) кислоти:



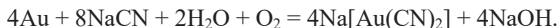
Ціаніди активних металів плавляться без розкладання. Ціаніди важких металів термічно нестабільні, особливо ті, в яких метал знаходиться у високому ступеню окиснення.

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 йонів металу і  $\text{CN}^-$ , тому комплексні ціаніди у розчинах дуже стабільні.

Загальним методом добування комплексних ціанідів є дія надлишку  $\text{KCN}$  або  $\text{NaCN}$  на солі відповідних металів. При цьому осади простих ціанідів, що спочатку випадають, 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 вилучення золота з руди за реакцією Багратіона:



Ціаніди застосовують також для приготування гальванічних електродів, для добування синильної 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 ляпису  $\text{AgNO}_3$ , в органічній синтезі.

## 6.2. Силіцій

Будова атома. Другий типовий елемент IV групи – Силіцій – за числом валентних електронів є типовим аналогом Карбону. Так само як і у Карбону, 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 Карбону дорівнює 2, а для Силіцію – 3. У зв'язку із збільшенням числа електронних шарів порівняно з Карбоном у Силіцію більший атомний радіус, менший потенціал іонізації, більша спорідненість до електрону, менша відносна електронегативність і більша поляризованість атома. Збільшення радіусу спричинює зниження міцності міжатомних зв'язків, особливо у простих речовинах, унаслідок чого зростає електрична провідність і зужується ширина

забороненої зони. Тому вуглець у вигляді алмазу є ізолятором, а кремній при кімнатній температурі є напівпровідником. У цілому перехід від першого типового елемента до другого свідчить про наростання металевих та послаблення неметалевих властивостей.

Істотна особливість Силіцію порівняно з Карбоном – 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 найхарактерніше к.ч. Силіцію дорівнює 4, що відповідає  $sp^3$ -гібридному стану. Так само як і для інших елементів 3-го періоду,  $r_{\pi}-p_{\pi}$ -зв'язування для Силіцію не характерне,  $sp$ - та  $sp^2$ -гібридні стани рідкісні і, як правило, мало стійкі. Отже, не лише потрібні, але й подвійні зв'язки для Силіцію мало характерні. Можливо  $\pi$ -зв'язування за рахунок участі вакантних 3d-орбіталей Силіцію і неподілених електронних пар атомів партнерів (O, N, F, Cl). Через додаткове  $\pi$ -зв'язування міцність зв'язків Силіцію з Оксигеном, Нітрогеном і галогенами вища, ніж відповідних зв'язків для Карбону. Навпаки, зв'язок атома Карбону з Гідроеном міцніший, ніж у Силіцію, оскільки у Гідроєну немає неподіленої електронної пари. Унаслідок малої міцності гомоатомних зв'язків атоми Силіцію практично не здатні давати ланцюга. Через меншу відносну електронегативність і більшу металевість Силіцію сполуки Силіцію з типовими неметалами полярніші порівняно з аналогічними сполуками Карбону. У найнестабільніших 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 світу, як Карбон для живих організмів. За поширеністю у масових частках він поступається лише Оксигєну, а за поширеністю в атомних частках він посідає третє місце, розташовуючись після Оксигєну та Гідроєну. Незважаючи на хімічну інертність, у природі Силіцій перебуває лише у зв'язаному стані - у оксигєнових сполуках, утворєння яких спричинює значне зниження вільної енергії ( $\Delta G_{SiO_2}^0 = -803 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ ).

12 % маси земної кори припадає на кремнезем -  $SiO_2 \cdot nH_2O$ . Кристалічний  $SiO_2$  перебуває у вигляді мінералу кварцу. Добре утворєні 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 (фіолєтовий), цитрин (жовтий), авєнтурин (червонуватий). До різновидів кварцу належать водовмісні мінерали: опал, халцєдон (агат, карнеол, яшма), крем'єнь. Кремнезем - основний компонент будь-якого піску.  $SiO_2$  входить до осадової гірської породи - кизельгуру (діатоміт, трєпєл, 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 у деяких рослинних та тваринних організмах (окремі злаки, очерет, бамбук, кремєністі губки та водорості).

До 75 % маси земної кори складають силікати та алюмосилікати. Силікати - солі силікатних (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  $2\text{ZnO}\cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ),  
 авгіті  $\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ ),  
 тальк (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:

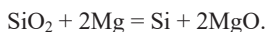
Польові шпати (складають  $\approx 60$  % маси земної кори):  
 ортоклаз (калієвий польовий шпат)  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ;  $\text{K}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ,  
 албїт (натрієвий польовий шпат)  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ;  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ,  
 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 Феруму - звичайна глина.

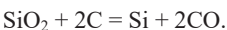
Слюди - прозорі, забарвлені в кольори від білого до чорного кристали, що легко розщеплюються на окремі шари. Основні складові частини слюд:

мусковіт  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ,  
 біотит  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ .

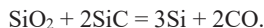
Добування силіцію. У лабораторії силіцій добувають відновленням силіцій діоксиду магнієм:



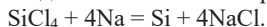
У промисловості для добування силіцію  $\text{SiO}_2$  відновлюють вуглецем в електричній печі при 1500-1750 °C:



Щоб запобігти утворенню  $\text{SiC}$ , процес ведуть у присутності надлишку кремнезему:



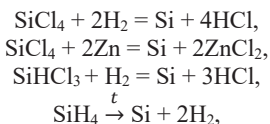
Чистий силіцій можна добути відновленням його хлориду металевим натрієм:

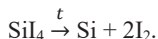


Чистий кристалічний силіцій добувають також відновленням калій гексафторосилікату  $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$  алюмінієм:



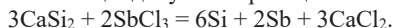
Силіцій високої чистоти (напівпровідниковий) готують відновленням воднем (або парами цинку) сполук  $\text{SiCl}_4$  або  $\text{SiHCl}_3$ , а також термічним розкладанням силану або  $\text{SiH}_4$ :





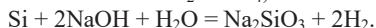
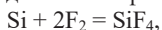
Додатково силіцій очищають зонною плавкою.

Високореакційноздатний силіцій добувають реакцією:

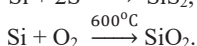
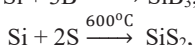
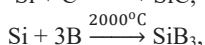
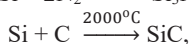
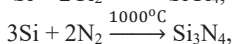
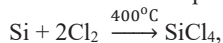


### Хімічні властивості силіцію

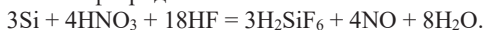
За хімічними властивостями силіцій є неметалом, хоча може виявляти окремі властивості металів. Його хімічна активність сильно залежить від стану його поверхні та розміру частинок. Аморфний силіцій значно легше вступає до хімічної взаємодії, ніж кристалічні компактні зразки. Виключно реакційноздатний 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:

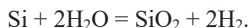


Силіцій не реагує з кислотами та до розчину не переходить, оскільки у кислому середовищі він покривається нерозчинною плівкою  $\text{SiO}_2$  та пасивується. Взаємодіє лише з сумішшю нітратної та фторидної кислот:



У цій реакції  $\text{HNO}_3$  відіграє роль окисника, а  $\text{HF}$  - комплексоутворюючого середовища. У кислотах окисниках у відсутності комплексоутворюючого середовища силіцій пасивується.

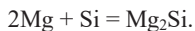
З водою за звичайних умов силіцій не реагує, але при  $800^\circ\text{C}$ , так само як і з вуглецем, відбувається реакція:



Сухий  $\text{HF}$  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 ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ) силіцій розчиняється та при охолодженні виділяється у вільному вигляді. З іншими металами ( $\text{Li}$ , ІІА група, VІВ група,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ) при температурі червоно-білого гартування силіцій сполучається, утворюючи сполуки, звані силіцидами:

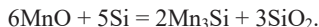


#### Сполуки силіцію з металами та неметалами

Силіциди – це сполуки силіцію з металами. Силіциди не характерні для лужних металів. З них лише літій дає силіцид  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ . Силіциди зазвичай добувають при безпосередній взаємодії елементарного кремнію з металами або відновленням силіцид діоксиду при великому надлишку відповідного металу ( $t \sim 700\text{-}1000^\circ\text{C}$ ):



Силіциди утворюються також при нагріванні суміші оксидів металів та кремнію в інертній атмосфері:

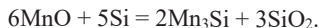


Кальцій силіцид  $\text{CaSi}_2$  добувають нагріванням суміші вапна, кремнезему та вугілля в електричній печі.

Більшість силіцидів відносяться до інтерметалевого типу сполук і мають змінний склад, що не відповідає звичайним ступеням окиснення елементів.

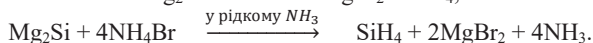
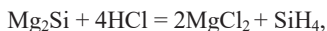
Силіциди – тверді тугоплавкі речовини. Силіциди літію та лужноземельних металів – напівпровідники. Багато силіцидів d- і f-елементів мають металеву провідність.

Силіциди літію і металів ІІА групи хімічно активні, більш менш легко розкладаються водою і особливо кислотами. При цьому утворюються кремневодні, що згоряють на повітрі:



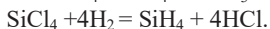
Деякі силіциди відрізняються особливо великою жаростійкістю та стійкістю до дії води і кислот. Так, ферум силіцид  $\text{FeSi}$  – ферокремній - використовується для виготовлення кислототривких сплавів. Молібден дисиліцид  $\text{MoSi}_2$  застосовують для виготовлення нагрівачів електропечей. Силіциди застосовують як високотемпературні напівпровідникові матеріали. Ряд силіцидів f-елементів застосовується в атомній енергетиці як поглиначі нейтронів.  $\text{CaSi}_2$  – сильний відновник, його застосовують для видалення кисню з розплавленої сталі.

Силани - водневі сполуки (гідриди) силіцію із загальною формулою  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . На відміну від Карбону, що утворює безмежну кількість бінарних сполук з Гідроеном, Силіцій утворює лише кілька водневих сполук (до  $n = 8$ ), причому вельми нестійких. Кремній не реагує з воднем безпосередньо. Силани добувають непрямыми методами - дією кислот на силіциди активних металів:

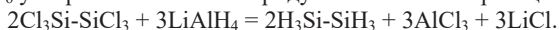


У цих реакціях, крім великої кількості водню, утворюється суміш  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  та невеликих кількостей  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  та  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ .

Моносилан  $\text{SiH}_4$  легше та майже з кількісним виходом добувають відновленням кремній(IV) хлориду літій алюмогідридом в ефірі або воднем:



Дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$  утворюється з гексахлориду за аналогічною реакцією:

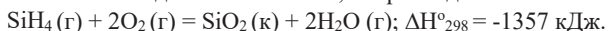


Усі силани безбарвні, мають характерний непріємний запах і токсичні.

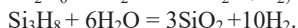
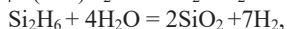
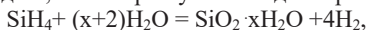
За складом та структурними формулами силани аналогічні вуглеводням ряду метану. Велика схожість спостерігається і відносно фізичних властивостей.

| Сполука      | Формула                         | $t_{пл}, ^\circ C$ | $t_{кип}, ^\circ C$ | Густина, г/см <sup>3</sup> |
|--------------|---------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------|
| Метан        | CH <sub>4</sub>                 | -182,7             | -161,3              | 0,415 (-164 °C)            |
| Силан        | SiH <sub>4</sub>                | -185               | -111,9              | 0,68 (-185 °C)             |
| Етан         | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | -172               | -88,7               | 0,546 (-88 °C)             |
| Дисилан      | Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | -132,5             | -14,5               | 0,686 (-25 °C)             |
| Пропан       | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | -189,9             | -44                 | 0,585 (-44 °C)             |
| Трисилан     | Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | -117,4             | 52,9                | 0,743 (0 °C)               |
| н-Бутан      | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | -135               | -0,5                | 0,602 (-0,8 °C)            |
| н-Тетрасилан | Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | -84,3              | 107,4               | 0,825 (0 °C)               |

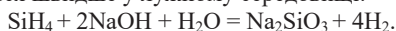
Загальна хімічна характеристика вуглеводнів та силанів різко відрізняється. Оскільки зв'язки зв'язи Si-H ( $E_{зв} = 323$  кДж) та Si-Si ( $E_{зв} = 226$  кДж) слабші за зв'язки C-H ( $E_{зв} = 416$  кДж) та C-C ( $E_{зв} = 356$  кДж), силани незрівнянно менш стійкі та більш реакційноздатні, ніж відповідні 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:

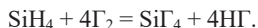


Взаємодія відбувається швидше у лужному середовищі:

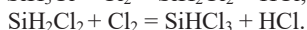
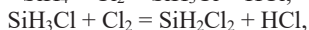
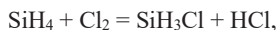


Характер взаємодії силанів з водою та лугами свідчить про кислотний характер гідридів кремнію.

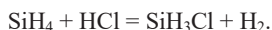
Силани - сильні відновники. З галогенами вже при кімнатній температурі вони реагують з вибухом:



Разом з тетрагалогеносиланами одночасно утворюються інші продукти заміщення Гідрогену в SiH<sub>4</sub> на галоген:



Заміщені галогеносилани утворюються також при взаємодії SiH<sub>4</sub> з галогеноводнями:



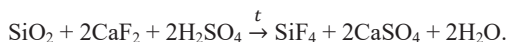
Силани відновлюють KMnO<sub>4</sub> до MnO<sub>2</sub>, похідні Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>.

Легкість термічного розкладання силанів зростає із зростанням числа ланок Si-Si, тому вищі силани розкладаються, а SiH<sub>4</sub> і Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> стійкіші.

### Сполуки кремнію з галогенами

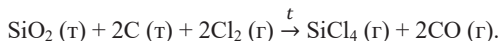
| Властивості                                            | SiF <sub>4</sub> | SiCl <sub>4</sub> | SiBr <sub>4</sub> | SiI <sub>4</sub> |
|--------------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| d <sub>SiF</sub> , нм                                  | 0,155            | 0,201             | 0,215             | 0,243            |
| ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль | -1610            | -688              | -430              | -161             |
| ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль | -1572            | -598              | -214              | -138             |
| t <sub>пл</sub> , °C                                   | -95 (субл.)      | -70               | 5,2               | 120,5            |
| t <sub>кип</sub> , °C                                  | -                | 57,5              | 152,8             | 287,5            |
| E <sub>SiF</sub> , кДж/моль                            | 567              | 382               | 310               | 235              |

Галогеніди силіцію добувають виходячи з простих речовин (Si + Г<sub>2</sub>) та сполук. Тетрафторид добувають дією концентрованої сульфатної кислоти на суміші SiO<sub>2</sub> та CaF<sub>2</sub>:



Значні кількості SiF<sub>4</sub> утворюються як побічний продукт суперфосфатного виробництва.

Силіцій тетрахлорид добувають при нагріванні суміші SiO<sub>2</sub> та вуглецю в атмосфері хлору:



Молекули SiГ<sub>4</sub> мають будову тетраедра (sp<sup>3</sup>-гібридація). Відомі також сполуки Si<sub>n</sub>Г<sub>2n+2</sub>, що містять ланцюги з атомів Силіцію (для F, Br, I n = 2, для Cl n = 2 ÷ 6). Молекули SiГ<sub>4</sub> неполярні, галогеніди силіцію не утворюють полімерів.

За звичайних умов SiF<sub>4</sub> – газ, SiCl<sub>4</sub> та SiBr<sub>4</sub> – рідини, SiI<sub>4</sub> – тверда речовина; всі вони безбарвні.

Галогеніди силіцію міцніші сполуки, ніж галогеніди карбону; проте водою вони розкладаються:



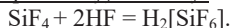
У випадках Cl, Br, I рівновагу практично повністю зміщено праворуч, тоді як у разі F реакція оборотна.

При нагріванні галогенідів SiГ<sub>4</sub> з кремнієм вище 1000 °C перебігає реакція утворення дигалогенідів:



які при охолодженні диспропорціонують з виділенням кремнію.

Галогеніди SiГ<sub>4</sub> є кислотами Льюїса та утворюють аддукти з донорами електронних пар. Силіцій тетрафторид при взаємодії з HF утворює гексафторосилікатну (гексафторокремнієву) кислоту:



Розчин гексафторосилікатної кислоти добувають також пропускаючи SiF<sub>4</sub> у воду:

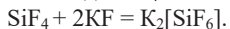


Гексафторосилікатна кислота у вільному стані не виділена, оскільки вона розпадається:



У водному розчині H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] – сильна двоосновна кислота, за силою близька до сульфатної кислоти. Існують малостійкі кристалогідрати із різним вмістом води. На

відміну від HF,  $H_2[SiF_6]$  не діє на кварц та скло. Солі гексафторосилікатної кислоти – фторосилікати – утворюються при взаємодії  $SiF_4$  з основними фторидами:



Фторосилікати металів добувають також дією фторидної кислоти на суміші кремнезему та відповідного фториду:



Їх можна добути також при нейтралізації кислоти гідроксидами або карбонатами металів, при дії фторидної кислоти на силікати, які таким шляхом переводять у розчин.

Фторосилікати містять іон  $[SiF_6]^{2-}$ , 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  $SiG_6^{2-}$ , 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.

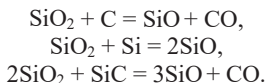
Гексафторосилікати термічно стійкіші, ніж кислота, але при прожарюванні розкладаються на фториди відповідних металів і  $SiF_4$ .

$Na_2SiF_6$  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, кальцій гексафторосилікат, що утворюється, робить поверхню будівельного каменю - вапняку, мармуру, цегли – водонепроникною.

#### Оксигенові сполуки силіцію

Подібно до Карбону, Силіцій з Оксигеном утворює дві оксигенові сполуки:  $SiO$  та  $SiO_2$ .

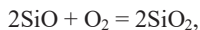
Силіцій(II) оксид (оксид кремнію(II), монооксид)  $SiO$  у природі не трапляється. Добути його можна відновленням  $SiO_2$  при 1350-1500 °C з швидким охолодженням (загартуванням) пари:



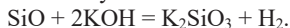
Структурні дослідження показують, що у твердому  $SiO$  містяться зв'язки Si-Si і сама структура полімерна.

Твердий силіцій(II)оксид є порошком жовтувато-коричневого кольору з густиною 2,2 г/см<sup>3</sup>, не проводить електричного струму і є прекрасним ізоляційним матеріалом.

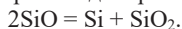
$SiO$  виявляє відновні властивості: повільно окиснюється киснем повітря:



легко розчиняється у водних розчинах лугів:



При повільному охолодженні пари SiO диспропорціонує:

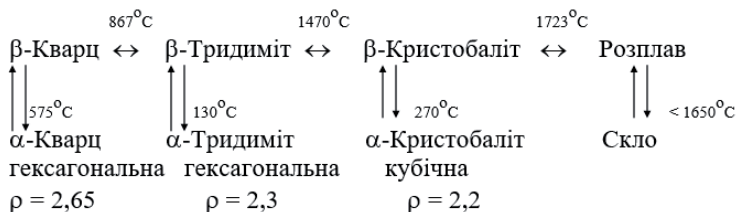


Під технічною назвою монокс SiO застосовується для виготовлення деяких фарб, як електроізоляційний матеріал, а також для фільтрування повітря (затримує мікроби).

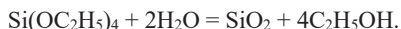
Силіцій(IV) оксид (оксид силіцію(IV), діоксид силіцію)  $\text{SiO}_2$  - найхарактерніша та стійкіша оксигенова сполука силіцію.

Різні кристалічні модифікації  $\text{SiO}_2$  (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 Оксигену простими ковалентними зв'язками, що мають певною мірою іонний характер. Атоми Оксигену розташовані тетраедрично на однакових відстанях. Кожен атом Оксигену в свою чергу зв'язаний з іншим атомом Силіцію. Таким чином, структурною одиницею є тетраедрична група  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Ці групи можуть, так само як і атоми Карбону, з'єднуватися в довгі ланцюги, утворювати цикли.

Силіцій діоксид (кремнезем)  $\text{SiO}_2$  має кілька модифікацій, що відрізняються характером взаємного розташування кремнекисневих тетраедрів  $\text{SiO}_4$  у просторі.



При охолодженні розплаву  $\text{SiO}_2$  утворюється скловидна форма – плавлений кварц, або кварцеве скло. На відміну від кристалічних модифікацій  $\text{SiO}_2$  в кварцевому склі структурні одиниці тетраедрів  $\text{SiO}_4$  розташовані неврегульовано. Особливо чисте кварцеве скло виробляють з  $\text{SiO}_2$ , добутого гідролізом у газовій фазі етоксисилану або  $\text{SiCl}_4$ :



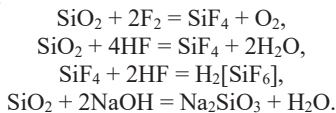
Для цієї ж мети використовують високотемпературне окиснення  $\text{SiCl}_4$ .

Кварцеве скло має високу стійкість до кислот (виняток становлять фторидна, боратна (борна) і фосфатна 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.

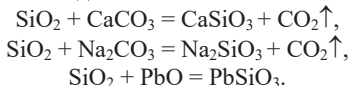
$\text{SiO}_2$  - безбарвна речовина. Так само як і інші полімерні сполуки силіцію з тримірною сіткою атомних зв'язків, силіцій діоксид дуже твердий, тугоплавкий, нерозчинний у воді та хімічно інертний. Починаючи з  $150^\circ\text{C}$  його розчинність у воді зростає, досягаючи 0,25 % при  $500^\circ\text{C}$ . Помітно розчиняється у воді, нагрітій під тиском вище  $100^\circ\text{C}$ . 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, порцеляни. З деяких різновидів кремнезему (яшми, агата, опалу, гірського кришталю) виготовляють ювелірні вироби.

Хімічна активність модифікації  $\text{SiO}_2$  зростає від кварцу до кристобаліту і особливо кремнезему, добутого зневодненням гелю силікатної (кремнієвої) кислоти.

Звичайні форми  $\text{SiO}_2$  не піддаються дії хлору, бром, водню, інертні по відношенню до більшості кислот та металів при звичайній або злегка підвищеній температурі. Проте вони реагують із фтором, фторидною кислотою та газоподібним HF, розчинами лугів та фосфатною кислотою:

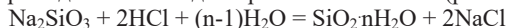


Зазвичай реакцію добування силікатів проводять не у розчині, а шляхом спікання  $\text{SiO}_2$  з лугами, карбонатами та оксидами металів:

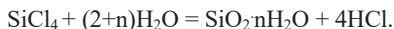


Отже, силіцій(IV) оксид поводить як ангідрид силікатної (кремнієвої) кислоти.

Силікатні (кремнієві) кислоти. Силіцій(IV) оксиду відповідають численні кислоти, склад яких можна представити загальною формулою  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Оскільки  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ :



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 само і ланцюговими, але завжди складаються з тетраедрів  $\text{SiO}_4$ .

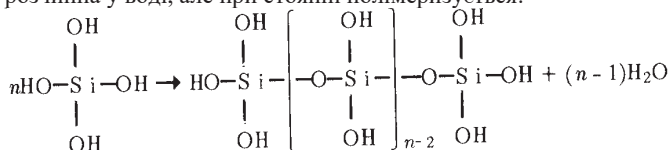
Виділені кремнієві кислоти:

- $x = 1, y = 1$ .  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SiO}_3$  – метасилікатна (метакремнієва) кислота,
- $x = 1, y = 2$ .  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_4\text{SiO}_4$  – ортосилікатна (ортокремнієва) 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 (диметакремнієва) кислота.

Силікатні кислоти відносяться до слабких кислот, дисоціюють незначною мірою.

Так, для  $\text{H}_4\text{SiO}_4$   $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{a2} = 2 \cdot 10^{-12}$ . Тому силікатні кислоти витісняються з солей навіть такими слабкими кислотами, як карбонатна, а силікати сильно гідролізуються.

$\text{H}_4\text{SiO}_4$  розчинна у воді, але при стоянні полімеризується:



Всі кислоти, для яких  $x > 1$ , називаються полісилікатними (полікремнієвими). У вільному стані ці кислоти не виділені, їхній склад визначається по солях - силікатах. Як правило, силікатна кислота є сумішшю різних полісилікатних кислот.

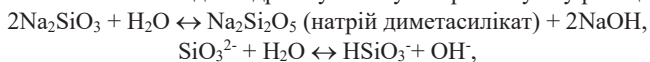
Перехід ортосилікатної кислоти у полікислоти супроводжується перетворенням молекулярного розчину  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  на колоїдні розчини – золі. За допомогою стабілізаторів можна отримати стійкі золі силікатної кислоти високої концентрації. Ці розчини застосовуються у деяких виробництвах, наприклад, при виготовленні паперу, для обробки води. У відсутності стабілізаторів золь може існувати лише обмежений час, оскільки реакція конденсації йде безперервно. Коли розміри частинок перевищують певну межу, золь коагулює; при цьому осідає гідратований силіцій(IV) оксид і утворюється холодець, або гель. Коагуляції золя силікатної кислоти сприяє нагрівання. Гелі силікатної кислоти – високомолекулярні сполуки з просторовою, вельми пухкою структурою, утвореною молекулами  $\text{SiO}_2$ , порожнечі якої заповнені молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

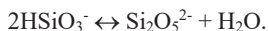
При зневодненні гелів силікатної кислоти отримують силікагель – білий, непрозорий, твердий, надзвичайно пористий продукт. Завдяки великій поверхні пор силікагель має велику адсорбційну здатність. Маючи гідрофільну поверхню (що складається з полярних часток), силікагель енергійно адсорбує воду і слабо – неполярні рідини (вуглеводні, ефіри, масла тощо). Він також поглинає речовини з розчинів в органічних розчинниках. Так само як і активоване вугілля, силікагель використовується як адсорбент, а також як носій каталізаторів, осушувач. Силікагель застосовують для висушування газів, поглинання 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  $\text{SiO}_2$  з карбонатами лужних металів ( $1300^\circ\text{C}$ ) утворюється суміш силікатів лужних металів:  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  та  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $t_{\text{пл}}$  1120, 1089,  $874^\circ\text{C}$ ). Їх добувають також нагріванням  $\text{SiO}_2$  у розчині лугу. У промисловості використовують ще метод добування натрій силікату, заснований на реакції:



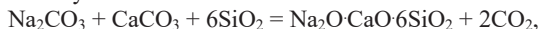
Більшість силікатів безбарвні, тугоплавкі та практично нерозчинні у воді. Добре розчинні лише силікати лужних металів. Завдяки розчинності і зовнішній схожості зі склом силікати натрію та калію називають розчинним склом, а їхні розчини – рідким склом. Розчинні силікати внаслідок гідролізу показують різко 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, кремній діоксиду 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), вапняку і кварцевого піску:

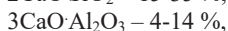
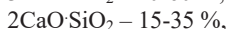
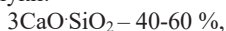


Оскільки скло є тримірним аморфним полімером, воно малорозчинне і хімічно мало активне. Його властивості (зокрема, колір) можна змінювати, вводячи певні добавки у процесі його приготування. Домішка іонів  $\text{Fe}^{3+}$  додає склу зелений колір (темно-зелене скло),  $\text{Co}^{2+}$  - синій,  $\text{Cr}^{3+}$  - смарагдовий,  $\text{Mn}^{2+}$  - фіолетовий. Для виробництва кришталевого скла у суміш вводять  $\text{PbO}$ , добавка  $\text{V}_2\text{O}_5$  дозволяє отримувати термостійке скло (пірекс) для хімічного посуду, а у поєднанні з  $\text{BaO}$  – йєнське скло. Якщо при варінні скла замінити соду поташем, виходить тугоплавке скло, вживане для виготовлення термостійкого посуду. Кварцеве скло отримують плавленням кварцу  $\text{SiO}_2$  в електричних печах.

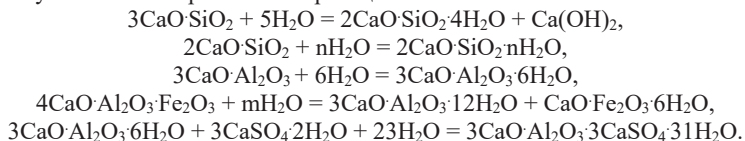
Недолік скла – його крихкість. Міцність стекол підвищують, додаючи їм дрібнокристалічну структуру. В результаті керованої кристалізації розплавлених стекол отримують ситали (склокристали) – дуже дрібнокристалічні однорідні матеріали, міцність яких наближається до міцності чавуну. Скловолокну використовують для виготовлення світлопроводів.

Цементи – це речовини, які разом з піском утворюють розчин, що твердне при змішуванні з однією водою, без участі карбон діоксиду повітря. Цемент є сумішшю неорганічних речовин (наприклад, силікатів, алюмінатів, феритів), яка після змішування з водою твердне у міцну масу (цементний камінь).

Цемент – сірий, рідше білий порошок. Залежно від відносного вмісту в них  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  розрізняють силікатний (портландцемент) і алюмінатний (глиноземистий) цемент. Портландцемент зазвичай отримують помелом вапняку і глини у тонкий порошок, який у суміші з водою утворює шлам; потім шлам обпалюють у довгій печі, що обертається, в полум'ї газу, нафти або вугільного пилу. При випаленні цементної суміші вапняк розкладається на  $\text{CO}_2$  і  $\text{CaO}$ , кальцій оксид 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 у тістоподібну масу, поступово твердне через гідратацію та поліконденсацію силікатів і алюмініїв. Цей процес описується такими рівняннями реакцій:



### 6.3. Підгрупа Германію

Поширення Германію, Стануму та Плюмбуму. Германій, Станум та Плюмбум - мало поширені елементи. Станум та Плюмбум 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 у природних вугіллях (кам'яних і бурих), але у дуже невеликих кількостях.

Найбільш багаті Германієм

$\text{FeGe}(\text{OH})_6$  - стотит,

ітоїт і флейшерит - складні основні сульфати германію та плюмбуму.

Інші мінерали Германію - складні сульфіди. Найважливіші з них:

$3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}_2\cdot 2\text{GeS}_2$  - германіт,

$4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ , або  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  - аргіродит,

$\text{Cu}_3(\text{Fe},\text{Ge})\text{S}_4$  - реньєрит.

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 Стануму:

$\text{SnO}_2$  - 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 Плюмбуму -

$\text{PbS}$  - галеніт, свинцевий блиск.

Плюмбум входить також до мінералів

$\text{PbSO}_4$  - англєзит,

$\text{PbCO}_3$  - церусит, біла свинцева руда.

Більш рідко трапляються

$\text{Pb}_5[(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$  - піроморфіт,

$\text{Pb}_5[(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}]$  - міметезит,

$\text{PbCrO}_4$  - крокоїт, червона свинцева руда,

$\text{PbMoO}_4$  - вульфеніт, жовта свинцева руда,

$\text{PbWO}_4$  - штольцит,

$\text{PbSe}$  - клаусталіт,

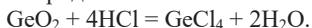
PbTe - алтаїт.

Самородний свинець трапляється вкрай рідко. Як кінцевий продукт радіоактивного розпаду U і Th свинець міститься в уранових і торієвих мінералах.

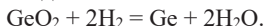
Германій був відкритий в 1886 р. після того, як його існування передбачив Д.І. Менделєєв.

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 °С дає  $\text{GeCl}_4$ , 2) розкладання концентрату сумішшю нітратної та сульфатної кислот або концентрованим розчином натрій гідроксиду з подальшою обробкою нітратною кислотою дає  $\text{GeO}_2$ , 3) сплавлення концентрату із содою та вапном з подальшою обробкою хлором дає  $\text{GeCl}_4$ . Якщо утворюється  $\text{GeO}_2$ , його обробляють міцним розчином хлоридної кислоти:



Германій тетрахлорид піддають ректифікаційному очищенню та гідролізують до  $\text{GeO}_2$ , а потім  $\text{GeO}_2$  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 очищується. Методом зонної плавки добувають германій зі вмістом домішок порядку  $10^{-6}$  %.

Германій високої чистоти готують також термічним розкладанням  $\text{GeH}_4$ :

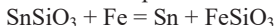


Виробництво олова та свинцю включає стадію збагачення руди, яку проводять звичайно методом флотації. Олово виділяють відновленням каситериту вугіллям або СО (можна користуватися як відновником воднем або алюмінієм):

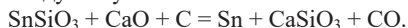


При цьому виходить т. зв. чорнове олово. Для рафінування чорнового олова його спікають з добавками сірки (для видалення міді), вуглецю (для видалення заліза) і алюмінію (для видалення арсену та бісмуту). Домішки збираються на поверхні розплаву у вигляді шлаку, що видаляється.

Силікатні руди можна відновлювати нагріванням із залізом у порошку:



або із сумішшю кальцій оксиду та вугілля:



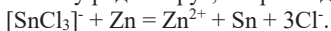
Велике значення має регенерація (зворотне добування) олова з відходів білої жерсті (наприклад, зі старих консервних банок). Олов'яні покриття на залізі розчиняють у лугах, а потім виділяють з розчину електролітичним шляхом. Можна

також обробити жерсть хлором, з яким олово утворить летку сполуку  $\text{SnCl}_4$ . Її відганяють і потім добувають з неї олово.

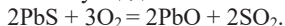
Для добування чистого олова його розчиняють у кислотах, а розчини піддають електролізу (електролітичне рафінування).

Олово особливої чистоти для напівпровідникової техніки добувають зазвичай методом зонної плавки, а також термічним розкладанням гідриду.

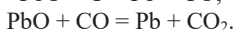
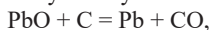
Лабораторний спосіб - електроліз солей стануму або їхня взаємодія з металами, що стоять лівіше в електрохімічному ряді напруг, наприклад:



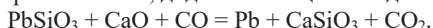
Для добування свинцю 1) спочатку піддають випаленню п्लомбум сульфід:



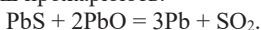
Потім  $\text{PbO}$  відновлюють вугіллям або карбон (II) оксидом, що утворюються при взаємодії кисню з коксом, що додають у шихту:



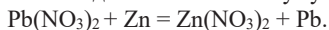
2) Якщо руду змішують з силіцій(IV) оксидом, то для відновлення п्लомбум силікату, що утворився при випаленні, додають кальцій оксид:



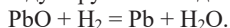
3) При окисному випаленні особливо чисту руду  $\text{PbS}$  піддають частковому окисненню до  $\text{PbO}$ , а потім суміш прожарюють:



4) Свинець можна добути взаємодією солей п्लомбуму із цинком:

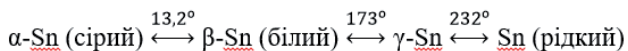


або відновленням п्लомбум(II) оксиду струменем водню:



5) Свинець можна добути електролізом його солей. Цей самий 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 – станум – п्लомбум чітко посилюються металеві властивості простих речовин, хоча типові властивості металів, особливо у германію, виражені слабко. Германій - сріблясто-білий з жовтуватим відтінком, зовні схожий на метал, проте має алмазоподібну ґратку. Станум - сріблясто-білий метал за звичайних умов. Станум існує у трьох кристалічних модифікаціях з такими температурами рівноважних взаємних переходів:



При температурі нижче  $13,2^\circ$  стійкий  $\alpha$ -станум - сірий станум із структурою типа алмазу, що є напівпровідником. Сірий станум твердий та крихкий. Ця форма нестабільна вище  $13,2^\circ$  та перетворюється на  $\beta$ -станум, стійкий до  $173^\circ$ . Це сріблясто-білий метал, кристалізується у тетрагональній системі з октаедричною координацією атомів. На відміну від  $\alpha$ -стануму,  $\beta$ -станум - 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 станум

розсипається у порошок. Дане перетворення дістало назву «олов'яної чуми». Третя форма стануму –  $\gamma$ -станум - стійкий вище 173 °С. Так само як і  $\beta$ -станум, має металеву природу. У металевих формах існує викривлена щільна упаковка атомів металів. Наближення до ідеальної щільної упаковки пояснює значно більшу густину металевіої  $\beta$ -модифікації порівняно з алмазоподібною модифікацією.

Плюмбум - темно-сірий метал з типовою для металів структурою гранецентрованого куба.

Загальна тенденція до металізації, відзначена у ряді Ge - Sn - Pb, простежується і у кристалічних структурах їхніх гомоатомних сполук - від пухких алмазоподібних структур (Ge і  $\alpha$ -Sn) до щільно упакованих ( $\beta$ -Sn і Pb). У цьому ряді станум ближче до германію, ніж до плюмбуму. Як у германію, так само і у стануму існують алмазоподібна і тетрагональна модифікації, яких немає у плюмбуму.

Зміна типу хімічного зв'язку від переважно ковалентного у германію до металевого у плюмбуму супроводжується зниженням твердості простих речовин. Германій має порівняно високе значення твердості у поєднанні з крихкістю. Однак порівняння твердості германію, силіцію та алмазу дозволяє зробити висновок, що у германію вже спостерігається певна металізація зв'язку. Це підтверджується і нижчою температурою плавлення, меншою шириною забороненої зони та більшою електричною провідністю германію порівняно з силіцієм та алмазом. Плюмбум дряпається нігтем та прокатується у тонкі листи. Станум за твердістю та крихкістю займає проміжну позицію між германієм та плюмбумом. Він також прокатується у тонкі листи, які називають фольгою, або станіолем.

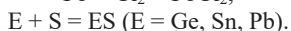
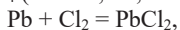
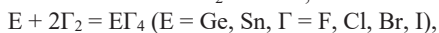
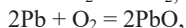
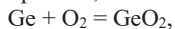
У ряді Ge - Sn - Pb змінюється також електрична провідність. Германій та  $\alpha$ -станум - напівпровідники, а  $\beta$ -станум та плюмбум - метали. Питомий електричний опір германію приблизно у 1000 разів перевищує опір стануму та плюмбуму.

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 силіцій, 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 станум стійкі до повітря та води, а плюмбум під дією повітря окиснюється, покриваючись синювато-сірою плівкою, тому не має металевого блиску:

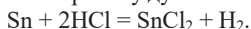


При нагріванні германій, станум та плюмбум легко взаємодіють з більшістю неметалів; у разі германію та стануму утворюються сполуки елементів у ступені окиснення +4, а у разі плюмбуму, як правило, +2.

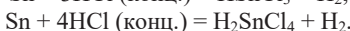
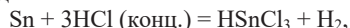


Германій та станум безпосередньо взаємодіють з фосфором та арсеном. Реагують вони і з більш електропозитивними металами, утворюючи різні сплави та інтерметалеві сполуки (германіди та станіди).

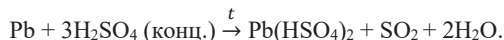
У ряді напруг германій розташований після водню, між міддю та сріблом, а станум та плюмбум - безпосередньо перед воднем. Тому на германій розбавлені HCl та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не діють. Станум у хлоридній та розбавленій сульфатній кислотах розчиняється дуже повільно (через поверхневу дуже тонку пасивуючу плівку оксиду):



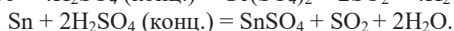
У концентрований HCl станум та плюмбум розчиняються з утворенням хлорокомплексів, наприклад:



Перебігу реакції плюмбуму з холодною хлоридною кислотою та розбавленою сульфатною кислотою перешкоджає утворення на поверхні металу малорозчинних PbCl<sub>2</sub> та PbSO<sub>4</sub>. З концентрованою сульфатною кислотою плюмбум дає гідросульфат, розчинний у воді:

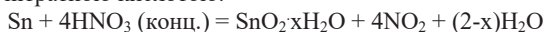


А германій та станум з концентрованою сульфатною кислотою взаємодіють з утворенням сульфатів:

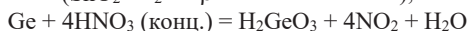


З гарячим олеумом станум утворює ковалентний сульфат Sn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Відмінність плюмбум від германію та стануму виявляється у реакції взаємодії їх з концентрованою нітратною кислотою:



(SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O - β-олов'яна кислота),



(H<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> - германієва кислота),



У дуже розбавленій HNO<sub>3</sub> (3-5 %-ній) станум поводить як метал, тобто переходить у станум(II) нітрат:

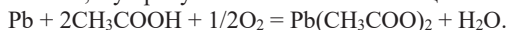


Плюмбум по відношенню до розбавленої HNO<sub>3</sub>, так само як і до концентрованої, виступає як метал:

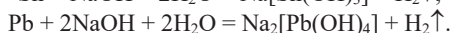
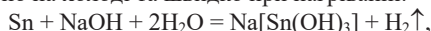


Дуже міцна нітратна кислота пасивує плюмбум.

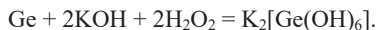
Розчинення плюмбуму найлегше відбувається у перхлоратній та розбавленій (30 %-ній) нітратній кислоті, а у присутності окисника – і в оцтовій кислоті:



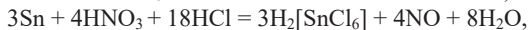
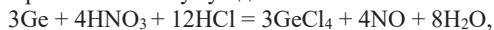
Внаслідок амфотерності відповідних гідроксидів станум та плюмбум реагують з розчинами лугів: повільно на холоді та швидко при нагріванні:



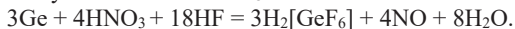
Для розчинення германію у лугах необхідне окисне середовище, наприклад гідроген пероксид:



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 стануму йде за схемами:



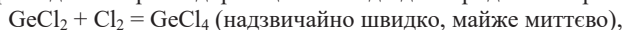
а взаємодія германію із сумішшю  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ :



#### Зміна кислотно-основних властивостей та окисно-відновної здатності сполук Ge, Sn та Pb у ступенях окиснення +2 і +4

Германій, станум та плумбум - 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 елементу. Так само 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 Карбону та Силіцію та 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 переведення 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:

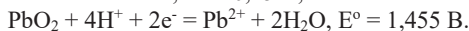
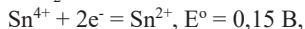
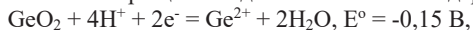


Інша ілюстрація цієї закономірності - значення величин  $\Delta G$  для процесів диспропорціонування ЕО:



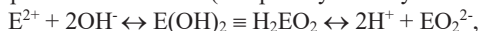
Перший процес повинен перебігати справа наліво, тобто  $\text{GeO}_2$  стійкіший, ніж  $\text{GeO}$ . Третя реакція повинна перебігати зліва направо, тобто  $\text{PbO}$  стійкіший, ніж  $\text{PbO}_2$ .

Отже, для Германію характерніший ступінь окиснення +4, а для Плюмбуму - ступінь окиснення +2. Про це ж свідчать значення стандартних електродних потенціалів:



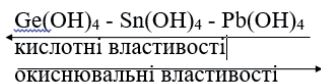
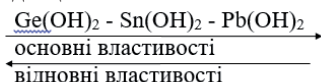
Через легкість переходу Германію та Стануму із ступеня окиснення +2 у ступінь окиснення +4 вони є сильними відновниками. У германію(II) ця особливість настільки яскраво виражена, що у відсутності окисника сполуки  $\text{Ge}^{+2}$  диспропорціонують. Для  $\text{Sn}^{+2}$  реакції диспропорціонування вже менш характерні, для Плюмбуму ж сполуки  $\text{Pb}^{+4}$  - 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  $\text{E}(\text{OH})_2$  та  $\text{E}(\text{OH})_4$  амфотерні. Дисоціація їхньої розчиненої частини перебігає за схемами (не враховуючи ступінчастої дисоціації):

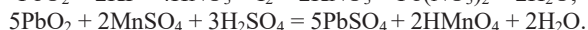
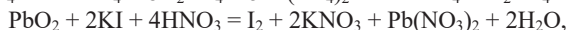
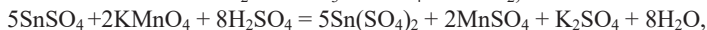
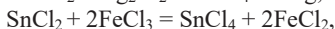
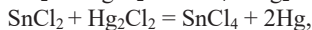
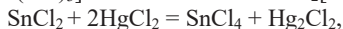


Основний характер оксидів та гідроксидів посилюється із зростанням радіусів іонів  $\text{E}^{n+}$ ; з оксидів елементів підгрупи Германію найбільш кислотний  $\text{GeO}_2$  ( $r_{\text{Ge}^{+4}} = 0,053 \text{ нм}$ ), а найбільш основні властивості виражені у  $\text{PbO}$  ( $r_{\text{Pb}^{2+}} = 0,126 \text{ нм}$ ). Загалом основність оксидів та гідроксидів збільшується у ряді  $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ .

Отже, кислотно-основні та окисно-відновні властивості гідроксидів (властивості оксидів змінюються аналогічно) елементів головної підгрупи IV групи характеризуються такими тенденціями:



Окисно-відновні властивості похідних  $\text{Ge}(\text{II})$ ,  $\text{Sn}(\text{II})$  і  $\text{Pb}(\text{IV})$  можна проілюструвати прикладами:



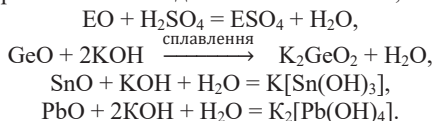
### Оксиди E(II)

PbO утворюється при прожарюванні свинцю на повітрі, а GeO та SnO можуть бути добуті лише непрямим шляхом - нагріванням E(OH)<sub>2</sub> у струмі азоту. PbO добувають також за реакцією:



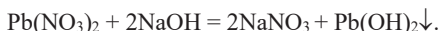
Усі оксиди EO є твердими речовинами: GeO та SnO - чорного кольору, PbO - червоного або жовтого кольору, у воді практично нерозчинні.

Оксиди EO амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так само і з лугами:



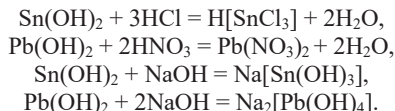
У GeO переважають кислотні властивості, а у PbO - основні. GeO та SnO - сильні відновники.

Гідроксиди E(II) випадають в осад при дії лугів або NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O на солі E<sup>2+</sup>, наприклад:



Є аморфними речовинами білого кольору.

Гідроксиди E(OH)<sub>2</sub> амфотерні. Вони взаємодіють як з кислотами, так само і з лугами:



У ряді Ge(OH)<sub>2</sub> - Sn(OH)<sub>2</sub> - Pb(OH)<sub>2</sub> посилюються основні властивості. У Ge(OH)<sub>2</sub> переважають кислотні властивості, у Pb(OH)<sub>2</sub> - основні і він розчиняється лише у концентрованих розчинах лугів. Проте і кислотні, і основні властивості виражені слабо.

Гідроксокомплекси [E(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, що утворюються при взаємодії E(OH)<sub>2</sub> з лугами у розчині, - гідроксогерманати(II), гідроксостанати(II) та гідроксоплумбати(II). Їм відповідають солі - германіти, станіти та плумбіти M<sup>I</sup><sub>2</sub>EO<sub>2</sub>, які можна добути при сплавленні оксидів або гідроксидів з лугами. Гідроксокомплекси [E(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 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) M<sup>I</sup><sub>2</sub>[E(OH)<sub>6</sub>], а германіти та станіти легко переходять у солі відповідних кислот типу H<sub>2</sub>EO<sub>3</sub>. Для плумбітів такі реакції не характерні, оскільки ступінь окиснення +2 для Плумбуму є найбільш стійким.

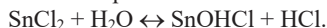
### Галогеніди E(II)

GeCl<sub>2</sub> утворюється за реакцією



Хлориди  $\text{SnCl}_2$  і  $\text{PbCl}_2$  добувають, розчиняючи метали або оксиди ЕО у конц.  $\text{HCl}$  (при добуванні  $\text{PbCl}_2$  необхідне нагрівання, оскільки у холодній воді він малорозчинний).

У зв'язку з послабленням основних властивостей гідроксидів по ряду  $\text{Pb}^{2+}$  -  $\text{Sn}^{2+}$  -  $\text{Ge}^{2+}$  гідролізованість  $\text{EG}_2$  зменшується при переході від  $\text{Ge}$  до  $\text{Pb}$ : солі  $\text{Pb}^{2+}$  гідролізовані трохи, похідні  $\text{Ge}^{2+}$  у розбавлених розчинах розкладаються водою майже повністю, а солі  $\text{Sn}^{2+}$  займають проміжне положення:

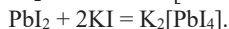
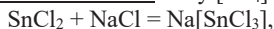


Всі дигалогеніди германію дуже нестійкі, є сильними відновниками та здатні диспропорціонувати:



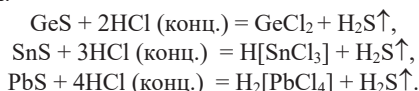
Дигалогеніди стануму стійкіші, хоча також є сильними відновниками.  $\text{PbG}_2$  – стійкі сполуки та відновної активності не мають.

Для дигалогенідів  $\text{EG}_2$  германію, стануму та плюмбуму властиві реакції, що призводять до утворення комплексних аніонів типу  $[\text{EG}_4]^{2-}$  та  $[\text{EG}_3]^-$ :

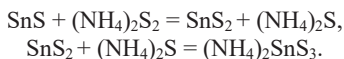


### Сульфіди E(II)

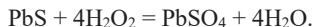
$\text{GeS}$  – буро-червоний,  $\text{SnS}$  – бурий,  $\text{PbS}$  – чорний. У воді та розбавлених кислотах вони практично нерозчинні. Розчиняються у концентрованих мінеральних неокиснюючих кислотах:



$\text{ES}$  нерозчинні у розчинах  $\text{M}_2\text{S}$ , утворення тіосолей не спостерігається. Завдяки відновним властивостям,  $\text{GeS}$  та  $\text{SnS}$ , на відміну від  $\text{PbS}$ , окиснюються полісульфідами амонію до  $\text{ES}_2$ , які потім з  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  утворюють розчинні у воді сполуки  $(\text{NH}_4)_2\text{ES}_3$  – тіогерманати і тіостанати:

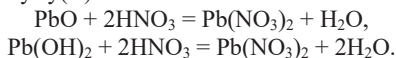


За звичайних умов сульфід  $\text{ES}$  стійкий по відношенню до кисню повітря.  $\text{PbS}$  реагує з  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

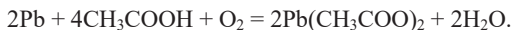


### Розчинні та нерозчинні солі Pb(II)

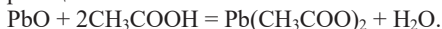
Якщо необхідно мати розчин, що містить іони  $\text{Pb}^{2+}$ , то зазвичай користуються  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Плюмбум нітрат  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  добувають звичайними способами, відомими для солей: дією розбавленої нітратної кислоти на свинець, оксид або гідроксид плюмбуму(II):



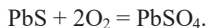
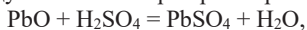
Плюмбум ацетат  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (свинцевий цукор) утворюється при взаємодії металевого свинцю з теплою оцтовою кислотою у присутності кисню повітря:



Його можна добути і за реакцією

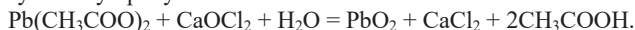


Решта солей плюмбуму або погано розчинні (галогеніди), або майже нерозчинні ( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ) у воді.  $\text{PbSO}_4$  добувають розчиненням  $\text{PbO}$  у сульфатній кислоті або окисненням плюмбум сульфіді киснем повітря при нагріванні:

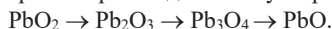


### Оксиди E(IV)

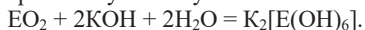
Діоксиди германію та стануму утворюються при нагріванні простих речовин на повітрі. Плюмбум діоксид можна добути лише непрямим шляхом, наприклад гідролізом сполук  $\text{Pb}^{2+}$  у присутності сильних окисників:



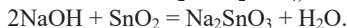
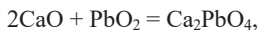
$\text{GeO}_2$  та  $\text{SnO}_2$  білого кольору,  $\text{PbO}_2$  - чорно-коричневого.  $\text{GeO}_2$  та  $\text{SnO}_2$  тугоплавкі (1100-2000 °C), а  $\text{PbO}_2$  при нагріванні розкладається з утворенням нижчих оксидів:



Діоксиди хімічно малоактивні, у воді практично не розчиняються. Помітну розчинність у воді має лише  $\text{GeO}_2$ , при цьому утворюється існуюча лише у розчині германатна (германієва) кислота  $\text{H}_2\text{GeO}_3$ . Основність оксидів  $\text{EO}_2$  зростає при переході від верхніх членів групи до нижніх.  $\text{SiO}_2$  виявляє чисто кислотні властивості, а  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  та  $\text{PbO}_2$  амфотерні. Реагують з лугами:



При сплавленні з лугами або відповідними оксидами утворюються сполуки типу  $\text{M}^I_2\text{EO}_3$ ,  $\text{M}^I\text{EO}_3$ ,  $\text{M}^I_4\text{EO}_4$ ,  $\text{M}^{II}_2\text{EO}_4$ :



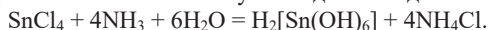
У кислотах розчинні важко.  $\text{GeO}_2$  розчиняється у концентрованій хлоридній кислоті з утворенням тетрахлориду;  $\text{SnO}_2$  при тривалому нагріванні з концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  дає  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ . Отже, оксиди  $\text{EO}_2$  амфотерні з переважанням кислотних властивостей. При дії хлоридної кислоти на  $\text{PbO}_2$  утворюється хлорид  $\text{PbCl}_4$ , який легко розкладається на  $\text{PbCl}_2$  та  $\text{Cl}_2$ . Сумарне рівняння процесу:



Гідроксиди E(IV) можуть бути добути 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 стануму(IV) легко взаємодіють з розчинами сильних лугів ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) з утворенням розчинів гідроксогерманатів та гідроксостанатів.  $\text{PbO}_2$  розчиняється у лугах значно важче, оскільки гідроксокомплекси  $\text{Pb(IV)}$  менш стійкі. У розчинах утворюються комплекси типу

$K_2[E(OH)_6]$ , а при сплавленні гідроксидів з лугами утворюються солі - германати, станати та плюмбати типу  $Na_2EO_3$ .

Властивості гідратів  $EO_2 \cdot nH_2O$  сильно залежать від кількості приєднаної води. При стоянні осадів змінюються ступінь гідратації  $n$  та структури (розміри) частинок, що утворюються, - осад «старіють». Особливо це характерно для олов'яних кислот. При взаємодії водних розчинів аміаку з розчинами станум тетраклориду спочатку утворюється гексагідроксоолов'яна кислота у вигляді гелеподібного осаду:



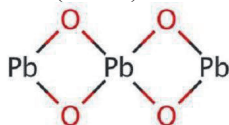
При стоянні вона більш менш швидко полімеризується аж до випадання густого осаду  $SnO_2 \cdot nH_2O$ . Свіжоосаджений гідроксид  $Sn^{4+}$  -  $\alpha$ -олов'яна кислота, а зістарений і такий, що втратив частину води гідроксид  $Sn^{4+}$  -  $\beta$ -олов'яна кислота.  $\beta$ -олов'яна кислота утворюється також при окисненні стануму концентрованою нітратною кислотою.

Олов'яні кислоти відрізняються за хімічною активністю.  $\alpha$ -Олов'яна кислота легко розчиняється у лугах та навіть кислотах.  $\beta$ -Олов'яна кислота взаємодіє лише з лугами, та лише при сплавленні, тобто  $\beta$ -олов'яна кислота - неактивна форма олов'яних кислот. Відмінність у хімічній активності  $\alpha$ - і  $\beta$ -олов'яних кислот зумовлена дегідратацією гелю, при цьому зменшується число активних OH-груп і утворюються стійкі зв'язки Sn-O-Sn. Одночасно відбувається збільшення розмірів частинок і часткова кристалізація  $SnO_2$ .  $\beta$ -Олов'яна кислота з крупнішими частками стійкіша до дії кислот і лугів.

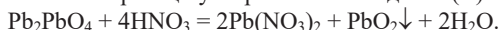
Германати, станати та плюмбати - сполуки складу  $M^I_2EO_3$ ,  $M^{II}EO_3$ ,  $M^I_4EO_4$ ,  $M^{II}_2EO_4$ . Похідні іона  $EO_3^{2-}$  - метагерманати, метастанати та металюмбати, а похідні іона  $EO_4^{4-}$  - ортогерманати, ортостанати та ортоплюмбати. За складом вони аналогічні відповідним мета- та ортосилікатам. Проте, на відміну від силікатів, структурною одиницею станатів та плюмбатів є октаедри  $EO_6$ , а структурною одиницею германатів можуть бути як тетраедри  $GeO_4$ , так само і октаедри  $GeO_6$ .

Більшість германатів, станатів та плюмбатів важкорозчинні у воді, розчинні лише похідні лужних металів. При цьому вони у розчинах сильно гідролізовані.

Сурик  $Pb_3O_4$  - тверду речовину оранжево-червоного кольору - можна розглядати як плюмбум(II) ортоплюмбат(IV)  $Pb^{+2}_2(Pb^{+4}O_4)$ .



Це підтверджується тим, що при взаємодії його з розбавленою нітратною кислотою в результаті обмінної реакції утворюються похідні Pb(II) та Pb(IV):



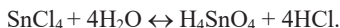
Сурик утворюється при сплавленні PbO та  $PbO_2$ :



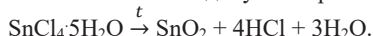
### Галогеніди E(IV)

Галогеніди  $\text{GeCl}_4$  та  $\text{SnCl}_4$  добувають безпосередньою взаємодією простих речовин.  $\text{GeCl}_4$  утворюється також при дії конц.  $\text{HCl}$  на  $\text{GeO}_2$  при нагріванні. Стійкість молекул тетрагалогенідів падає у ряді  $\text{GeCl}_4 - \text{SnCl}_4 - \text{PbCl}_4$  і у ряді  $\text{EF}_4 - \text{ECl}_4 - \text{EBr}_4 - \text{ECl}_4$ ,  $\text{PbI}_4$  та  $\text{PbBr}_4$  невідомі.

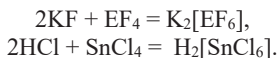
Усі тетрагалогеніди піддаються у розчинах сильному гідролізу, «димлять» на повітрі:



Через гідроліз безводний  $\text{SnCl}_4$  не можна добути нагріванням кристалогідрату:



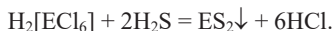
Схильність до комплексоутворення у E(IV) виявляється більшою мірою, ніж у E(II):



Так само як для Sn(IV), так і для Pb(IV) відомі комплекси типу  $[\text{EF}_6]^{2-}$  для усіх галогенід-іонів, хоча  $\text{PbI}_4$  та  $\text{PbBr}_4$  не існують. Це зумовлено стабілізацією вищого ступеня окиснення Плюмбуму за рахунок комплексоутворення.

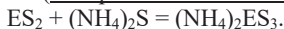
### Сульфіди E(IV)

Сульфіди складу  $\text{ES}_2$  добувають нагріванням суміші простих речовин або за реакцією

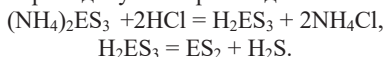


$\text{GeS}_2$  білого кольору,  $\text{SnS}_2$  – жовтого, плюмбум дисульфід невідомий.  $\text{SnS}_2$  у воді та розбавлених кислотах практично не розчиняється.

Дисульфіди виявляють кислотні властивості, взаємодіють з лугами та основними сульфідами з утворенням тіосолей (тіогерманатів та тіостанатів):



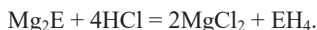
Тіогерманатам та тіостанатам відповідають кислоти  $\text{H}_2\text{GeS}_3$  та  $\text{H}_2\text{SnS}_3$ . Ці тіокислоти нестійкі та при спробі добування розкладаються:



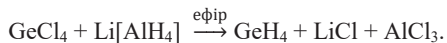
Гідриди елементів підгрупи германію нечисельні і нестійкі. Безпосередньо з воднем германій, станум та плюмбум не взаємодіють. Непрямим шляхом добути гідриди германію – германи - аж до  $\text{Ge}_{10}\text{H}_{22}$ . Для стануму відомі  $\text{SnH}_4$  (станан) і  $\text{Sn}_2\text{H}_6$  (дистанан). Плюмбум гідрид  $\text{PbH}_4$  (плюмбан) не можна виділити у вигляді індивідуальної речовини.

У ряді силан  $\text{SiH}_4$  - герман  $\text{GeH}_4$  - станан  $\text{SnH}_4$  - плюмбан  $\text{PbH}_4$  стійкість знижується, а отруйність зростає.

Гідриди  $\text{EH}_4$  виділяються при дії розбавлених кислот на деякі германіди та станіди:

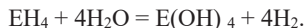


Герман може бути добутий також відновленням галогенідів германію цинком у хлоридній кислоті або літій алюмогідридом в ефірі:

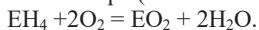


Всі гідриди германію та стануму загальної формули  $\text{E}_n\text{H}_{2n+2}$  - безбарвні важкозріджувані гази, рідини і тверді речовини з переважно ковалентним зв'язком. Через малу різницю відносної електронегативності і переважно ковалентний характер зв'язку у германах поняття ступеня окиснення суто формальне і не піддається однозначному визначенню.

Загальні властивості германів та стананів подібні до властивостей силанів. При зберіганні вони поступово розкладаються на елементи. Водою швидко гідролізуються:



Енергійно окиснюються киснем повітря (займаються):



## 7. Елементи IIIA групи Періодичної системи

Деякі константи і характеристики елементів IIIA групи представлені у табл. 7.1.

### 7.1. Бор

Поширення бору. Бор - відносно рідкісний елемент. Його сполуки концентруються в осадових розсолах морів, озер, утворюють відкладення. У вільному стані бор не трапляється. Він перебуває в природі винятково у вигляді кисневих сполук. Відомо більше 80 мінералів Бору, що містять Оксиген, до якого він проявляє ще вищу спорідненість, ніж Силіцій ( $\Delta G^\circ_f \text{B}_2\text{O}_3 = -1178 \text{ кДж/моль}$ ). Бор трапляється в основному у вигляді кальцієвих і магнієвих солей поліборатних (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 ( $2\text{MgO} \cdot 4\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot \text{MgCl}_2$ ),

$\text{MgHBO}_3$  - ашарит,

$\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - гідроборацит,

$\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - каліборит.

Рідше Бор трапляється у вигляді бури та боратної (борної) кислоти:

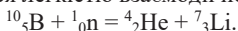
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - бура, тинкал,

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - керніт, разорит,

$\text{H}_3\text{BO}_3$  - сассолін, борна кислота.

Боратна (борна) кислота міститься у парах гарячих джерел вулканічного походження та у виверженнях вулканів. Морська вода містить приблизно 0,2 г Бору в  $1 \text{ м}^3$ .

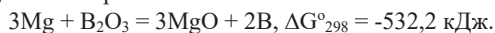
Відносно невисокий вміст Бору у земній корі, що не відповідає його малому порядковому номеру, пояснюється легкістю взаємодії його ядер з нейтронами:



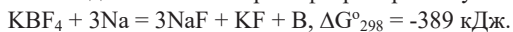
Здатність Бору поглинати нейтрони зумовлює його застосування в ядерній енергетиці як сповільнювача ядерних процесів і в біологічному захисті.

Відомі два ізотопи Бору:  $^{10}_5\text{B}$  (19,57 %) і  $^{11}_5\text{B}$  (80,43 %).

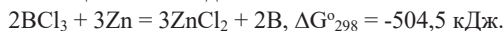
Добування бору. Природні борати обробляють сульфатною кислотою, добуту боратну кислоту піддають термічному розкладанню, утвореній борний ангідрид відновлюють до бору магнійтермічно:



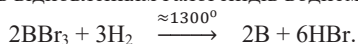
Бор добувають також відновленням натрієм фтороборатів лужних металів:



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  $BI_3$  ( $BBr_3$ ):  
 $B_2H_6 = 2B + 3H_2$ .

Таблиця 7.1. Деякі константи і характеристики елементів IIIA групи

|                                 | B                 | Al             | Ga                    | In                    | Tl                           |
|---------------------------------|-------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| Порядковий номер                | 5                 | 13             | 31                    | 49                    | 81                           |
| Відносна атомна маса            | 10,811            | 26,9815        | 69,72                 | 114,82                | 204,37                       |
| Електронна конфігурація         | $[He]2s^22p^1$    | $[Ne]3s^23p^1$ | $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ | $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$ | $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ |
| Атомний радіус, нм              |                   |                |                       |                       |                              |
| металевий                       | 0,091             | 0,143          | 0,139                 | 0,166                 | 0,171                        |
| ковалентний                     | 0,088             | 0,126          | 0,127                 | 0,144                 | 0,147                        |
| Іонний радіус, нм               |                   |                |                       |                       |                              |
| $E^+$                           | -                 | -              | -                     | 0,130                 | 0,136                        |
| $E^{3+}$                        | 0,023             | 0,057          | 0,062                 | 0,092                 | 0,105                        |
| Потенціал іонізації, eV         |                   |                |                       |                       |                              |
| I                               | 8,30              | 5,98           | 6,00                  | 5,79                  | 6,11                         |
| II                              | 25,15             | 18,82          | 20,43                 | 18,79                 | 20,32                        |
| III                             | 37,92             | 28,44          | 30,6                  | 27,9                  | 29,7                         |
| IV                              | 259,30            | 119,96         | 63,8                  | 57,8                  | 50,5                         |
| Спорідненість до електрону, eV  | 0,30              | 0,5            | 0,39                  | 0,2                   | 0,32                         |
| Відносна електронегативність    | 2,01              | 1,47           | 1,82                  | 1,49                  | 1,44                         |
| Масові числа природних ізотопів | 10, 11            | <u>27</u>      | <u>69</u> , 71        | <u>115</u> , 113      | <u>205</u> , 203             |
| Вміст у земній корі             |                   |                |                       |                       |                              |
| мол. частки, %                  | $6 \cdot 10^{-4}$ | 6,6            | $4 \cdot 10^{-4}$     | $1,5 \cdot 10^{-6}$   | $3 \cdot 10^{-5}$            |
| мас. частки, %                  | $3 \cdot 10^{-4}$ | 8,8            | $1,5 \cdot 10^{-3}$   | $1,5 \cdot 10^{-5}$   | $4,5 \cdot 10^{-5}$          |
| Ступені окиснення               | +3                | +3             | +3, (+1, +2)          | +3, (+2, +1)          | +1, +3                       |
| Густина, г/см <sup>3</sup>      | 2,46              | 2,70           | 5,90                  | 7,31                  | 11,85                        |
| $t_{пл}$ , °C                   | 2040              | 660,2          | 29,8                  | 156,2                 | 302,5                        |
| $t_{кип}$ , °C                  | 2550              | 2270           | 2070                  | 2075                  | 1457                         |

|                                                       |                       |                     |                     |                     |        |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------|
| Твердість за шкалою Мооса                             | -                     | 2,6                 | 1,3                 | 1,1                 | 1,5    |
| Стандартна ентальпія атомізації, кДж на 1 моль атомів | 561,6                 | 329,1               | 272,9               | 238,1               | 181,0  |
| $E^\circ(E_{p-n}^{3+}/E)$ , В                         | -                     | -1,622              | -0,65               | -0,343              | +0,71  |
| $E^\circ(E_{p-n}^+/E)$ , В                            | -                     | -                   | -                   | -0,25               | -0,336 |
| Реакційна здатність                                   | Зростання→            |                     |                     |                     |        |
| Гідроксиди                                            | B(OH) <sub>3</sub>    | Al(OH) <sub>3</sub> | Ga(OH) <sub>3</sub> | In(OH) <sub>3</sub> | -      |
|                                                       | Зростання основності→ |                     |                     |                     |        |

Фізичні властивості. Бор утворює кілька алотропних модифікацій, що відрізняються будовою кристалів. Одна кристалічна форма бору -  $\alpha$ -ромбоедрична - утворюється піролізом  $BI_3$  або гідридів бору та кристалізацією із сплаву бор - платина. Це найбільш щільна модифікація, її структура складається повністю з ікосаедрів  $B_{12}$ , 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.

$\beta$ -Ромбоедричний бор утворюється при кристалізації розплавленого бору. Він повністю побудований із щільно упакованих ікосаедрів  $B_{12}$  із зв'язками B-B між ними, але складнішим чином, ніж у випадку  $\alpha$ -ромбоедричного бору.  $\beta$ -Ромбоедричний бор - найстійкіша кристалічна форма бору.

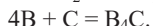
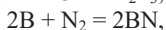
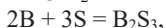
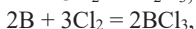
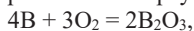
Кристалічні модифікації бору являють собою чорні або темно-сірі непрозорі блискучі речовини. Кристалічна ґратка для бору дуже міцна, це проявляється у низькій ентропії (7 кДж/моль), високій температурі плавлення та високій твердості (за твердістю кристалічний бор близький до алмазу). Кристалічний бор 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. Так само як і силіцій, аморфний бор розчиняється у деяких розплавлених металах, наприклад у розплавленому алюмінії.

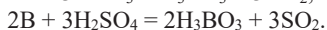
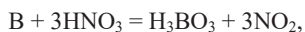
Хімічні властивості бору. Незважаючи на те, що Бор знаходиться у III групі Періодичної системи, він за своїми властивостями найбільш схожий не на інші елементи цієї групи, а на елемент IV групи - Силіцій. У цьому виявляється правило «діагональної схожості» у Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва. 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 самої групи.

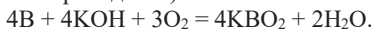
Кристалічний бор хімічно інертніший, ніж аморфний бор. Через міцність кристалічної ґратки бор (подібно до силіцію) за звичайних умов вельми стійкий до процесів окиснення-відновлення, розчинення та утворення комплексів. При кімнатній температурі бор взаємодіє безпосередньо лише із фтором. При підвищенні 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 хлоридна та фторидна кислоти на нього не діють. У подрібненому стані повільно окиснюється гарячим концентрованим розчином нітратної кислоти та концентрованим розчином  $H_2SO_4$ , царською горілкою, хромовою сумішшю, концентрованими розчинами  $H_2O_2$  та  $(NH_4)_2S_2O_8$ :

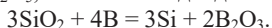


Аналогічно силіцію аморфний бор реагує з лугами у присутності окисників (у відсутності окисників луги на бор не діють):

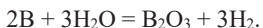


Реагує також з розплавленими  $Na_2O_2$  і з сумішшю  $KNO_3 + Na_2CO_3$ . Суміші аморфного бору з  $KMnO_4$  та  $PbO_2$  при розтиранні спалахують, а суміші з  $HIO_3$  вибухають. Кристалічний бор не реагує навіть з киплячими концентрованими лугами.

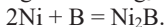
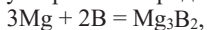
У хімічних реакціях бор частіше виступає як відновник. Його відновна активність сильно зростає при високих температурах та виявляється відносно таких стійких оксидів, як  $SiO_2$ ,  $CO_2$ ,  $P_2O_5$ , а також оксидів деяких металів:



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:

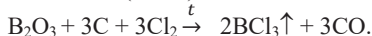
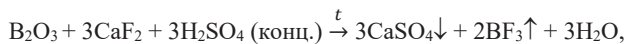


#### Сполуки бору з металами і неметалами

Бор – перший р-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  $120^\circ$ . Цьому стану відповідає структура сполук бору, в яких атом Бору тривалентний.

### Галогеніди бору

При нагріванні бору з галогенами утворюються галогеніди  $\text{BF}_3$ ; фторид  $\text{BF}_3$  утворюється навіть при кімнатній температурі.  $\text{BF}_3$  та  $\text{BCl}_3$  зручно добувати за реакціями:



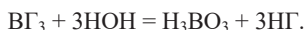
$\text{BCl}_3$  добувають також при нагріванні бору із сухим хлороводнем.

Галогеніди бору – ковалентні сполуки. У них Бор знаходиться в стані  $\text{sp}^2$ -гібридизації. Молекули  $\text{BF}_3$  мають форму плоского трикутника з атомом Бору в центрі і кутами Г-В-Г, рівними  $120^\circ$ .

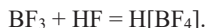
У ряді  $\text{BF}_3$  -  $\text{BCl}_3$  -  $\text{BBr}_3$  -  $\text{BI}_3$  довжина зв'язку збільшується, її енергія зменшується, тому стійкість сполук у цьому ряді швидко зменшується, про що свідчить характер зміни ентальпії утворення і енергії Гіббса утворення. У твердому стані галогеніди бору мають молекулярні ґратки.

Галогеніди бору є безбарвними речовинами. За звичайних умов  $\text{BF}_3$  – газ,  $\text{BCl}_3$  – легкокипляча рідина ( $t_{\text{кип}} = +12,5^\circ\text{C}$ ),  $\text{BBr}_3$  – рідина,  $\text{BI}_3$  – тверда речовина.

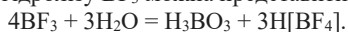
Галогеніди бору мають кислотну природу, це галогенангідриди боратної кислоти:



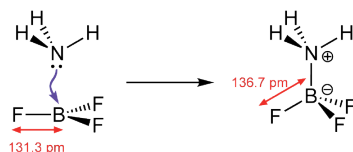
Їхня здатність до гідролізу посилюється у ряді галогенідів від фториду до йодиду. Фторидна кислота, що утворюється при гідролізі бор фториду, взаємодіє з надлишком бор фториду:



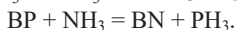
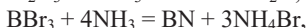
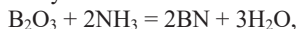
Тому сумарну реакцію гідролізу  $\text{BF}_3$  можна представити у вигляді:



$\text{BF}_3$  є однею з найактивніших кислот Льюїса, він легко сполучається з ефірами, спиртами, амінами, фосфіном, аміаком тощо, утворюючи продукти приєднання, наприклад:

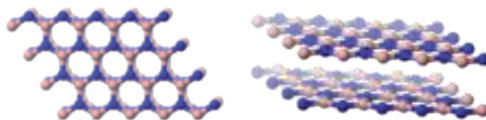


Бор нітрид утворюється в результаті взаємодії при високій температурі бору з азотом, а також бору або його сполук з аміаком:



При взаємодії простих речовин,  $\text{B}_2\text{O}_3$  з  $\text{NH}_3$ ,  $\text{BBr}_3$  з  $\text{NH}_3$  утворюється гексагональна модифікація бор нітриду, його називають «білим графітом». Його кристалохімічна будова аналогічна будові графіту, в якому половина атомів Карбону заміщена атомами Бору, а друга половина – атомами Нітрогену. Це можливо тому,

що два атоми (В і N) містять стільки ж електронів, що і два атоми Карбону. Бор нітрид – полімер  $(\text{BN})_n$ , кристалічна ґратка якого складається з шарів, утворених шестичленними кільцями, в яких чергуються поляризовані атоми В і N.



Валентні орбіталі атомів Бору і Нітрогену знаходяться у стані  $sp^2$ -гібридизації, чому відповідають кути у кільцях по  $120^\circ$ . Крім того, у площині шарів здійснюється додаткове  $\pi$ -зв'язування за рахунок порожньої р-орбіталі атома Бору і неподіленої електронної пари атома Нітрогену. Окремі шари між собою зв'язані слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Відстань В-N у кільці 0,145 нм, а відстань між шарами дорівнює 0,334 нм, тобто коротша, ніж у графіті – 0,340 нм.

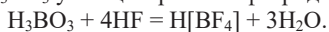
Так само як і графіт, гексагональний бор нітрид жирний на дотик, відрізняється малою твердістю, легко розділяється на лусочки, має хороші змащувальні властивості, нерозчинний, вогнетривкий ( $t_{\text{пл}} = 3000^\circ\text{C}$ ), вельми стійкий по відношенню до різних хімічних дій навіть при високих температурах. На відміну від графіту, BN білого кольору, напівпровідник ( $E = 4,6\text{--}3,6\text{ eV}$ ). Водною білий графіт розкладається дуже повільно при нагріванні, утворюючи  $\text{H}_3\text{BO}_3$  і  $\text{NH}_3$ . 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 бор нітриду утворюється кубічна алмазоподібна модифікація (ельбор, кубоніт, боразон). Боразон утворюється також при азотуванні бор фосфіду. У ньому атоми Нітрогену і Бору знаходяться у  $sp^3$ -гібридному стані. Так само 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 Нітрогену і один – донорно-акцепторний за рахунок пари електронів атома Нітрогену (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 міцніший і термічно стійкіший. Боразон витримує нагрівання на повітрі до  $2000^\circ$ , тоді як алмаз згорає вже при  $900^\circ\text{C}$ . Боразон стійкий до розчинів кислот, лугів та інших реагентів. Використовується як абразив з надвисокою твердістю.

Таким чином, бор нітрид дивно схожий на вуглець: гексагональна модифікація на графіт, а кубічна – на алмаз.

**Фтороборна кислота**  $\text{HBF}_4$  у вільному вигляді не добута, стійка лише у розчині. Добувають її розчиненням  $\text{H}_3\text{BO}_3$  у концентрованій фторидній кислоті:

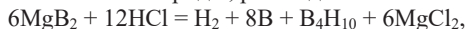


Іон  $\text{BF}_4^-$  має структуру тетраедра. Будова тетраедра характерна і для інших сполук бору, що мають донорно-акцепторні  $\sigma$ -зв'язки. У цих сполуках є чотири ковалентні  $\sigma$ -зв'язки, що утворюються із  $\text{sp}^3$ -гібридних орбіталей атома Бору. За кристалічною структурою і розчинністю фтороборати вельми нагадують відповідні перхлорати.

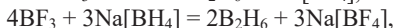
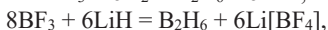
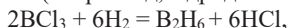
Фтороборна кислота є сильною кислотою. Більшість її солей (фтороборатів) легко розчинні у воді. Відносно мало розчинні  $\text{K}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Rb}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{Cs}[\text{BF}_4]$ . Так само як і у разі силіцію, аналогічні солі інших галогенів не утворюються.

Тетрафтороборати(III) металів, добре розчинні у воді, застосовуються у гальванотехніці для приготування електролітів.

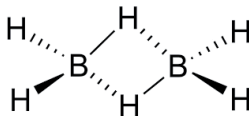
Гідриди бору (бороводні). Водневі сполуки бору називають боранами. Їхні загальні формули  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$  і  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$  ( $n=2-20$ ). За способом добування і властивостями борани нагадують силани. Оскільки бор безпосередньо з воднем не реагує, борани добувають непрямым шляхом: або з боридів, розкладаючи їх кислотами:



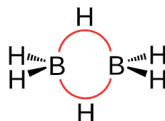
або з галогенідів бору ( $\text{BF}_3$  і  $\text{BCl}_3$ ), діючи на них воднем або речовинами, в яких водень міститься у складі аніона (наприклад, гідридами лужних металів):



Простий бороводень  $\text{BH}_3$  - боран - за звичайних умов не існує внаслідок координаційної ненасиченості і димеризується в диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ . У молекулі  $\text{B}_2\text{H}_6$  атоми Гідрогену по одному з кожної групи  $\text{BH}_3$  грають роль місткових атомів:



Борани є незвичайними сполуками, до яких непридатні уявлення класичної валентності. Вони є одним з найважливіших класів електрондефіцитних сполук. Так, у молекулі  $\text{B}_2\text{H}_6$  загальне число валентних електронів дорівнює 12, тобто їх не вистачає для утворення восьми звичайних двоелектронних двоцентрових зв'язків. Тому на місткових атомах Гідрогену відбувається перекривання  $1s$ -орбіталі атома Гідрогену з двома  $\text{sp}^3$ -гібридними орбітальми двох різних атомів Бору з утворенням місткового двоелектронного трицентрового зв'язку  $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ . А в кожного атома Бору по два двоцентрових і по одному трицентровому зв'язку  $\text{H}-\text{B}-\text{H}$ . Таким чином, з трьох атомних орбіталей утворюється молекулярна орбіталь, зайнята двома електронами з протилежними спінами. Відстань  $\text{B}-\text{H}$  у місткових зв'язках дорівнює  $1,334 \text{ \AA}$ , а у кінцевих зв'язках -  $1,187 \text{ \AA}$ . Двоелектронний трицентровий зв'язок енергетично вигідніший за звичайні двоцентрові  $\text{B}-\text{H}$ -зв'язки (на  $59 \text{ кДж/моль}$ ). У молекулі  $\text{B}_2\text{H}_6$  формуються т. зв. «бананові» зв'язки:

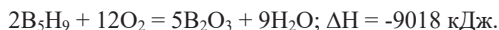


За властивостями борани мають багато спільного з кремневоднями і вуглеводнями.

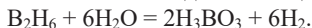
| Формула        | Назва         | $t_{пл}, ^\circ C$ | $t_{кип}, ^\circ C$ | Відношення до повітря при 25 $^\circ C$ | Реакції з водою                    |
|----------------|---------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| $B_2H_6$       | 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                 |

$B_2H_6$  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 неприсмний запах, дуже токсичні: вдихання їхньої 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 окиснюються на повітрі, часто із займанням. Їх горіння супроводжується виділенням великої кількості тепла:

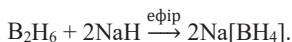


Борани легко піддаються окисному сольволізу водою, спиртом (особливо легко у лужному середовищі), найменш стійкий по відношенню до води диборан:

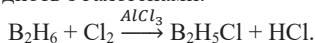


При нагріванні борани розкладаються, найменш стійкий до нагрівання тетраборан. Нагрівання вище 250  $^\circ C$ , як правило, закінчується повним розкладанням боранів на водень і бор.

Найбільш характерні для боранів реакції, що перебігають із розривом місткових зв'язків. До таких реакцій відносяться наведені вище реакції гідролізу, окиснення та ін. У реакціях із солеподібними гідридами також має місце руйнування бананових зв'язків:



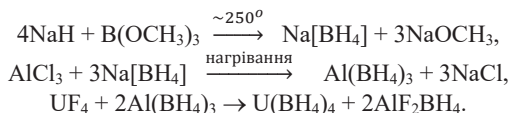
Борани енергійно взаємодіють з галогенами:



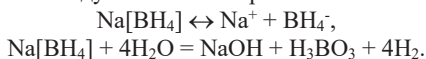
Диборан взаємодіє з багатьма молекулами, що містять неподілену пару електронів. Так, з аміаком утворюється кристалічна сполука білого кольору  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ .

Виділення величезної кількості тепла при горінні боранів створює можливість їх використання як дуже ефективного ракетного палива.

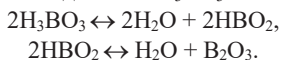
Борогідриди металів. Сполуки типу  $M^I[BH_4]$  називаються боранатами, гідридоборатами, або борогідридами. Борогідриди відомі для лужних, лужноземельних та деяких інших металів. Типовими препаративними реакціями є такі:



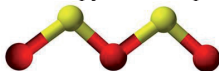
Тетрагідридоборати лужних та лужноземельних металів є переважно йонними сполуками, тобто типовими солями. Йонні гідридоборати у твердому стані цілком стійкі ( $t_{\text{розкл.}} = 250-500^\circ C$ ). Вони можуть існувати якийсь час у водному розчині, їхня взаємодія з водою відбувається дуже повільно при звичайних температурах:



Бору(III) оксид добувають зневодненням  $H_3BO_3$ :



Можна добути  $B_2O_3$  спалюванням бору на повітрі. Його будова

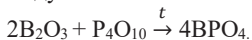


Бор оксид є безбарвною склоподібною масою, крихкий, не проводить електричний струм, дуже вогнестійкий, гігроскопічний. Найважливіша хімічна властивість бор(III) оксиду - його кислотність. Він є ангідридом боратної кислоти, реагує з водою з виділенням великої кількості тепла:



З оксидами металів при високих температурах  $B_2O_3$  дає склоподібну масу - боратні стекла. Їм відповідають сполуки типу  $3M_2O \cdot B_2O_3$  ( $2M_3BO_3$  - ортоборати),  $M_2O \cdot B_2O_3$  ( $2MBO_2$  - метаборати),  $M_2O \cdot 2B_2O_3$  ( $M_2B_4O_7$  - тетраборати).

Разом з тим бор оксид виявляє дуже слабкі ознаки амфотерності:



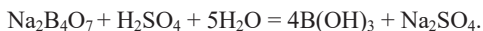
Борний ангідрид не відновлюється вугіллям навіть при білому гартуванні.

### Боратні (борні) кислоти, їхні солі

При взаємодії борного ангідриду з водою спочатку утворюються різні метаборатні (метаборні) кислоти  $(HBO_2)_n$ . Подальше зводнення призводить до утворення ортоборатної (ортоборної) кислоти  $B(OH)_3$ . У розбавленому водному

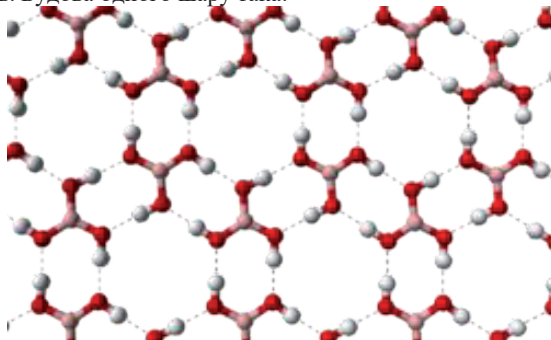
розчині існує лише одна кислота - ортоборатна  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , всі інші боратні кислоти перетворюються на неї, приєднуючи  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ортоборатна кислота утворюється також з боратів при обробці їхніх водних розчинів сильними кислотами:



Крім того, боратна кислота утворюється при гідролізі галогенідів бору, боранів та інших сполук бору.

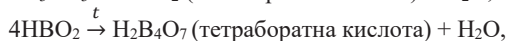
Ортоборатна кислота – полімерна речовина, кристали якої складаються з паралельних шарів. Будова одного шару така:



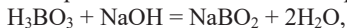
Ортоборатна кислота - білі, без запаху перламутрові луски, жирні на дотик, легко розшаровуються. Боратна кислота помірно розчинна у воді. Боратна кислота - дуже слабка кислота, вона слабша за карбонатну та сірководневу кислоти. Незважаючи на наявність трьох гідроксогруп, у водних розчинах вона виявляє себе як одноосновна кислота. Вона не протолізується звичайним способом, є не донором протону, а акцептором іона  $\text{OH}^-$ :



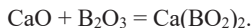
При нагріванні боратна кислота втрачає воду:



При нейтралізації  $\text{H}_3\text{BO}_3$  не утворюються ортоборати, що містять іон  $\text{BO}_3^{3-}$ , а утворюються тетраборати, метаборати або солі інших поліборатних кислот:

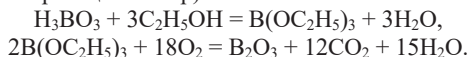


Солі боратних кислот можуть бути добуті також нагріванням оксидів або гідроксидів з  $\text{B}_2\text{O}_3$  або  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :



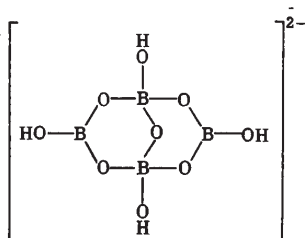
Боратна кислота виявляє дуже слабкі амфотерні властивості. Зокрема, відомий нестійкий бор гідросульфат  $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$ .

Із спиртами боратна кислота утворює леткі ефіри  $B(OR)_3$ , пари яких горять зеленим полум'ям (якісна реакція на Бор):



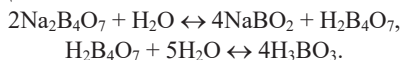
Найважливішим для практики боратом є **бура**  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ . Буру добувають сплавленням боратної кислоти із содою або натрій гідроксидом.

Кристали бури складаються з аніонів  $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ , що входять до складу  $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ .

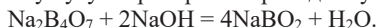


Бура – крупні безбарвні прозорі моноклінні кристали, що вивітрюються у сухій атмосфері. Помірно розчиняється у холодній, дуже добре – у гарячій воді.

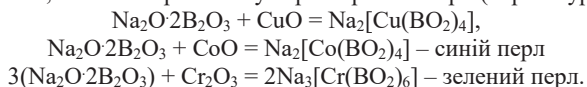
Водні розчини бури, так само як і інших розчинних боратів, внаслідок гідролізу мають сильнолужну реакцію:



При збільшенні надлишку лугу тетраборати переходять у метаборати:

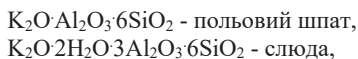


У розплаві бури добре розчиняються оксиди металів з утворенням подвійних метаборатів – стекол, часто забарвлених у характерні кольори (перли бури):



## 7.2. Алюміній

Поширення Алюмінію. Алюміній - один з найпоширеніших на Землі елементів. Він посідає третє місце після Оксигену та Силіцію за масою та четверте місце після O, H і Si за числом атомів. З металів Алюміній найпоширеніший. О.Є. Ферсман нарахував 250 руд алюмінію. Алюміній перебуває завжди у зв'язаному стані. Різноманітність форм його сполук зумовлена великою хімічною активністю та здатністю утворювати змішані кристалічні ґратки, 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



$(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  - нефелін.

При руйнуванні алюмосилікатів під впливом атмосферних агентів утворюються глини, основу яких становить

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  - каолінит,  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ .

Широко розповсюджений у природі боксит – гідратований алюміній оксид  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  ( $x \approx 2$ ). (При  $x = 1$  - діаспор, при  $x = 3$  - гідраргіліт). Боксит - осадова порода, його назва походить від французького Ваух (це містечко у Франції, в околицях якого був знайдений боксит). Разом з гідратованою формою безводний алюміній оксид  $Al_2O_3$  - глинозем - також трапляється у 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

$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  - алуніт, галуновий камінь,

$Na_3[AlF_6]$  - кріоліт,

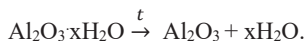
$MgAl_2O_4$  - шпінель,

$BeAl_2O_4$  - хризоберил,

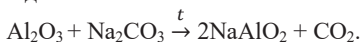
цеоліти із загальною формулою  $M_xM_yO_2 \cdot nH_2O$ , де  $M_x = Ca, Na, Sr, K$ ;  $M_y = Al, Si$ .

Виробництво алюмінію. Для виробництва алюмінію використовують боксит і нефелін.

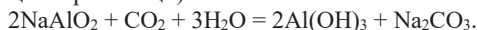
Безпосередньо використати боксит для виробництва алюмінію не можна через велику кількість домішок ( $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  та ін.). Для виділення чистого  $Al_2O_3$  боксит спочатку обпалюють:



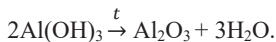
Потім його сплавляють із содою:



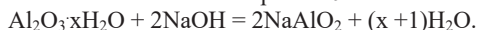
Добутий сплав натрій алюмінату розчиняють у воді, при цьому домішки  $Fe(OH)_3$  та ін. випадають в осад, який відокремлюють. Потім у розчин натрій алюмінату пропускають  $CO_2$  (процес карбонізації):



Чистий  $Al(OH)_3$  прожарюють:



Інший широко застосовуваний метод виробництва чистого  $Al_2O_3$  полягає в обробці бокситу розчином  $NaOH$  в автоклаві при  $\approx 220^\circ C$ :

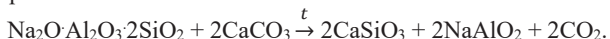


Розчин  $NaAlO_2$  витримують в охолодженому стані протягом 2-3 діб для гідролізу:



Осад  $Al(OH)_3$  прожарюють.

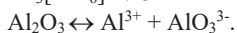
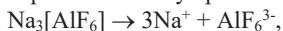
Для виділення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з нефеліну мінерал у суміші із  $\text{CaCO}_3$  прожарюють в обертовій печі при  $\approx 1200^\circ\text{C}$ :



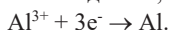
Алюмінат, що утворився, вищолочують водою, а нерозчинний  $\text{CaSiO}_3$  застосовують для виробництва цементу. З  $\text{NaAlO}_2$  добувають  $\text{Al}_2\text{O}_3$  таким самим способом, як і при переробці бокситу (при цьому використовують  $\text{CO}_2$ , що виділяється при утворенні алюмінату).

Алюміній добувають електролізом розчину  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у розплавленому кріоліті  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , причому вміст кріоліту становить 92-94 %.  $t_{\text{пл}}$  чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $2072^\circ\text{C}$ , а використання кріоліту дозволяє проводити електроліз при порівняно низькій температурі - менше  $1000^\circ\text{C}$ .

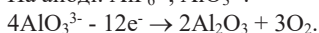
У розплавленому кріоліті відбуваються процеси:



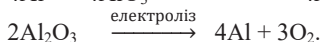
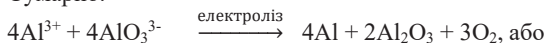
На катоді:  $\text{Na}^+, \text{Al}^{3+}$



На аноді:  $\text{AlF}_6^{3-}, \text{AlO}_3^{3-}$ .



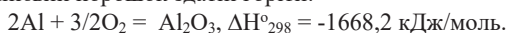
Сумарно:



Необхідний для виробництва алюмінію кріоліт у природі трапляється дуже рідко, зазвичай його добувають взаємодією  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HF}$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

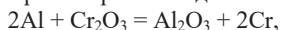
**Фізичні властивості.** Алюміній - сріблясто-білий метал, кристалізується у гранецентрований кубічний ґратці. Алюміній дуже легкий, його густина майже втричі менша від густини заліза. Алюміній у чистому вигляді - м'який метал, витримує навантаження не вище  $6 \text{ кг/см}^2$ . Виключно пластичний, легко витягується у дріт, прокатується у фольгу, штампується. Має високу теплопровідність та електропровідність. Теплопровідність алюмінію вдвічі більша 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. Металевий алюміній слабо парамагнітний.

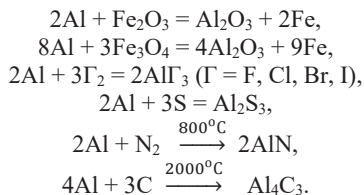
**Хімічні властивості алюмінію.** Алюміній хімічно активний. На повітрі вкривається найтоншою плівкою  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що відрізняється великою міцністю та надійно захищає метал від подальшого окиснення. У зв'язку з цим поверхня його зазвичай має не блискучий, а матовий вигляд. При високій температурі тонкі листи алюмінію або алюмінієвий порошок здатні горіти:



Алюмінієвий пил утворює з повітрям вибухову суміш.

Металевий алюміній має яскраво виражені відновні властивості:



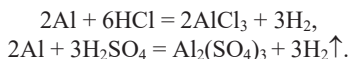


З воднем безпосередньо не взаємодіє.

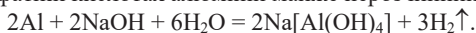
У ряді напруг алюміній розташований між магнієм та цинком. Але через наявність дуже міцної та щільної плівки оксиду алюміній дуже стійкий до корозії. Алюміній, позбавлений захисної плівки, взаємодіє з водою, витісняючи з неї водень:



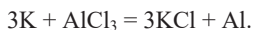
Концентрованим розчином нітратної кислоти та концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на холоді алюміній пасивується, розчиняється у розбавлених розчинах мінеральних кислот з утворенням солей:



В оцтовій та фосфатній кислотах алюміній майже нерозчинний. Реагує з лугами:

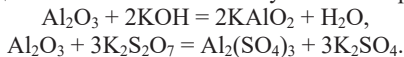


У безводному стані алюміній може бути витиснений із солей активнішим металом:



Достатньо легко алюміній взаємодіє з металами, утворюючи сплави, у тому числі металеві сполуки ( $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{CoAl}$ ,  $\text{TiAl}$  тощо).

Алюміній оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відомий у вигляді кількох кристалічних модифікацій:  $\alpha$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ . Найстійкішою є  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У ньому йони кисню утворюють щільну гексагональну упаковку, а йони алюмінію розподіляються симетрично в октаедричних порожнечках, займаючи 2/3 порожнечі,  $d_{\text{Al-O}}$  дорівнює 186 і 197 нм. Ця модифікація трапляється у земній корі у вигляді корунду.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - дуже тверда сполука, поступається за твердістю лише алмазу, карборунду  $\text{SiC}$  і боразону  $\text{BN}$  (його твердість 9 за 10-бальною шкалою).  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  найбільш тугоплавка модифікація алюміній оксиду. Це дуже міцна сполука: він плавиться ( $t_{\text{пл}} = 2072^\circ\text{C}$ ) і кипить ( $t_{\text{кип}} = 3500^\circ\text{C}$ ) без розкладання. Сильно прожарений корунд практично не взаємодіє з водою, стійкий до дії кислот та водних розчинів лугів. Його вдається перевести у розчинний стан лише за допомогою сплавлення з лугами або піросульфатами:



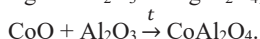
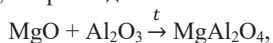
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\Delta H^\circ_{298} = -1635,6$  кДж/моль,  $\Delta G^\circ_{298} = -1547,2$  кДж/моль) має структуру шпінелі з дефіцитом катіону.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  активніший і гігроскопічніший, ніж  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  легко поглинає воду і розчиняється у кислотах.

$\beta$ -форма  $\text{Al}_2\text{O}_3$  малостійка.

При кімнатній температурі алюміній оксид практично не проводить електричного струму і є діелектриком. При температурах вище 1000 °С починає помітно проводити струм і проявляє напівпровідникові властивості.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> належить до амфотерних оксидів і дає два ряди сполук: 1) солі, в яких Al(III) грає роль катіона, наприклад Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 2) алюмінати, де Al(III) виконує роль аніоноутворювача, наприклад KAlO<sub>2</sub>.

Як α-, так само і γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у твердому стані реагують з рядом оксидів двовалентних металів з утворенням шпінелей, наприклад:



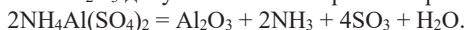
Шпінелі - сполуки типу A<sup>n</sup>X<sup>m</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, наприклад ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, тобто Co<sup>n</sup>Co<sup>m</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, або типу A<sup>n</sup>X<sup>m</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub>, наприклад TiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, TiZn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Алюміній оксид не відновлюється воднем.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна добути, спалюючи метал або прожарюючи алюміній гідроксид:



При температурі 150 °С з Al(OH)<sub>3</sub> спочатку утворюється AlOOH, потім при 300 °С - γ-оксид і, нарешті, при прожарюванні γ-оксиду до 1000 °С – кристали α-оксиду. При термічному розкладанні Al(OH)<sub>3</sub> виходить чистіший Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ніж при спалюванні металу. Чистий Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добувають також термічним розкладанням галуни:

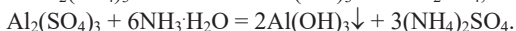
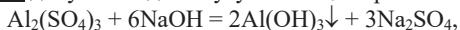


Можна добувати штучні рубіни і сапфіри сплавленням Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з невеликими кількостями інших оксидів. Такі камені служать ювелірними прикрасами, а у промисловості їх використовують при виготовленні підшипників («каменів») для годинникових та інших точних механізмів, фільтр волоочильних станів. Кристали рубінів застосовують як лазери (квантові генератори).

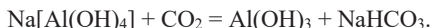
Корунд та його дрібнозернистий різновид з великою кількістю домішок – наждак – застосовуються як абразивні матеріали.

Основна сфера застосування Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – виробництво металевого алюмінію. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> також використовують як один з кращих хімічно інертних вогнеупорів, каталізатор і носій каталізаторів, адсорбент у хроматографічному аналізі, діелектрик. Алюміній оксид у кількості 45 % (мас.) міститься у вогнетривкій цеглі (шамоті).

Алюміній гідроксид добувають дією лугу або NH<sub>3</sub> на розчини солей алюмінію:



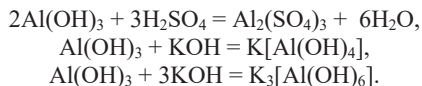
Кристалічний Al(OH)<sub>3</sub> добувають при пропусканні CO<sub>2</sub> у лужний розчин алюмінату:



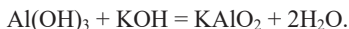
Точніша формула алюміній гідроксиду - Al(OH)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Алюміній гідроксид являє собою білий об'ємистий драглистий осад, практично нерозчинний у воді.

Алюміній гідроксид Al(OH)<sub>3</sub> є типовою амфотерною сполукою, тобто виявляє як основні, так само і кислотні властивості. Як і у будь-якого амфоліту, і кислотні, і основні властивості алюміній гідроксиду виражені слабо.

Свіжодобутий Al(OH)<sub>3</sub> легко розчиняється у кислотах та сильних лугах.

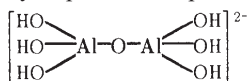


Метаформа від  $\text{H}_3\text{AlO}_3$  -  $\text{HAlO}_2$ . Сплавлення  $\text{Al}(\text{OH})_3$  з лугами перебігає за рівнянням:

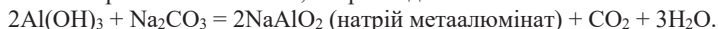


На відміну від багатьох гідроксидів d-елементів,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не розчиняється у слабких основах, наприклад у розчині  $\text{NH}_3$ , оскільки є значно слабшою основою, ніж  $\text{NH}_3$ .

Алюмінати – солі, що містять Алюміній у складі аніона. При взаємодії алюміній гідроксиду з водними розчинами лугів або при розчиненні металевого алюмінію у розчинах лугів утворюються гідроксоалюмінати. Деякі алюмінати зберігають склад гідроксополук при кристалізації з лужних розчинів, наприклад,  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ , а інші піддаються частковій дегідратації, утворюючи, наприклад  $\text{K}_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]$ :



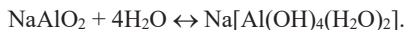
Алюмінати – похідні слабших основ – через практично повний гідроліз у розчині можуть бути добуті лише сухим шляхом – сплавленням  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{Al}(\text{OH})_3$  з оксидами, гідроксидами або карбонатами металів, наприклад:



При цьому можливе утворення не лише метаалюminatів ( $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$  і тому подібних), але й різних поліалюminatів, наприклад:  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алюмінатами, добутими у 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 Оксигену утворюють щільноупаковану структуру з тетра- і октаедричними порожнечами. У нормальних шпінелях типу  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  у 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 алюminatів у водних розчинах є їхня легка гідролізованість. Вони стійкі лише у сильнолужному середовищі. Зниження концентрації іонів  $\text{OH}^-$  у розчині призводить до зрушення вліво рівноваги

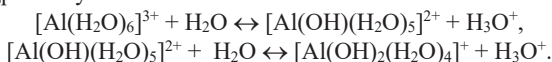


і випаданню осаду алюміній гідроксиду. Гідроліз алюminatів відбувається при розбавленні їхніх розчинів, кип'ятінні, при додаванні реагентів, що знижують рН середовища, наприклад солей амонію,  $\text{CO}_2$  та інших кислотних реагентів.

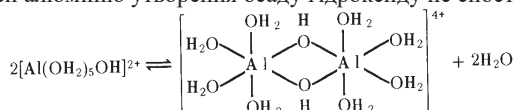
Гідроліз солей алюмінію. Похідні більшості сильних кислот:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  - добре розчинні у воді. У розчинах вони сильно гідролізовані,

перетворюються на основні солі або піддаються повному гідролізу. Внаслідок гідролізу водні розчини солей є кислотними.

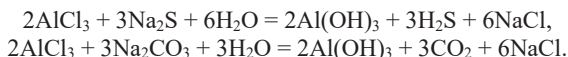
На початкових стадіях гідролізу відбувається відщеплення іонів гідрогену від молекул  $\text{H}_2\text{O}$  у гідратному комплексі:



Потім утворюються різні поліядерні комплекси, що залишаються у розчині, тому при розчиненні солей алюмінію утворення осаду гідроксиду не спостерігається.



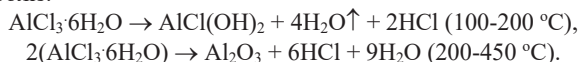
Солі алюмінію, утворені дуже слабкими кислотами (сульфід, карбонат, ціанід тощо), гідролізуються повністю:



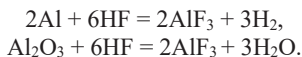
Комплексні сполуки  $\text{Al}(\text{III})$  мають високу стійкість завдяки сильній поляризуючій дії тризарядного катіону  $\text{Al}^{3+}$ , що має малий розмір. Крім того, у йона  $\text{Al}^{3+}$  вакантні 3s-, 3p- і навіть 3d-орбіталі. Схильність до комплексоутворення у Алюмінію більша, ніж у Магнію, але менша, ніж у Бору. Характерні к.ч.  $\text{Al}(\text{III})$  дорівнюють 6 ( $\text{sp}^3\text{d}^2$ -гібридизація з октаедричним розташуванням зв'язків:  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ) і 4 ( $\text{sp}^3$ -гібридизація з тетраедричною будовою структурних одиниць:  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{AlBr}_4^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ).

Алюміній утворює подвійні солі. Наприклад, алюміній сульфат з сульфатами лужних металів та амонію утворює подвійні солі – галун  $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , де  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ . Галун добре розчинний у воді, негігроскопічний.

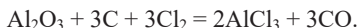
Добування і будова безводних галогенідів алюмінію. Безводні  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlI}_3$  не можна добути видаленням води з кристалогідратів, оскільки при нагріванні відбувається гідроліз:



Алюміній фторид добувають синтезом з елементів або розчиненням алюміній гідроксиду у фторидній кислоті. Його можна добути також при пропусканні безводного фтороводню над алюмінієм або алюміній оксидом при підвищеній температурі:



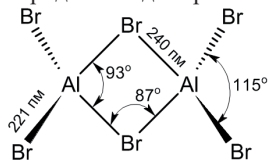
Алюміній хлорид добувають пропусканням сухого хлору або хлороводню над нагрітим алюмінієм або при сильному нагріванні суміші алюміній оксиду і вугілля з хлором:



Бромід та йодид алюмінію синтезують з елементів при нагріванні.

Сполуки алюмінію з галогенами  $\text{AlF}_3$  істотно відрізняються один від одного за будовою та властивостями. Алюміній фторид має координаційну ґратку типу  $\text{ReO}_3$ ,

безбарвний, тугоплавкий, мало розчиняється у воді, хімічно неактивний. Хлорид має шарувату ґратку, а кристали  $\text{AlBr}_3$  і  $\text{AlI}_3$  складаються з димерних молекул  $\text{Al}_2\text{I}_6$ . У пароподібному стані алюміній хлорид також димерний.

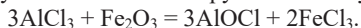


У димерних галогенідах алюмінію його к.ч. 4. З чотирьох ковалентних зв'язків три утворені за обмінним механізмом, а один – за донорно-акцепторним. Як акцептор електронної пари виступає Алюміній, а як донор – атом галогену. Молекули  $\text{Al}_2\text{I}_6$  мають конфігурацію здвоєних тетраедрів із загальним ребром.

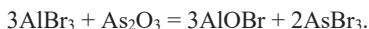
Сполуки алюмінію з хлором, бромом та йодом безбарвні, легкоплавкі, леткі, добре розчиняються не лише у воді, але і у багатьох органічних розчинниках (зокрема, у бензолі), у розплавленому стані неелектропровідні. «Димлять» на повітрі унаслідок випаровування, поглинання парою вологи і утворення твердих кристалогідратів.

На відміну від типових солей галогеніди алюмінію (окрім  $\text{AlF}_3$ ) – вельми реакційноздатні речовини. У водному розчині всі вони сильно гідролізовані, причому взаємодія з водою супроводжується значним виділенням теплоти.

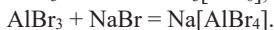
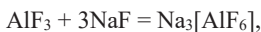
Алюміній хлорид виступає як сильний хлоруючий агент у взаємодіях типу



Аналогічно поведуться бромід та йодид алюмінію, але з оксидами меншої міцності:



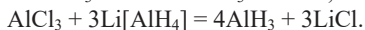
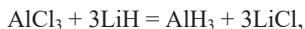
Важлива властивість галогенідів алюмінію – здібність до утворення комплексів, наприклад:



Відомі галогеноалюмінати типу  $\text{M}^I_3\text{AlI}_6$ ,  $\text{M}^I_2\text{AlI}_5$ ,  $\text{M}^I\text{AlI}_4$ .

Схильність до реакцій приєднання зумовила вживання  $\text{AlCl}_3$  як каталізатора: при переробці нафти, при органічних синтезах (у реакції Фріделя – Крафтса).

Алюміній гідрид  $\text{AlH}_3$  добувають непрямым шляхом, діючи  $\text{LiH}$  або  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  в ефірному розчині на  $\text{AlCl}_3$ :

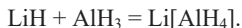


Утворюється також при розкладанні триметилалюмінію при дії електричних розрядів.

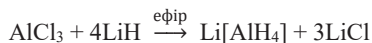
$\text{AlH}_3$  - електронodefіцитна сполука. Цим обумовлена велика схильність  $\text{AlH}_3$  до полімеризації. Він є полімерною сполукою  $(\text{AlH}_3)_n$ , структура якого - тримірна сітка з містковими зв'язками  $\text{Al}\dots\text{H}\dots\text{Al}$ , аналогічними зв'язкам у бороводнях. Цей полімер складається з груп тетраедрів  $[\text{AlH}_4]$ , зв'язаних загальними ребрами,  $d_{\text{Al-H}} = 172$  пм.

Алюміній гідрид - білий порошок. Водю він гідролізується з виділенням водню, є сильним відновником. На повітрі займається, при 105 °С розкладається на Al і H<sub>2</sub>. Оскільки в алюміній гідриді 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: AlH<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub>, AlH<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

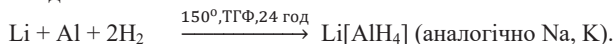
При взаємодії AlH<sub>3</sub> з основними гідридами в ефірному розчині утворюються гідридоалюмінати:



Літій тетрагідридоалюмінат (алюмогідрид) виходить також при реакції AlCl<sub>3</sub> 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 Li[AlH<sub>4</sub>]) в органічному синтезі як сильні відновники і потужні осушувачі малополярних розчинників.

### 7.3. Підгрупа Галію

Поширення у 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<sub>2</sub>, що дуже рідко трапляється. Дуже рідко трапляються також індієві руди: рекізит CuInS<sub>2</sub>, індит FeInS<sub>2</sub>. Талій утворює кілька мінералів: TlAsS<sub>2</sub> - лорандит, (Tl, Cu, Ag)<sub>2</sub>Se - крукезит.

Через близькість значень іонних радіусів Al<sup>3+</sup> і Ga<sup>3+</sup> Галій частково заміщує Алюміній у бокситах. Оскільки параметри ґраток Ga і Zn майже однакові, Галій здатний входити у вигляді домішки у сфалерит. Тому Галій присутній у бокситах, сфалериті, поліметалевих рудах.

Через горизонтальну аналогію з Кадмієм і Станумом Індій міститься у цинкових, кадмєвих та олов'яних рудах.

Талій внаслідок близькості іонних радіусів Tl<sup>+</sup> і K<sup>+</sup> трапляється у калієвмісних слюдах та польових шпатах. Міститься також у піриті.

Природні Ga, In і Tl складаються з ізотопів:

<sup>69</sup>Ga (60,5 %) і <sup>71</sup>Ga (39,5 %),

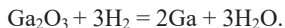
<sup>113</sup>In (4,33 %) і <sup>115</sup>In (95,67 %),

<sup>205</sup>Tl (70,50 %) і <sup>203</sup>Tl (29,50 %).

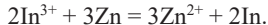
Добування галію, індію та талію. Вихідною сировиною для добування галію, індію та талію служать відходи переробки бокситу на глинозем і поліметалеві руди.

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  $\text{GaCl}_3$ .

Металевий галій добувають також відновленням оксиду  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  воднем при  $700^\circ\text{C}$ :



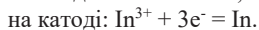
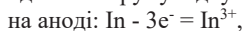
Вилучення індію зводиться до збагачення їм вихідного продукту та дії на концентрат сульфатної кислоти. Чорновий індій може бути виділений з розчинів реакцією заміщення металевим цинком або алюмінієм:



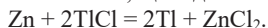
Крім того, для виділення індію з сірчаноокислих розчинів застосовують метод екстракції алкілфосфорними кислотами.

Металевий індій добувають також відновленням оксиду  $\text{In}_2\text{O}_3$  або хлориду  $\text{InCl}_3$  воднем або магнієм.

Чистий металевий індій добувають при електролізі водних розчинів солей індію (хлорид, сульфат) або його гідроксиду, а також при електролізі розплаву  $\text{InCl}_3$ . При електролізі розплаву спочатку  $\text{InCl}_3$  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:



Вилучення талію з пилу, що виходить при окисному випаленні поліметалевих руд, засновано на розчинності талій оксиду у гарячій воді. Добутий гідроксид переводять в талій сульфат, що піддають електролізу. Існують способи, за якими спочатку добувають погано розчинний  $\text{TlCl}$ , що відновлюють до металу цинком:



Можливо також відновлення оксиду або сульфіду талію вугіллям або воднем.

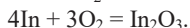
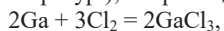
**Фізичні властивості.** У вільному стані елементи галій, індій, талій - сріблясто-білі метали. На відміну від інших блискучих металів, індій найбільш рівномірно відбиває світлові хвилі.

Індій та талій кристалізуються у щільно упакований кубічний або близький до неї гратці. 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  $\text{Ga}_2$ , які утворюють шари, зв'язані слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Молекули  $\text{Ga}_2$  зберігаються і у рідкому стані, тоді як у парах галій майже завжди одноатомний. Унікальна серед металів кристалічна ґратка галію зумовлює його незвичайні властивості. Зокрема він має меншу густину кристалів порівняно з рідиною, мінімальну температуру плавлення у підгрупі IIIA та дуже великий температурний інтервал існування рідкої фази.

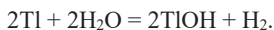
Галій, індій і талій - м'які метали. Талій багато в чому схожий на свинець, але м'якший та має меншу міцність при розтяганні, ніж свинець. Індій також м'якший від

свинцю, а галій за твердістю близький до свинцю. Індій та талій ріжуться ножом. Галій, індій та талій пластичні.

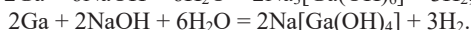
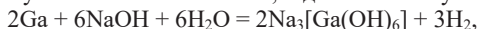
Хімічні властивості елементів підгрупи галію. Галій, індій, талій - порівняно реакційноздатні метали. У хімічному відношенні галій та індій мають значну схожість з алюмінієм. Подібно до алюмінію, галій та індій при зберіганні у сухому повітрі при звичайній температурі покриваються тонкою (близько 10 нм) суцільною плівкою оксиду  $E_2O_3$  і тому практично не змінюються. Талій же повільно окиснюється. Проте оксидні плівки на галії та індії не настільки міцні порівняно з алюмінієм і набагато меншою мірою 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:



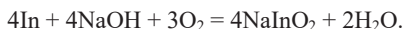
З киснем Ga переважно утворює  $Ga_2O_3$ , а Tl - суміш  $Tl_2O_3$  з  $Tl_2O$ . Реакції з халькогенами і елементами VA групи потребують сильного нагрівання. З азотом галій та індій утворюють нітрид MN, з сіркою – сульфід  $M_2S_3$ , з галогенами – галогеніди  $MX_3$ . При надлишку металу можуть бути добути нижчі сульфід ( $GaS$ ,  $InS$ ) і галогеніди ( $InBr$ ,  $In[InBr_4]$ ). Талій за цих умов утворює сполуки із ступенем окиснення +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:



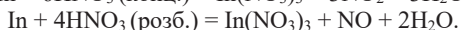
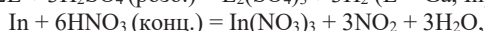
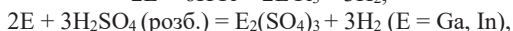
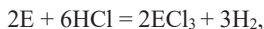
З лугами галій реагує аналогічно алюмінію, індій і талій з лугами не реагують.



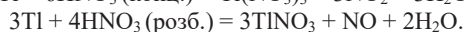
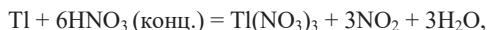
Індій (так само як Al і Ga) взаємодіє з розплавленим лугом у присутності кисню повітря:



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 холоді, швидко при нагріванні, з утворенням відповідних солей. При цьому галій і індій утворюють похідні ступеня окиснення +3, а талій окиснюється до +1.



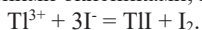
Талій практично не розчиняється ані в галогеноводневих, ані у сульфатній кислоті, оскільки солі Tl(I), що утворюються, малорозчинні. Він добре розчиняється в нітратній кислоті:



Лише кислоти, що мають велику окисну здатність, переводять талій у  $Tl^{+3}$ . Так, концентрована нітратна кислота дає суміш  $TlNO_3$  і  $Tl(NO_3)_3$  і лише царська горілка переводить талій у  $TlCl_3$ .

При взаємодії з металами Ga, In, Tl утворюють велике число інтерметалевих сполук і сплавів.

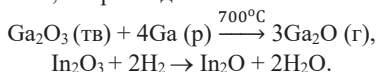
Валентні стани галію, індію і талію. Згідно із їхнім положенням у Періодичній системі, Галій, Індій і Талій тривалентні. Стійкість тривалентного стану зменшується від Ga до Tl, а стійкість одновалентного стану зростає. Якщо для Ga найхарактерніший ступінь окиснення +3, то для Tl - ступінь окиснення +1. Це пояснюється так. В Галію 4s- і 4p-стани зовнішнього рівня енергетично близькі, що визначає приблизно однакову участь в утворенні зв'язків як 4s-, так само і 4p-електронів. Стан окиснення  $Tl^{+1}$  - на дві одиниці нижчий за валентність групи - пояснюють проявом ефекту інертної пари. Обидва  $6s^2$ -електрони атома Талію схильні до сильного ефекту проникнення крізь 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 6p-електрон, який, переходячи до окисника, перетворює талій на стійкий іон  $Tl^{+}$ . З цієї причини похідні  $Tl^{+1}$  майже не виявляють відновних властивостей, а сполуки  $Tl^{+3}$  є сильними окисниками, наприклад:



Іони  $In^{3+}$  можуть бути відновлені цинком до металу у сильноокислих розчинах.

Підвищення стійкості низьких ступенів окиснення 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 °С,  $Tl_2O_3$  починає відщеплювати кисень вже при 90 °С, перетворюючись на  $Tl_2O$ .

Вступаючи до хімічної взаємодії, галій та індій утворюють сполуки у ступені окиснення +3, а талій – у ступені окиснення +1. Як вже відзначалося, лише кислоти з великою окисною здатністю переводять талій у  $Tl^{+3}$ , 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 окиснення +3:  $E_2O_3$  і  $E(OH)_3$ .

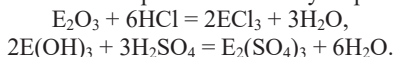
Сполуки  $E_2O_3$  можуть бути добуті при згорянні металів у кисні при нагріванні (окрім талію), а також при прожарюванні відповідних гідроксидів і солей оксигенових кислот (нітратів, сульфатів та ін.).  $Tl_2O_3$  добувають зневодненням  $Tl_2O_3 \cdot nH_2O$  при 300 °С в атмосфері  $O_2$  або обережним окисненням  $Tl_2O$ , наприклад, озоном.

Модифікації  $Ga_2O_3$  за структурою 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  $E(OH)_3$  можуть бути добуті з солей і є драглистими осадами, практично нерозчинними у воді:  $Ga(OH)_3$  і  $In(OH)_3$  білого кольору, а  $Tl(OH)_3$  - червоно-коричневий. рДР  $Ga(OH)_3$  і  $In(OH)_3$  = 37, а рДР  $Tl(OH)_3$  = 45.

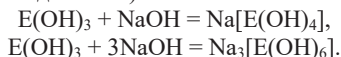
Оксиди  $E_2O_3$  і відповідні гідроксиди  $E(OH)_3$ - амфотерні речовини. Основні властивості оксидів і гідроксидів посилюються від Al до Tl. Помітне посилення основних властивостей у ряді  $Ga_2O_3$  -  $In_2O_3$  -  $Tl_2O_3$  виявляється у зростаючій розчинності оксидів у кислотах. Талій оксид  $Tl_2O_3$  має лише основні властивості,  $In_2O_3$  - основний оксид з ознаками амфотерності,  $Ga_2O_3$  - амфотерний оксид. У  $Ga(OH)_3$  основна і кислотна функції виявляються приблизно однаковою мірою, у  $In(OH)_3$  основні властивості переважають над кислотними, а в  $Tl(OH)_3$  кислотна функція практично не виявляється.

Амфотерний характер оксидів і гідроксидів галію та індію виявляється у реакціях з кислотами і лугами. У кислотах вони розчиняються з утворенням солей:

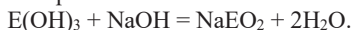


Так само як і алюміній оксид,  $Ga_2O_3$  втрачає здатність розчинятися в кислотах після прожарювання.

У лугах  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Ga(OH)_3$  та  $In(OH)_3$  розчиняються з утворенням галатів і індатів (для індію розчинення йде важко):



Кристалічні модифікації  $Ga_2O_3$  у лугах розчиняються важко при тривалому нагріванні, а  $Ga(OH)_3$  крім сильних лугів розчиняється у міцних розчинах аміаку. Сплавлення з лугами перебігає за рівнянням:



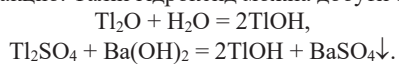
Взаємодія з лугами у ряді  $Ga(OH)_3$  -  $In(OH)_3$  -  $Tl(OH)_3$  слабшає.  $Tl(OH)_3$  у лугах не розчиняється, а  $Ml_3[In(OH)_6]$  утворюється лише при великому надлишку лугу. При дії води галати та індати практично повністю гідролізуються.

$Tl(OH)_3$  нестійкий і при зберіганні в ексикаторі з сульфатною кислотою перетворюється на оксид.

Талій утворює також оксид  $Tl_2O$ , в якому ступінь окиснення 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 Аргентуму. 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 у будові передзовнішнього електронного шару зумовлені відмінності  $Tl^+$  та іонів лужних металів. Гідроксиди лужних металів стійкі і при температурі червоного гартування, тоді як  $TlOH$  при нагріванні вище  $100^\circ$  розкладається на  $Tl_2O$  і  $H_2O$ . З іншого боку, солі талію(I) за властивостями і характером розчинності нагадують відповідні солі аргентуму: 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 аргентуму. У водних розчинах  $TlI$  при надлишку галогенідів лужних металів утворюються комплексні іони  $TlI_2^-$  і  $TlI_3^{2-}$ .

$Tl_2O$  легко розчиняється у воді з утворенням лугу і в спиртах з утворенням алкоголятів, так само як і оксиди лужних металів.  $TlOH$  - сильний луг, його розчин розчиняє, зокрема, алюміній гідроксид. Відповідні солі у більшості безбарвні і

кристалізуються без води. Похідні  $\text{TlOH}$  і слабких кислот у розчині внаслідок гідролізу дають лужну реакцію. Талій гідроксид можна добути за реакціями:

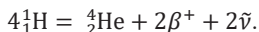


## 8. Інертні (благородні) гази

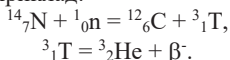
Інертні (благородні) гази входять до головної підгрупи VIII групи. Вони закінчують собою кожний період, тобто у Періодичній системі розташовані між типовими металами та неметалами. Деякі константи і характеристики елементів VIIIA групи представлені у табл. 8.1.

Поширеність інертних газів. У силу хімічної інертності елементи VIIIA групи у природі трапляються лише у вільному стані та крім Аргону відносяться до рідкісних і розсіяних елементів. У невеликій кількості вони містяться головним чином в атмосфері, а також у земній корі. В 1 м<sup>3</sup> повітря міститься 9,3 л Ar, 16 мл Ne, 5 мл He, 1 мл Kr, 0,08 мл Xe і лише 1-2 атоми Rn в 1 см<sup>3</sup>. 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  $\alpha$ -розпаду, в оклюдованому вигляді присутній у клеветі U<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В урановмісних мінералах, а також у деяких природних водах трапляється також радон, що утворюється при радіоактивному розпаді радію. Усі ізотопи Радону радіоактивні. Найбільш довгоживучий ізотоп - <sup>222</sup>Rn, (3,825 дні,  $\alpha$ ).

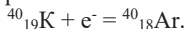
Гелій - найпоширеніший після Гідрогену елемент космосу. Накопичення ядер <sup>4</sup>He у Всесвіті обумовлене термоядерною реакцією, що служить джерелом сонячної та зоряної енергії:



Ізотоп <sup>3</sup>He на Землі утворюється за рахунок ядерних реакцій, спричинених космічним випромінюванням, наприклад:

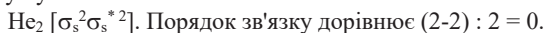


Найпоширеніший ізотоп Аргону <sup>40</sup>Ar утворюється у природних умовах при розпаді ізотопу <sup>40</sup>K за рахунок електронного захоплення:



Особливості електронної будови атомів. Елементи VIIIA групи мають повністю укомплектовані електронні оболонки: 1s<sup>2</sup> у Гелію та ns<sup>2</sup>np<sup>6</sup> в інших. Ці заповнені рівні дуже стійкі, про що свідчать високі значення потенціалів іонізації. Завершеність зовнішнього електронного шару обумовлює особливості не лише хімічних, але й багатьох фізичних властивостей інертних газів: одноатомність молекул, досить малу поляризованість, низькі температури плавлення й кипіння, невеликі значення теплот плавлення та паротворення.

Одноатомність молекул пояснюється тим, що у двоатомних молекулах He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>, ... 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

Таблиця 8.1. Деякі константи і характеристики елементів VIIIA групи

|                                                                                                   | He                    | Ne                              | Ar                              | Kr                              | Xe                              | Rn                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Порядковий номер                                                                                  | 2                     | 10                              | 18                              | 36                              | 54                              | 86                              |
| Відносна атомна маса                                                                              | 4,0026                | 20,183                          | 39,948                          | 83,80                           | 131,30                          | [222]                           |
| Зовнішня електронна конфігурація                                                                  | 1s <sup>2</sup>       | 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> | 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> | 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> | 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> | 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> |
| Радіус атома, нм                                                                                  | 0,122                 | 0,160                           | 0,192                           | 0,198                           | 0,218                           | 0,214                           |
| Потенціал іонізації, еВ                                                                           | 24,58                 | 21,56                           | 15,76                           | 14,00                           | 12,13                           | 10,75                           |
| Енергія промотування ns <sup>2</sup> np <sup>6</sup> → ns <sup>2</sup> np <sup>5</sup> (n+1)s, еВ | -                     | 16,6                            | 11,5                            | 9,9                             | 8,3                             | 6,8                             |
| Спорідненість до електрону, еВ                                                                    | -0,22                 | -0,22                           | -0,37                           | -0,47                           | -0,45                           |                                 |
| Ступінь окиснення                                                                                 | 0                     | 0                               | 0                               | 0, +2, +4                       | 0, +2, +4, +6, +8               | 0                               |
| Масові числа найважливіших природних ізотопів                                                     | 4, 3                  | 20, 21, 2                       | 40, 38, 36                      | 78, 80, 82, 83, 84              | 129, 131, 132 та ін.            | 204 та 206-224 (радіоактивні)   |
| Вміст в атмосфері, об. %                                                                          | 5,24·10 <sup>-4</sup> | 1,82·10 <sup>-3</sup>           | 0,934                           | 1,14·10 <sup>-3</sup>           | 8,7·10 <sup>-6</sup>            | 7·10 <sup>-17</sup>             |
| у земній корі, %                                                                                  | 4,2·10 <sup>-7</sup>  | 5·10 <sup>-7</sup>              | 3,6·10 <sup>-4</sup>            | 1,9·10 <sup>-8</sup>            | 2,4·10 <sup>-9</sup>            | 6,2·10 <sup>-16</sup>           |
| Густина за н.у., г/л                                                                              | 0,17848               | 0,8990                          | 1,7868                          | 3,736                           | 5,891                           | 9,96                            |
| t <sub>пл</sub> , °C                                                                              | -272,1                | -248,6                          | -189,4                          | -156,6                          | -111,5                          | -71                             |
| t <sub>кип</sub> , °C                                                                             | -269,0                | -246,0                          | -185,8                          | -152,9                          | -107,1                          | -65                             |
| Розчинність у воді при 0 °C, мл на 1000 г H <sub>2</sub> O                                        | 10                    | -                               | 60                              | -                               | 500                             |                                 |

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 зворотно 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 (рис. 8.1):

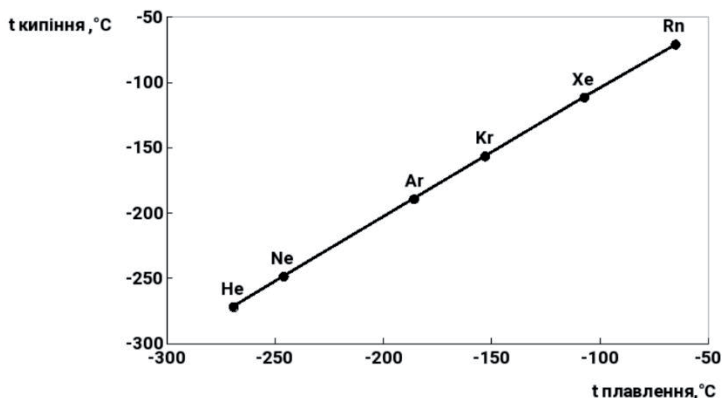


Рис. 8.1. Взаємозалежність між температурами плавлення та кипіння благородних газів

На живі істоти благородні гази чинять, подібно алкоголю, наркотичну дію, яка послаблюється через їхню малу розчинність. Практично нешкідливий лише гелій, помітно активний ксенон.

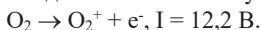
Благородним газам властива вища порівняно з іншими газами електропровідність; вони яскраво світяться при проходженні крізь них електричного розряду. У газорозрядних трубках гелій дає інтенсивний жовтий, неон - червоний, аргон - синє-блакитний, криптон - зелено-жовтий.

Гелій має унікальні властивості. 1) Це найважче зріджуваний газ. 2) Це єдиний елемент, який при нормальному тиску не кристалізується. Для нього твердий стан може бути досягнений лише при підвищеному тиску (більше 2,5 МПа при  $T = 1$  К). 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 надплинний. 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 надплинному стані поведуть себе як електрони у надпровідниках. Надплинність He II було відкрито П. Л. Капицею у 1938 р. та пояснена Л. Д. Ландау у 1941 р.

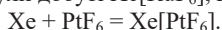
Хімічні властивості інертних газів. У хімічному відношенні благородні гази надзвичайно інертні. Перша тверда сполука гелію була добута лише у 1992 р. Це  $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ , що утворюється за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил між атомами He і молекулами  $\text{N}_2$  при надвисоких тисках (7,7 ГПа).

Аргон, криптон і ксенон при дії стисненого інертного газу на переохолоджену воду, що кристалізується, утворюють гідрати складу  $\text{E} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ці 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, то такі сполуки стійкіші для Ксенону, а для Неону та Гелію не виявлені. Подібні молекулярні сполуки - клатрати - утворюються при впровадженні молекул і атомів у порожнини ланцюгового, шаруватого або каркасного кристалу, утвореного другим компонентом. Перші молекули у сполуках включення називаються «гістьми», другі - «господарями». Сполуки ксенону з толуолом одержав Б. А. Нікітін у 1935 р.

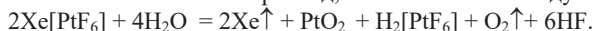
Можливість існування «валентних» сполук інертних газів (фторидів Kr і Xe) була перебачена у 1933 р. Л. Полінгом (США). У 1962 р. канадський вчений Н. Бартлетт звернув увагу на те, що енергія іонізації Ксенону практично дорівнює енергії іонізації молекулярного кисню з утворенням диоксигеніл-катиону:



Раніше Бартлетт і Ломанн показали, що при кімнатній температурі платина гексафторид реагує з киснем з утворенням диоксигенілгексафтороплатинату(V)  $[\text{O}_2^+][\text{PtF}_6^-]$ . На підставі близькості енергій іонізації Бартлетт висловив припущення, що ксенон повинен вступати до аналогічної реакції з  $\text{PtF}_6$ . Своє припущення він потім підтвердив добуванням червоної кристалічної речовини  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$  при безпосередній взаємодії Xe та  $\text{PtF}_6$ . 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 окисники. Наприклад, вони окиснюють воду:

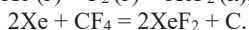
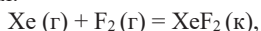


Реакційна здатність інертних газів підвищується від He до Rn, оскільки в цьому напрямку зростає поляризованість атомів і падає енергія іонізації.

Сполуки інертних газів. Деякі константи і характеристики сполук інертних газів представлені у табл. 8.2.

Ксенон безпосередньо взаємодіє із фтором.

Ксенон дифторид  $\text{XeF}_2$  синтезують дією на суміш Xe з  $\text{F}_2$  або  $\text{CF}_4$  електричного розряду або УФ випромінювання:



Його можна також майже кількісно добути взаємодією Xe і надлишку  $\text{O}_2\text{F}_2$  при  $-118^\circ\text{C}$ .

Таблиця 8.2. Сполуки інертних газів

| Ст. ок. | Сполука                        | Структура молекули                                                              | Фізичний стан                          | $t_{пл}, ^\circ C$ | $\Delta H_f$ , кДж/моль | Стійкість, взаємодія з водою                                                                                                                          |
|---------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| +2      | XeF <sub>2</sub>               | Лінійна, $d_{Xe-F} = 2,00 \text{ \AA}$                                          | Безбарвні кристали різким запахом      | 140                | -176                    | $2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe + O_2 + 4HF$                                                                                                                    |
| +4      | XeF <sub>4</sub>               | Плоска квадратна, $d_{Xe-F} = 1,95 \text{ \AA}$                                 | Безбарвні кристали                     | 114                | -251                    | Стійкий                                                                                                                                               |
| +6      | XeF <sub>6</sub>               | Викривлений октаедр, $d_{Xe-F} = 1,90 \text{ \AA}$                              | Безбарвні кристали (ясно-жовта рідина) | 47,7               | -295                    | $3XeF_4 + 6H_2O = 2XeO_3 + Xe \uparrow + 12HF$                                                                                                        |
|         | XeO <sub>3</sub>               | Тригональна піраміда, $d_{Xe-O} = 1,76 \text{ \AA}$ , $\angle OXeO = 103^\circ$ | Безбарвні кристали                     | -                  | +                       | Стійкий<br>$XeF_6 + 3H_2O (\text{пар.}) = XeO_3 + 6HF$ ,<br>$XeF_6 + H_2O (\text{пара}) = XeOF_4 + 2HF$<br>Вибухає, гігроскопічний, стійкий у розчині |
| +8      | XeO <sub>6</sub> <sup>4-</sup> | Октаедричний, $d_{Xe-O} = 1,84 \text{ \AA}$                                     | Безбарвна сіль                         | -                  |                         | Аніони $NH_4^+ XeO_6^{3-}$ , $H_2XeO_6^{2-}$ , $H_3XeO_6^-$                                                                                           |

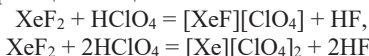
ХеF<sub>2</sub> є основною сполукою й може утворювати катіонні комплекси, наприклад, при взаємодії з такими яскраво вираженими кислотними сполуками, як AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>, VF<sub>5</sub>, NbF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, PtF<sub>5</sub>:



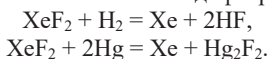
ХеF<sub>2</sub> - дуже сильний окисник, за його допомогою добути, зокрема AuF<sub>5</sub>, BrF<sub>7</sub>; відновлюється до Хе. При нагріванні диспропорціонує:



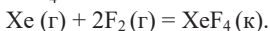
Крім того, ХеF<sub>2</sub> вступає в реакції заміщення:



Водень і ртуть кількісно витісняють ксенон з дифториду:

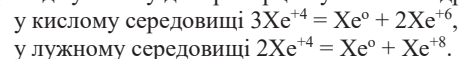


Ксенон тетрафторид ХеF<sub>4</sub>. При нагріванні ксенону із фтором при атмосферному тиску утворюється в основному ХеF<sub>4</sub>:



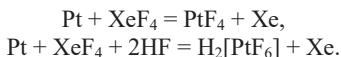
Також його добувають при диспропорціонуванні дифториду.

ХеF<sub>4</sub>, так само як і усі фториди ксенону, енергійно піддається гідролізу, супроводжуваному диспропорціонуванням. Гідроліз ХеF<sub>4</sub> відбувається за схемою:



Низькотемпературним продуктом гідролізу ХеF<sub>4</sub> водяною парою є оксид-фторид ХеOF<sub>2</sub> (дуже вибухає).

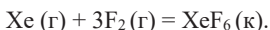
ХеF<sub>4</sub> є дуже сильним окисником - окиснює навіть платину:



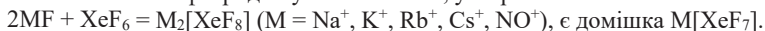
Легко розчиняється у водному розчині калій йодиду з утворенням ксенону та йоду:



Ксенон гексафторид ХеF<sub>6</sub> утворюється при дії надлишку фтору на ксенон при тиску 6 МПа та 300 °С:



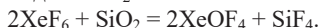
Ксенон гексафторид ХеF<sub>6</sub> активніший від тетрафториду ХеF<sub>4</sub>. На відміну від ХеF<sub>2</sub> і ХеF<sub>4</sub>, ксенон(VI) фторид вже проявляє амфотерні властивості. Переважно приєднує сильно основні фториди лужних металів, утворюючи комплексні аніони:



Ці сполуки солеподібні та стійкі до нагрівання аж до 400 °С.

При взаємодії ж з більш кислотними фторидами утворюються похідні катіонного комплексу ХеF<sub>5</sub><sup>+</sup>, наприклад [ХеF<sub>5</sub>]<sup>+</sup>[SO<sub>3</sub>F]<sup>-</sup>. Відомі також аддукти типу ХеF<sub>6</sub>BF<sub>3</sub>, ХеF<sub>6</sub>2SbF<sub>5</sub>.

Ксенон гексафторид взаємодіє з SiO<sub>2</sub>:



При дії ХеF<sub>6</sub> на Ва(ОН)<sub>2</sub> спостерігається диспропорціонування та утворення барисвої солі перксенатної (ксенонової) кислоти:



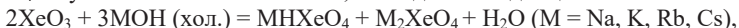
Ксенон(VI) оксид  $\text{XeO}_3$  утворюється при гідролізі  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$  або окисно-відновному гідролізі  $\text{XeF}_4$ .

Оксид  $\text{XeO}_3$  добре розчинний у воді та має кислотні властивості:



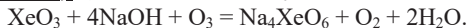
Дана рівновага у нейтральному середовищі значно зміщена ліворуч, у сильно лужному вона зміщена праворуч з утворенням ксенатів лужних металів  $\text{MNXeO}_4$ ,  $\text{M}_2\text{XeO}_4$ , а також солей ксенатної (ксенонистої) кислоти  $\text{H}_6\text{XeO}_6$  ( $K_1=1\cdot 10^{-2}$ ,  $K_2=1\cdot 10^{-6}$ ,  $K_3=3\cdot 10^{-11}$ ).

$\text{H}_2\text{XeO}_4$  існує лише нижче  $-20\ldots -30^\circ\text{C}$ , але відомі похідні цієї кислоти - ксенати:



Ксенати нагадують сульфати, зокрема,  $\text{BaXeO}_4$  нагадує  $\text{BaSO}_4$ .

При окисненні  $\text{XeO}_3$  енергійними окисниками (наприклад, озоном) добувають похідні  $\text{Xe}(+8)$  - перксенати, що містять іон  $\text{XeO}_6^{4-}$ :



Перксенати утворюються також при диспропорціонуванні ксенатів, яке повільно відбувається у лужному розчині:



Добути перксенати  $\text{Na}_4\text{XeO}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{XeO}_6\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{XeO}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2\text{XeO}_6\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , мало розчинні у воді.

У розчині перксенати сильно гідролізовані, тому що перксенатна (ксенонова) кислота  $\text{H}_4\text{XeO}_6$  відносно слабка ( $\text{p}K_1 = 2$ ,  $\text{p}K_2 = 6$ ,  $\text{p}K_3 = 11$ ).

Іон  $\text{XeO}_6^{4-}$  (р) - найсильніший з відомих окисників. Так, стандартний електродний потенціал системи  $\text{XeO}_6^{4-}/\text{XeO}_3$  (+3,0 В) навіть більший, ніж стандартний електродний потенціал системи  $\text{F}_2/\text{F}^-$  (+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 утворюються  $\text{KrF}_2$  та  $\text{KrF}_4$  - безбарвні леткі кристалічні речовини, досить стійкі при  $-78^\circ\text{C}$ , але при звичайній температурі вони самовільно розкладаються на  $\text{Kr}$  і  $\text{F}_2$ . Комплекс  $\text{KrF}_2\cdot 2\text{SbF}_5$  стійкіший, ніж  $\text{KrF}_2$ .

Відомий також радон фторид.

Таким чином, з ростом ступеня окиснення навіть для інертного газу - ксенону - спостерігається загальна закономірність - ослаблення основної та 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.

## 9. Лужні метали

Деякі константи і характеристики елементів ІА групи (лужних металів) представлені у табл. 9.1.

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 передусе завершена електронна оболонка типу інертного газу. Валентний шар містить лише один електрон, тобто вельми далекий від завершення і тому неміцний. Отже, порівняно з іншими елементами того періоду, який з даного лужного металу починається, лужні метали мають найнижчі перші потенціали іонізації, а розміри атомів та іонів у них найбільші. Таким чином, у лужних металів найсильніше виражені металеві ознаки. При цьому у ряді Li - Fr розміри атомів збільшуються (зростає число електронних шарів) і відповідно зменшуються їхні енергії іонізації. Це свідчить про посилення у ряді Li - Fr металевих властивостей елементів.

Порівняно з усіма групами Періодичної системи у властивостях елементів головної підгрупи І групи найясніше 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 розкладання сульфатів, нітратів і карбонатів; д) енергії ковалентного зв'язку у молекулах  $M_2$ ; е) теплоти утворення фторидів, гідридів, оксидів, карбідів.

Поширення лужних металів. 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 у 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 %.

Таблиця 9.1. Деякі константи і характеристики елементів ІА групи (лужних металів)

|                                            | Li                                                   | Na                         | K                                                                                                                              | Rb                                                                               | Cs                         | Fr                                                                                            |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Порядковий номер                           | 3                                                    | 11                         | 19                                                                                                                             | 37                                                                               | 55                         | 87                                                                                            |
| Відносна атомна маса                       | 6,941                                                | 22,98977                   | 39,0983                                                                                                                        | 85,4678                                                                          | 132,9054                   | 223,0197                                                                                      |
| Електронна конфігурація                    | $[\text{He}]2s^1$                                    | $[\text{Ne}]3s^1$          | $[\text{Ar}]4s^1$                                                                                                              | $[\text{Kr}]5s^1$                                                                | $[\text{Xe}]6s^1$          | $[\text{Rn}]7s^1$                                                                             |
| Атомний радіус, Å                          | 1,57                                                 | 1,92                       | 2,36                                                                                                                           | 2,53                                                                             | 2,74                       |                                                                                               |
| Радіус іона $\text{M}^+$ , Å               | 0,78                                                 | 0,98                       | 1,33                                                                                                                           | 1,49                                                                             | 1,65                       |                                                                                               |
| Потенціал іонізації, eВ                    |                                                      |                            |                                                                                                                                |                                                                                  |                            |                                                                                               |
| I                                          | 5,390                                                | 5,138                      | 4,339                                                                                                                          | 4,176                                                                            | 3,893                      |                                                                                               |
| II                                         | 75,62                                                | 47,29                      | 31,81                                                                                                                          | 27,36                                                                            | 23,4                       |                                                                                               |
| III                                        | 121,8                                                | 71,70                      | 45,50                                                                                                                          | 39,70                                                                            | 3,5                        |                                                                                               |
| Спорідненість до електрону, eВ             | 0,54                                                 | 0,48                       | 0,47                                                                                                                           | 0,42                                                                             | 0,39                       |                                                                                               |
| Відносна електронегативність (за Полінгом) | I                                                    | 0,9                        | 0,8                                                                                                                            | 0,8                                                                              | 0,7                        | 0,7                                                                                           |
| Природна плямда ізотопів                   | ${}^7\text{Li}$ (92,5 %),<br>${}^6\text{Li}$ (7,5 %) | ${}^{23}\text{Na}$ (100 %) | ${}^{39}\text{K}$ (93,38 %),<br>${}^{40}\text{K}$ (0,01 %), $T_{1/2}$ = $1,32 \cdot 10^9$ років,<br>${}^{41}\text{K}$ (6,61 %) | ${}^{85}\text{Rb}$ (72,8 %),<br>${}^{87}\text{Rb}$ (27,2 %), $T_{1/2}$ = 6 років | ${}^{133}\text{Cs}$ (100%) | Лише радіоактивні ізотопи, найбільш довгоживучий ${}^{223}\text{Fr}$ , $T_{1/2}$ = 21 хвилини |
| Кларки (земна кора, мас. %)                | $5 \cdot 10^{-3}$                                    | 2,40                       | 2,35                                                                                                                           | $8 \cdot 10^{-3}$                                                                | $1 \cdot 10^{-3}$          | -                                                                                             |

|                                                            |                                                                              |                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                             |                                                               |                                                               |   |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---|
| Місце за поширенням у земній корі                          | 29                                                                           | 6                                                                                                                                                                                                      | 8                                                                                                           | 26                                                            | 38                                                            | - |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                                 | 0,539                                                                        | 0,968                                                                                                                                                                                                  | 0,862                                                                                                       | 1,525                                                         | 1,904                                                         |   |
| t <sub>пл.</sub> , °C                                      | 180,5                                                                        | 97,8                                                                                                                                                                                                   | 63,6                                                                                                        | 39,5                                                          | 28,4                                                          |   |
| t <sub>кпл.</sub> , °C                                     | 1337                                                                         | 883                                                                                                                                                                                                    | 760                                                                                                         | 685                                                           | 668                                                           |   |
| Твердість                                                  | 0,6                                                                          | 0,4                                                                                                                                                                                                    | 0,5                                                                                                         | 0,3                                                           | 0,2                                                           |   |
| Опір ρ 10 <sup>6</sup> , Ом·см                             | 8,99                                                                         | 4,34                                                                                                                                                                                                   | 6,10                                                                                                        | 11,6                                                          | 19,0                                                          |   |
| Енергія зв'язку у М <sub>2</sub> , кДж/моль                | 115                                                                          | 75                                                                                                                                                                                                     | 51                                                                                                          | 48                                                            | 45                                                            |   |
| Станд. ΔH атомізації металу, кДж/моль                      | 150,8                                                                        | 91,7                                                                                                                                                                                                   | 90,3                                                                                                        | 82,0                                                          | 78,1                                                          |   |
| Стандартний електродний потенціал М <sup>+</sup> /М, φ°, В | -3,045                                                                       | -2,714                                                                                                                                                                                                 | -2,924                                                                                                      | -2,925                                                        | -2,923                                                        |   |
| Реакційна здатність                                        | зростання→                                                                   |                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                             |                                                               |                                                               |   |
| Металеві (основні) властивості                             | зростання→                                                                   |                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                             |                                                               |                                                               |   |
| Забарвлення                                                | карміново-червоне                                                            | жовте                                                                                                                                                                                                  | фіолетове                                                                                                   | червоне                                                       | блакитне                                                      |   |
| Мало розчинні у воді солі                                  | LiF,<br>Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,<br>Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Na[ Sb(OH) <sub>6</sub> ],<br>K <sub>2</sub> Na[ Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O,<br>NaZn( UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( CH <sub>3</sub> COO ) <sub>9</sub> ·6H <sub>2</sub> O | KClO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> [ PtCl <sub>6</sub> ],<br>KNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | RbClO <sub>4</sub> ,<br>Rb <sub>2</sub> [ PtCl <sub>6</sub> ] | CsClO <sub>4</sub> ,<br>Cs <sub>2</sub> [ PtCl <sub>6</sub> ] |   |

Сполуки Натрію входять до рослинних та тваринних організмів. У золі водоростей міститься  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . У тваринних організмах міститься головним чином  $\text{NaCl}$ . У крові людини 0,32 %  $\text{Na}^+$ , у кістках – 0,6 %, у м'язовій тканині – 0,6 – 1,5 %.

Найважливішими мінералами Калію є:

$\text{KCl}$  - 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,

$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  ( $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ) - ортоклаз (калієвий польовий шпат).

$\text{K}_2\text{CO}_3$  міститься у золі наземних рослин. У золі берези міститься до 25 %  $\text{K}_2\text{O}$ , у золі соняшника - до 40 %.

Літій перебуває в основному у вигляді алюмосилікатів та алюмофосфатів. З літійових мінералів найважливіші:

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$  - сподумен,

$\text{LiAlPO}_4\text{OH}$  - амблігоніт,

$\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{F},\text{OH})_2$  - лепідоліт (літієва слюда),

$\text{KLiFe}^{\text{II}}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$  - цинвальдит.

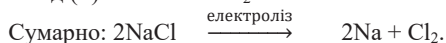
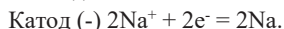
Літій трапляється також у мінералах Магнію та Феруму. Він міститься у кам'яних вугіллях, ґрунтах, морській воді, деяких мінеральних джерелах, а також у тваринних і рослинних організмах.

Рубідій та Цезій містяться у вигляді незначних ізоморфних домішок у мінералах Калію та Літію: сильвініті, карналіті, лепідоліті. Для Цезію відомий мінерал складу  $(\text{Cs},\text{Na})\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  - полуцит.

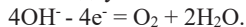
Рубідій та Цезій супроводжують Калій також у воді мінеральних джерел, соляних пластах.

Францій, не маючи стабільних ізотопів, завжди є присутнім у слідових кількостях у продуктах розпаду природних Актинію та Урану.

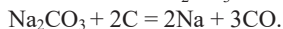
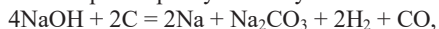
**Добування лужних металів.** Лужні метали добувають електролізом розплавлених гідроксидів, розплавлених хлоридів або їхніх сумішей. Наприклад:



У випадку  $\text{NaOH}$  на аноді відбувається реакція:

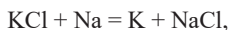


Іноколи для відновлення натрію користуються вугіллям:



Для калію крім електролізу розроблено кілька способів добування:

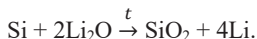
1) відновлення калію з розбавленого  $\text{KOH}$  або  $\text{KCl}$  натрієм:



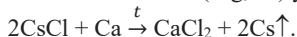
- 2) відновлення калій хлориду при нагріванні у вакуумі з алюмінієм, силіцієм, кальцій карбідом:



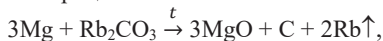
Для літію крім електролізу можливе добування за реакцією відновлення оксиду силіцієм або алюмінієм:



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 розкладанням сполук.

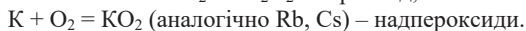
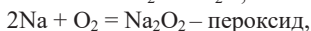
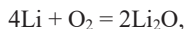
**Фізичні властивості.** Літій, натрій, калій, рубідій - блискучі метали сріблясто-білого кольору, а цезій - золотаво-жовтого. Лужні метали, що їх зберігають під шаром гасу, звичайно покриті плівкою з оксидів та нітридів (Li - сумішшю нітриду та оксиду). Всі лужні метали мають кубічну об'ємно-центровану кристалічну ґратку. У зв'язку з більшим (для даного періоду) розміром атомів лужних металів та відносно низькою концентрацією валентних електронів енергія утворення щільної упаковки ґратки 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 тальку - 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 у цьому напрямку зростає.

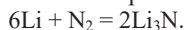
Всі лужні метали електропозитивні, їхні атоми виключно легко віддають один електрон, перетворюючись на однозарядні позитивні іони з конфігурацією інертного

газу. Тому вони енергійно реагують з електронегативними елементами і багатьма сполуками, що містять такі елементи.

На повітрі лужні метали легко окиснюються:



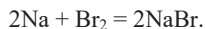
Особливість літію - його реакція з азотом при кімнатній температурі:



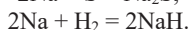
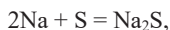
Інші метали реагують з азотом лише при нагріванні (у парах в електричному розряді).

Через окиснення на повітрі лужні метали зберігають в атмосфері інертного газу, у сухому газі або в зневодненому маслі. Літій в газі спливає, тому застосовують парафін.

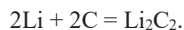
Продукти взаємодії лужних металів з галогенами - галогеніди, наприклад:



При помірному нагріванні лужні метали взаємодіють з сіркою, воднем, фосфором:

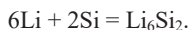


При нагріванні літію або натрію з вугіллям або ацетиленом утворюються ацетиленіди:

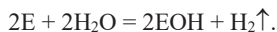


Калій, рубідій та цезій карбідів не утворюють, проте здатні упродовжуватися між шарами графіту, утворюючи сполуки включення типу  $\text{C}_n\text{M}$  ( $n = 8, 24, 36, 48, 60$ ).

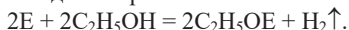
Безпосередньо з силіцієм з лужних металів взаємодіє лише літій:



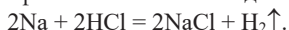
Оскільки лужні метали розташовані на самому початку ряду напруг, всі вони бурхливо реагують з водою:



Аналогічні реакції можливі для спиртів:



Лужні метали реагують з кислотами, утворюючи солі. При взаємодії з хлоридною та розбавленою сульфатною кислотами виділяється водень:



Концентровану сульфатну кислоту лужні метали відновлюють головним чином до сірководню:

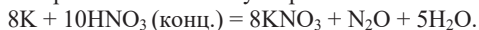


Можливе паралельне відновлення сульфатної кислоти до  $\text{SO}_2$  та вільної сірки.

При реакції лужних металів з розбавленою нітратною кислотою переважно утворюється амоній нітрат:

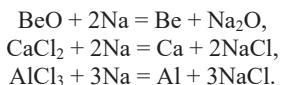


З концентрованою нітратною кислотою утворюється азот або  $\text{N}_2\text{O}$ :

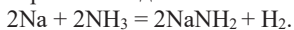


Можливе паралельне утворення NO та NO<sub>2</sub>. Як правило, утворюється кілька продуктів відновлення HNO<sub>3</sub>.

Внаслідок високої хімічної активності лужні метали можуть відновлювати багато металів з їхніх оксидів та солей:



З аміаком лужні метали утворюють аміді:



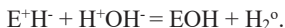
Лужні метали взаємодіють з більшістю металів, найчастіше утворюються інтерметалеві сполуки, наприклад: Na<sub>2</sub>K, Na<sub>2</sub>Cs, K<sub>2</sub>Cs, K<sub>7</sub>Cs<sub>8</sub>, NaZn<sub>12</sub>. Із Станумом існують сполуки із співвідношенням компонентів від NaSn<sub>6</sub> до Na<sub>4</sub>Sn.

Лужні метали енергійно розчиняються в ртуті з виділенням теплоти, утворюючи амальгаму із співвідношенням від NaHg<sub>4</sub> до Na<sub>2</sub>Hg. Амальгама натрію рідка при невеликому вмісті натрію та тверда при високому його вмісті.

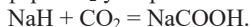
#### Сполуки лужних металів з неметалами

Гідриди ЕН мають характер типових солей з йонною ґраткою типу NaCl, причому аніоном є гідрид-іон H<sup>-</sup>. Негативний заряд Гідрогену у гідридах підтверджується тим, що при електролізі LiH водень виділяється на аноді. Гідриди лужних металів являють собою тверді кристалічні речовини, причому LiH проводить електричний струм у розплавленому стані або у розчині у рідкому аміаку.

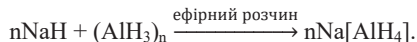
Гідриди лужних металів є сильними відновниками. З водою вони енергійно реагують з виділенням водню:



При нагріванні NaN в атмосфері CO<sub>2</sub> утворюється натрій формиат:



Гідриди літію і натрію утворюють алюмогідриди при реакції з алюміній гібридом:



При переході від LiH до CsH термічна стійкість гібридів зменшується, а реакційна здатність значно збільшується. Літій гібрид розкладається при температурі 450 °C у вакуумі:



Галогеніди лужних металів ЕГ утворюються як при безпосередній взаємодії лужних металів з галогенами, так само і при нейтралізації розчинів гідроксидів лужних металів галогеноводневими кислотами. За природою хімічного зв'язку галогеніди лужних металів - найбільш йонні сполуки. Вони мають структуру NaCl або CsCl. Галогеніди лужних металів досить тугоплавкі. Зміна температур плавлення у ряді галогенідів лужних металів для кожного з галогенідів відбувається не монотонно, наприклад:

|                          |      |      |     |      |      |
|--------------------------|------|------|-----|------|------|
|                          | LiCl | NaCl | KCl | RbCl | CsCl |
| $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ | 606  | 801  | 768 | 717  | 638  |
|                          | LiI  | NaI  | KI  | RbI  | CsI  |
| $t_{пл}, ^\circ\text{C}$ | 450  | 661  | 680 | 642  | 621  |

Максимум температури плавлення завжди припадає на середину ряду лужних металів. Це пов'язано з подвійною 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 йонної 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 у хімічний зв'язок, зміщується по ряду лужних металів від Li до Cs при переході від фторидів до йодидів.

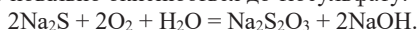
За винятком LiF (і частково NaF), галогеніди лужних металів добре розчинні у воді.

Найбільше практичне значення з галогенідів лужних металів має NaCl. Натрій хлорид споживається з їжею (кухонна сіль), використовується для виробництва металевого натрію, NaOH, соди, хлору, хлорного вапна, деяких видів пластмас і органічних сполук.

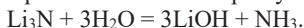
KCl використовується як добриво, а також служить вихідною сировиною для добування КОН, поташу  $\text{K}_2\text{CO}_3$  та ін.

LiCl і LiBr вводять в установки кондиціонування повітря для оборотного зв'язування парів води; крім того, їх розчини добре поглинають аміак і леткі аміни з повітря.

Сульфіди  $\text{E}_2\text{S}$  - йонні сполуки. Являють собою безбарвні тугоплавкі кристали (наприклад,  $t_{пл} \text{Na}_2\text{S} = 1453 \text{ K}$ ), добре розчинні у воді і спирті. У водному розчині вони легко гідролізуються з утворенням гідросульфідів та гідроксидів лужних металів. Під дією кисню повітря  $\text{Na}_2\text{S}$  повільно окиснюється до тіосульфату:



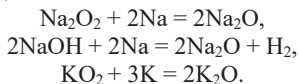
Нітриди лужних металів гігроскопічні та легко реагують з водою:



Найстійкіший  $\text{Li}_3\text{N}$ , нітриди інших лужних металів малостійкі.

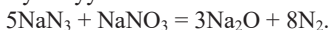
#### Оксигенові сполуки лужних металів

Оксиди лужних металів  $\text{E}_2\text{O}$ . Прямою взаємодією кисню з лужним металом може бути добутий лише літій оксид. Решту всіх нормальних оксидів лужних металів добувають лише непрямим шляхом – нагріванням пероксидів або гідроксидів з вільними металами, наприклад:

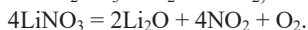


Крім того, оксиди  $E_2O$  добувають термічним розкладанням нітратів або нітритів, краще всього у присутності металевого натрію (у цьому випадку виділяється  $N_2$ ).

Для добування  $Na_2O$  гарні результати дає також метод, заснований на взаємодії натрій азиду з натрій нітратом у вакуумі:



$Li_2O$  може бути добутий також термолізом карбонату, нітрату або гідроксиду:

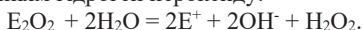


Оксиди  $Li_2O$  та  $Na_2O$  безбарвні,  $K_2O$  та  $Rb_2O$  - жовті,  $Cs_2O$  - оранжевий. Усі оксиди лужних металів дуже гігроскопічні, з приєднанням води переходять у відповідні гідроксиди.

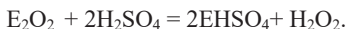
З кислотними оксидами та гідроксидами оксиди лужних металів реагують з утворенням солей. З киснем повітря навіть при кімнатній температурі оксиди лужних металів, за винятком літій оксиду, утворюють пероксиди. Оксиди  $E_2O$  недостатньо стійкі та розкладаються до плавлення.

Пероксиди лужних металів  $E_2O_2$ . Відповідно до посилення хімічної активності у ряді  $Li - Na - K - Rb - Cs$  зростає тенденція до утворення пероксидних сполук.

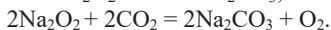
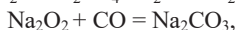
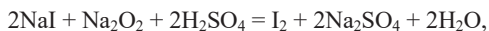
Пероксиди є солями гідроген пероксиду  $H_2O_2$ . Оскільки кислотні властивості  $H_2O_2$  виражені дуже слабо, то пероксиди при розчиненні у воді піддаються майже повному гідролізу з утворенням гідроген пероксиду:



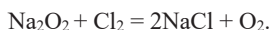
Гідроген пероксид утворюється також при дії кислот на пероксиди лужних металів:



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. Натрій надпероксид може бути добутий в особливих умовах: при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $30\text{ МПа}$  за реакцією

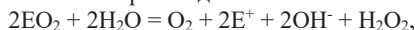


або обробкою аміачного розчину натрію стехіометричною кількістю гідроген пероксиду.

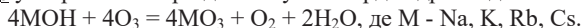
Надпероксиди  $EO_2$  містять парамагнітний іон  $O_2^-$ ,  $d_{O-O} = 133\text{ пм}$ , що містить один електрон на розпушуючій  $\pi^* 2p$ -орбіталі, і мають іонну кристалічну ґратку.

Надпероксидаи - тверді речовини:  $\text{KO}_2$  - темно-жовтий,  $\text{RbO}_2$  - оранжевий,  $\text{CsO}_2$  - коричневий.

Надпероксидаи лужних металів - сильні окисники. Водою, а тим більше розбавленими кислотами вони легко розкладаються:

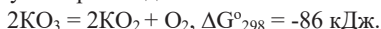


Озоніди  $\text{EO}_3$  утворюються при дії озону на тверді гідроксидаи:

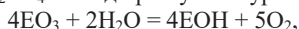


Озоніди містять молекулярний іон  $[\text{O}_3]^-$ , парамагнітні. Розчиняються у рідкому аміаку з утворенням розчинів червоного кольору.

Озоніди нестійкі, поступово розкладаються вже за звичайних умов:



З водою і розбавленою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  озоніди реагують бурхливо, виділяючи кисень:



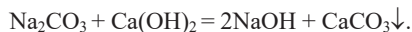
Озоніди - ще сильніші окисники, ніж пероксидаи та надпероксидаи.

### Гідроксидаи лужних металів EON

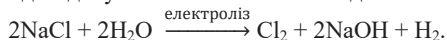
Гідроксидаи EON добувають такими методами:

1) Реакція між лужним металом або його оксидом та водою.

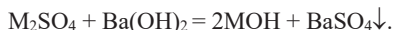
2) Реакція каустифікації – обробка розчину соди при кипінні кальцій гідроксидом (гашеним вапном):



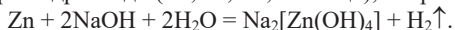
3) Електроліз водних розчинів хлоридів лужних металів є сучасним промисловим методом добування NaOH та KOH одночасно з хлором:



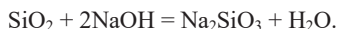
4) Для добування LiOH, RbOH та CsOH зручно користуватися реакцією обмінного розкладання:



Гідроксидаи лужних металів - безбарвні кристалічні речовини. Вони є найсильнішими з відомих основ – лугами. Зверху вниз по підгрупі лужних металів основні властивості лугів збільшуються. Гідроксидаи лужних металів виявляють всі характерні властивості основ. У водних розчинах лугів розчиняються деякі метали, які утворюють амфотерні гідроксидаи (Be, Al, Zn, Sn тощо), наприклад:



Гідроксидаи лужних металів називають їдкими лугами, оскільки вони роз'їдають більшість матеріалів при контактi. 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  $\text{CO}_2$ , 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 гартування на Li<sub>2</sub>O та H<sub>2</sub>O.

Карбонати. Зважаючи на двоосновність карбонатної кислоти, вона з лужними металами утворює солі двох типів – кислі (ЕНCO<sub>3</sub>) та середні (Е<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Кислі карбонати (гідрокарбонати) відомі для всіх лужних металів, окрім Літію. За винятком NaHCO<sub>3</sub>, всі вони добре розчинні. При нагріванні гідрокарбонати досить легко переходять у середні солі карбонатної кислоти:



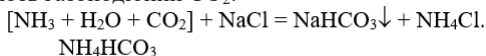
По ряду Na – Cs термічна стійкість карбонатів та гідрокарбонатів зростає.

Внаслідок гідролізу середні карбонати показують сильнолужну, а гідрокарбонати – дуже слабколужну реакцію. З середніх карбонатів лужних металів добре розчинні у воді всі, крім Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Найбільше значення має сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Безводний Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – кальцинована сода, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O – кристалічна сода, NaHCO<sub>3</sub> – питна сода. У значних кількостях споживається промисловістю поташ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

#### Добування соди

1) Аміачний спосіб (спосіб Сольве, 1863 р.). У водний розчин, що містить NaCl та NH<sub>3</sub>, пропускають газоподібний CO<sub>2</sub>:



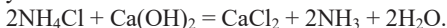
Осад NaHCO<sub>3</sub>, що випадає, відокремлюють від розчину та кальцинують (зневоднюють) нагріванням:



CO<sub>2</sub>, що виділяється, повертають до виробничого циклу. Додатково CO<sub>2</sub> добувають випаленням вапняку:



До виробничого циклу повертають також аміак, виділений з маткового розчину на першій стадії процесу:

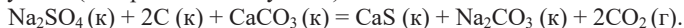


Сумарне рівняння всіх стадій процесу:



У водному розчині йде зворотний процес. Якщо проводити реакцію через кілька окремих стадій, рівновага зрушується у бік Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> внаслідок того, що на проміжних стадіях виділяється газ.

2) Сульфатний спосіб (спосіб Леблана, 1791 р.) – з натрій хлориду, сульфатної кислоти та вугілля (тепер не застосовується):

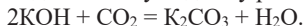


3) Спосіб, запропонований А. П. Белопольським та С. І. Вольфовичем (1950 р.), заснований на реакції:

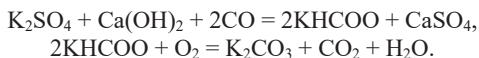


#### Добування поташу

1) Поташ добувають взаємодією KOH у водному розчині з карбон діоксидом:



2) Поташ-форміатний спосіб заснований на реакції калій сульфату у присутності кальцій гідроксиду при 230 °С і 1,5 МПа з СО з утворенням калій форміату з подальшим окисненням виділеного калій форміату при прожарюванні у струмі повітря:



3) Вищолочування золи листяних порід дерев та соняшнику.

4)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  отримують при переробці природного  $\text{KCl}$ .

$\text{NaHCO}_3$  - питна сода - використовується у медицині, кондитерській промисловості,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  застосовується при пранні білизни, виробництві скла, очищенні бокситів для виробництва алюмінію, у миловарінні,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  споживається скляною промисловістю і у миловарінні.

## 10. Елементи ІІА групи Періодичної системи

Деякі константи і характеристики елементів ІІА групи представлені у табл. 10.1.

### 10.1. Берилій

Особливості електронної будови атома. Другий зовні електронний шар атома Берилію побудований інакше, ніж у решті 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 призводить 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 йонного потенціалу  $z/r$  ( $z$  – заряд іона,  $r$  – радіус), а також наявність у іоні  $Be^{2+}$  лише однієї (гелієвої) електронної оболонки призводять 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 поляризуюча дія  $Be^{2+}$  на аніони призводить 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 вигляді. Найважливішим мінералом Берилію є берил – алюмосилікат складу  $Be_3[Al_2(SiO_3)_6]$ , або  $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , 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 камінь.

Крім алюмосилікатів трапляються мінерали на основі силікату або алюмінату берилію. Наприклад:

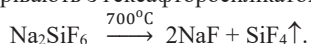
$Be_2SiO_4$  – фенакіт,

$Be(AlO_2)_2$ , або  $(BeO \cdot Al_2O_3)$  – 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 у 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.

1) Спосіб Копо. Берил нагрівають з гексафторосилікатом натрію:



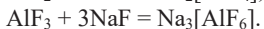
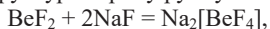
Таблиця 10.1. Деякі константи і характеристики елементів ІІА групи

|                                                      | Be                      | Mg                        | Ca                         | Sr                         | Ba                                | Ra                  |
|------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Порядковий номер                                     | 4                       | 12                        | 20                         | 38                         | 56                                | 88                  |
| Атомна маса                                          | 9,0122                  | 24,312                    | 40,08                      | 87,62                      | 137,34                            | [226]               |
| Електронна конфігурація                              | [He]2s <sup>2</sup>     | [Ne]3s <sup>2</sup>       | [Ar]4s <sup>2</sup>        | [Kr]5s <sup>2</sup>        | [Xe]6s <sup>2</sup>               | [Rn]7s <sup>2</sup> |
| Атомний радіус, Å                                    | 1,13                    | 1,60                      | 1,97                       | 2,15                       | 2,21                              | 2,35                |
| Радіус іона E <sup>2+</sup> , Å                      | 0,34                    | 0,78                      | 1,04                       | 1,20                       | 1,33                              | 1,44                |
| Потенціал іонізації, eВ                              |                         |                           |                            |                            |                                   |                     |
| I                                                    | 9,32                    | 7,64                      | 6,11                       | 5,69                       | 5,91                              | 5,28                |
| II                                                   | 18,21                   | 15,03                     | 11,87                      | 10,86                      | 9,95                              | 10,10               |
| III                                                  | 153,9                   | 79,4                      | 51,1                       | 42,98                      | 36,75                             | 39,26               |
| Спорідненість до електрону                           | 0,38                    | -0,22                     | -1,93                      | -1,93                      | -1,51                             |                     |
| Відношення умовного заряду іона (+2) до радіусу іона | 58,5                    | 27,3                      | 19,2                       | 16,6                       | 15,0                              |                     |
| Електронегативність                                  | 1,57                    | 1,31                      | 1,00                       | 0,95                       | 0,89                              | 0,9                 |
| Масові природних ізотопів                            | 9                       | 24, 25, 26                | 40, 42, 43, 44, 46, 48     | 84, 86, 87, 88             | 130, 132, 134, 135, 136, 137, 138 | 223, 224, 226, 228  |
| Найпоширеніший ізотоп,                               | <sup>9</sup> Be (100 %) | <sup>24</sup> Mg (78,6 %) | <sup>40</sup> Ca (96,97 %) | <sup>88</sup> Sr (82,56 %) | <sup>138</sup> Ba (61,66 %)       | <sup>226</sup> Ra   |
| тип ядра за масою                                    | 4n+1                    | 4n                        | 4n                         | 4n                         | 4n+2                              | 4n+2                |
| Вміст у земній корі, мас. %                          | 3,8·10 <sup>-4</sup>    | 1,4                       | 1,5                        | 8·10 <sup>-3</sup>         | 5·10 <sup>-3</sup>                | 8·10 <sup>-12</sup> |

| Місце за поширеністю                                                   | 48                        | 7 (земна куля) | 6 (земна куля)<br>3 (кора) | 19 (земна куля)         | 17 (земна куля)           | дочірній елемент у радіоактивному сімействі |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------------------------|
| Тип кристалічної структури                                             | гексагональна             | гексагональна  | гранецентрована кубічна    | гранецентрована кубічна | об'ємноцентрована кубічна |                                             |
| $\rho_{\text{густ.}}$ , г/см <sup>3</sup>                              | 1,84                      | 1,74           | 1,55                       | 2,63                    | 3,63                      | ≈5,8                                        |
| $t_{\text{пл.}}$ , °C                                                  | 1287                      | 650            | 842                        | 768                     | 727                       | 969                                         |
| $t_{\text{жид.}}$ , °C                                                 | 2507                      | 1095           | 1495                       | 1390                    | 1560                      | ≈1500                                       |
| Твердість                                                              | 6                         | 2,6            | 2,2                        | 1,8                     | 2,0                       | -                                           |
| Опір, 10 в Ом·см                                                       | 6,6                       | 4,6            | 4,3                        | 30,7                    | 60                        | -                                           |
| Стандартна ентальпія атомізації металу при 25 °C, кДж на 1 моль атомів | 320,5                     | 150,2          | 192,5                      | 164,0                   | 175,7                     | 130                                         |
| Стандартний електродний потенціал $M^{2+}/M$ , φ°, В                   | -1,847                    | -2,363         | -2,87                      | -2,888                  | -2,905                    | -2,92                                       |
| Реакційна здатність                                                    | зростання→                |                |                            |                         |                           |                                             |
| Металеві (основні) властивості                                         | зростання→                |                |                            |                         |                           |                                             |
| Забарвлення полум'я                                                    | -                         | -              | темно-оранжеве             | темно-червоне           | світло-зелене             | темно-червоне                               |
| Розчинність у воді гідроксидів сульфатів                               | зростання→<br>←-зростання |                |                            |                         |                           |                                             |

| Температура<br>розкладання<br>карбонатів, °C                       | 100 | 350 | 897 | 1350 | 1450 |  |
|--------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|--|
| $\Delta G^{\circ}_{298}$<br>розкладання<br>карбонатів,<br>кДж/моль | -21 | 66  | 130 | 183  | 218  |  |

Дуже міцна кристалічна структура берилу руйнується:



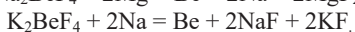
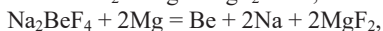
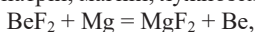
Кріоліт нерозчинний у воді, а фторидний комплекс берилію – розчинний. Тому вищолочування водою продукту спікання берилу з  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  дозволяє відокремити берилій від алюмінію. Для подальшого очищення берилію від алюмінію використовують карбонатний комплекс берилію або сублимацію його оксиацетату.

2) Сірчанокислотна переробка. Берил обробляють концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Алюмінати та берилати, що утворилися, вищолочують водою, потім обробляють сульфатною кислотою. Це дозволяє відокремити силікатну кислоту, а потім алюміній у формі галуна. Подальша переробка – як у попередніх випадках.

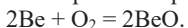
Добування металевого берилію: 1) Концентрат, що містить берил, спікають з вапном, добутий сплав обробляють сульфатною кислотою та витягають  $\text{BeSO}_4$ , з якого готують  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Далі гідроксид переводять в оксид  $\text{BeO}$  та хлорують його у суміші з вугіллям до  $\text{BeCl}_2$ . Суміш  $\text{BeCl}_2$  з  $\text{NaCl}$  у розплавленому стані ( $350^\circ\text{C}$ ) піддають електролізу.

2) Берилій добувають також металотермічним відновленням фториду або хлориду берилію, змішаного із фторидом або хлоридом лужного металу. Як відновник можна застосовувати натрій, магній, лужноземельні метали та алюміній:



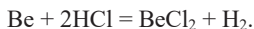
Фізичні властивості. Берилій – легкий блискучий метал сіро-сталевого кольору, має щільну гексагональну кристалічну ґратку, дуже твердий (дряпає скло) та крихкий. У розжареному стані стає ковким. Для нього характерні низька електропровідність та теплопровідність. На відміну від багатьох металів берилій – 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). Так само як і алюміній, на повітрі берилій вкривається тонкою оксидною плівкою, що надає 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:

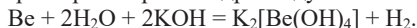


При згорянні на повітрі разом з оксидом утворюється нітрид  $\text{Be}_3\text{N}_2$ . Берилій легко взаємодіє з галогенами, при нагріванні окиснюється сіркою, вуглецем та фосфором (утворюються відповідно  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{BeS}$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Be}_3\text{P}_2$ ). З воднем безпосередньо не реагує. Практично не взаємодіє з водою, не піддається дії водяної пари навіть при

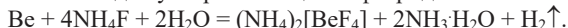
температурі червоного гартування. У кислотах-неокисниках легко розчиняється з виділенням водню:



У концентрованих холодних  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{HNO}_3$  берилій, так само 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 берилій гідроксиду:

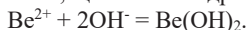


Берилій легко розчиняється у концентрованому розчині фториду або гідрофториду амонію внаслідок утворення міцного фторидного комплексу:



З металами берилій утворює інтерметалеві сполуки.

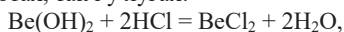
Берилій гідроксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$  можна добути лише непрямым шляхом – з розчинів солей берилію при додаванні розчинів, що містять гідроксид-іони:



Берилій гідроксид – полімерна сполука, тому у воді не розчиняється ( $\text{ДР} = 10^{-22}$ ). Являє собою драглистий білий осад, схожий на алюміній гідроксид. Аналогічно оксиду  $\text{BeO}$ , гідроксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$  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:

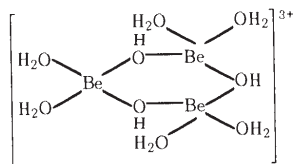
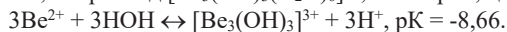


Проте основні властивості для берилій гідроксиду характерніші. Берилати типу  $\text{Na}_2\text{BeO}_2$  існують лише у твердому стані.

Солі берилію та берилати, їхній гідроліз. Оскільки берилій гідроксид належить до слабких основ, солі  $\text{Be}^{2+}$  піддаються помітному гідролізу вже при звичайних температурах і мають кислу реакцію. При гідролізі утворюються різні продукти. Маленький за розмірами іон  $\text{Be}^{2+}$ , гідратуючись, 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, гідроксоавакомплекс  $[\text{Be}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{+}$ ,  $[\text{Be}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , 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 берилій гідроксиду виражені ще слабше основних, гідроксобрилати 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 само і берилатів – їхня здатність виділяти осад  $\text{Be}(\text{OH})_2$  при кип'ятінні розчинів. Ця властивість солей берилію відрізняє їх від розчинів солей алюмінію, які при нагріванні осаду  $\text{Al}(\text{OH})_3$  не виділяють.

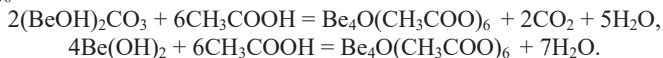
Основні та комплексні карбонати берилію. При взаємодії з содою  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  розчинні солі берилію утворюють осад основних карбонатів берилію змінного складу  $x\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot y\text{BeCO}_3$ , або  $(\text{Be}_2\text{O})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :



Якщо розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  замінити на розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , що є сіллю слабкої основи та характеризується меншою на кілька порядків концентрацією іонів  $\text{OH}^-$ , ніж у розчині  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  тієї ж самої 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  $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$ :



## 10.2. 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 поклади, у природних водах, а також у рослинних та тваринних організмах. Магній трапляється у вигляді силікатів, алюмосилікатів, хлоридів, карбонатів і сульфатів.

У земній корі Магній переважає головним чином у вигляді силікатів, серед них переважає

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , або  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  – олівін (основна складова мантії Землі).

Трапляються також

$\text{MgSiO}_3$ , або  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  – єнстатит,

$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , 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:

$\text{MgCO}_3$  – 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:

KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – карналіт,  
KCl·MgSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O – каїніт,  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·2CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – полігаліт,  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O – шеніт,

а також до складу мінералів:

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O – астраханіт,  
MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – бішофіт,  
MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – епсоміт,  
MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O – кізерит,  
Mg<sub>6</sub>[B<sub>14</sub>O<sub>26</sub>]Cl<sub>2</sub> – борацит.

Оксидні мінерали:

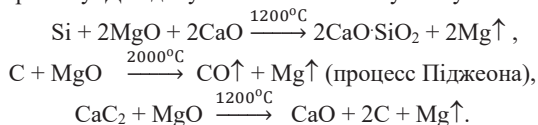
(MgAl<sub>2</sub>)O<sub>4</sub>, або MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – шпінель (благородна),  
(MgCr<sub>2</sub>)O<sub>4</sub> – магнезіохроміт,  
(MgFe<sub>2</sub>)O<sub>4</sub> – магнезіоферит.

Внаслідок механічного руйнування, дії силікобактерій, гідролізу та дії CO<sub>2</sub> 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<sup>2+</sup> (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: <sup>24</sup>Mg (78,6 %), <sup>25</sup>Mg (10,11 %), <sup>26</sup>Mg (11,29 %). Добуто також штучні ізотопи.

Добування магнію. Магній в основному добувають електролізом розплаву MgCl<sub>2</sub> або зневодненого карналіту. Для добування магнію можуть служити також реакції:



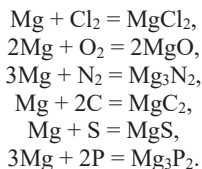
Магній виділяється у вигляді пари, яку швидко охолоджують. Відновником може служити також алюміній.

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 у гексагональній ґратці з щільною упаковкою. Магній дуже легкий. Він має дуже хороші механічні властивості: є ковким, міцним, м'якший та пластичніший 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.

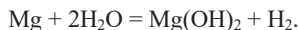
Хімічні властивості магнію. У магнію металеві властивості виражені сильніше, ніж у берилію. З іншого боку, магній у багатьох відношеннях відрізняється від лужноземельних металів Ca, Sr та Ba, які мають дуже схожі хімічні властивості.

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 окиснюється вуглецем, сіркою та фосфором:

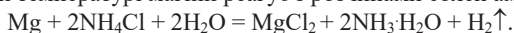


З воднем магній реагує лише при високому тиску у присутності каталізатора –  $\text{I}_2$ , утворюється  $\text{MgH}_2$ .

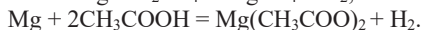
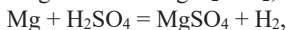
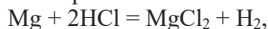
Магній реагує з гарячою водою, а амальгама магнію реагує з водою навіть при кімнатній температурі:



Також при кімнатній температурі магній реагує з розчинами солей амонію:

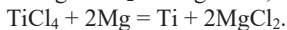
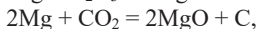
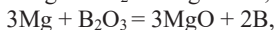
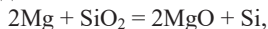


Він легко розчиняється у розбавлених розчинах кислот:



Магній стійкий до дії фосфатної та концентрованої фторидної кислот, на нього не діють луги.

Магній – дуже активний відновник:

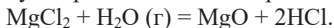


Магній, що горить, не можна гасити водою або піском, його гасять дрібною залізною стружкою.

Магній оксид  $\text{MgO}$  утворюється при нагріванні карбонату або гідроксиду та навіть із сульфату при сильному нагріванні:



або за реакцією магній хлориду з гарячою водяною парою:

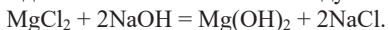


$\text{MgO}$  являє собою білий пухкий порошок з малою позірною густиною (палена магнезія), дуже тугоплавкий ( $t_{\text{пл}} = 2800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Дрібнокристалічний  $\text{MgO}$  хімічно активний, є основною сполукою: взаємодіє з водою, поглинає  $\text{CO}_2$ , легко розчиняється у кислотах (навіть у  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Після сильного прожарювання  $\text{MgO}$  стає дуже твердим та втрачає хімічну активність.

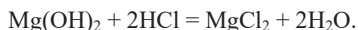
З оксидами  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$  магній оксид утворює подвійні оксиди із структурою шпінелі:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Магній гідроксид. Завдяки низькій розчинності  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  можна виділити з розчинів солей  $\text{Mg}^{2+}$  у вигляді білого пластинчастого осаду:

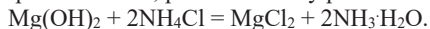


На відміну від берилій гідроксиду магній гідроксид має лише основні властивості, будучи основою середньої сили, слабшою, ніж гідроксиди  $\text{Ca} - \text{Ra}$ .

Дія сильних мінеральних кислот призводить до миттєвого розчинення гідроксиду:



У лугах  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  не розчиняється, розчиняється у розчинах солей амонію:

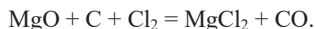


Перебіг даного процесу зліва направо зумовлений тим, що  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  сильніша основа, ніж  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Магній бурхливо реагує з водою при додаванні  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з витісненням  $\text{H}_2$ , оскільки  $\text{NH}_4\text{Cl}$  видаляє з поверхні магнію захисну плівку з  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

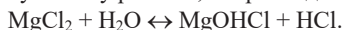
При температурі темно-червоного гартування магній гідроксид дегідратується, перетворюючись на магній оксид.

Добування безводних галогенідів магнію. Чисті безводні галогеніди  $\text{MgF}_2$  не можна добути нагріванням на повітрі кристалогідратів солей, оскільки при цьому відбувається гідроліз солі та утворюється продукт, що містить домішку оксиду-галогеніду, наприклад  $\text{Mg}_2\text{OCl}_2$ . Зазвичай безводні  $\text{MgF}_2$  добувають, нагріваючи відповідні кристалогідрати у струмі галогеноводню.

Безводні  $\text{MgCl}_2$  добувають також з  $\text{MgCO}_3$  шляхом його прожарювання та подальшого спікання утвореного  $\text{MgO}$  з вугіллям у струмі хлору (відновне хлорування):



Гідроліз розчинних солей магнію. Оскільки магній гідроксид не є сильною основою, солі магнію гідролізуються у розчині, наприклад:



В результаті гідролізу в розчині окрім іонів  $\text{MgOH}^+$  утворюються йони  $[\text{Mg}_2\text{OH}]^{3+}$ ,  $[\text{Mg}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  тощо і реакція водного розчину солі магнію стає слабкокислою. Помітнішим гідроліз стає при нагріванні розчинів. Магній сульфати  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  легко розчинні у воді, але гідролізуються менше, ніж хлорид і нітрат.

Схильність солей магнію до гідролізу використовується у техніці, зокрема, у виробництві магнезійного цементу.

Магнезійний цемент (цемент Сореля) – суміш 30 %-ного водного розчину  $\text{MgCl}_2$  із заздалегідь прожареним при  $800^\circ\text{C}$   $\text{MgO}$ . Добута глиноподібна маса через кілька 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  $\text{HOMgO}(\text{-Mg-O-})_n\text{MgCl}$ .

Магній фосфат. Більшість солей  $\text{Mg}(\text{II})$  розчинні у воді. Погано розчинні солі слабких кислот:  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , силікат, арсенат.

Особливо погано розчинний фосфат магнію-алюмінію; на цьому оснований метод виявлення та якісного визначення  $Mg^{2+}$ :



Кристали  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  білого кольору випадають у присутності амоній хлориду, який перешкоджає випаданню  $Mg(OH)_2$ . Кількісне визначення здійснюють шляхом прожарювання добутого осаду, внаслідок чого він перетворюється на магній пірофосфат  $Mg_2P_2O_7$ , який зважують.

Магній сульфат  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  («епсомська сіль», або «англійська сіль») використовують як проносний засіб, в ін'єкціях – для зняття спазмів судин. У текстильній та паперовій промисловості він служить протравною при фарбуванні матеріалів.

### 10.3. Лужноземельні метали

Елементи підгрупи Кальцію (Ca, Sr, Ba) отримали назву лужноземельних металів (ЛЗМ). Походження цієї назви пов'язане з тим, що їхні 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, містяться у ґрунті, природних водах і живих організмах. Так само як і лужні метали, лужноземельні метали трапляються у 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:

$CaCO_3$  - кальцит, вапняк, крейда, мармур, арагоніт, вапняний шпат,

$CaSO_4$  - ангідрит,

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$  - гіпс,

$CaF_2$  - флюорит,

$Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$  - апатит,

$Ca_3(PO_4)_2$  - фосфорит,

$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  - анортит, кальцієвий польовий шпат,

$CaO \cdot SiO_2$  - воластоніт.

Найвідоміші мінерали Стронцію та Барію є сульфатами:

$SrSO_4$  - целестин,

$BaSO_4$  – барит, важкий шпат.

Трохи рідше трапляються карбонати:

$SrCO_3$  - стронціаніт,

$BaCO_3$  - вітерит.

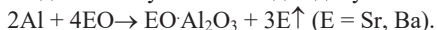
Як продукти вивітрювання мінералів сполуки Кальцію містяться у більшості природних вод і в основному зумовлюють їхню твердість. У воді морів та океанів Кальцій трапляється у вигляді іона  $Ca^{2+}$  разом з аніонами  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  та ін. В 1 л морської води міститься 0,4 г іонів  $Ca^{2+}$ . Морські тварини використовують

сполуки Кальцію для побудови кістяків і панцирів, які після смерті організмів накопичуються на дні, внаслідок чого утворюються поклади  $\text{CaCO}_3$ . Щороку ріки вносять у моря та океани  $5 \cdot 10^8$  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 у суміші з  $\text{KCl}$  або  $\text{CaF}_2$ . Інший метод добування кальцію - алюмотермічний (у вакуумі):

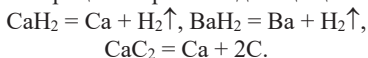


Алюмотермічний метод застосовують також для добування стронцію та барію:



Як відновники використовують також натрій, магній та ферокремній.

Використовуються також процеси термічної дисоціації:



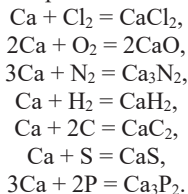
Фізичні властивості. Лужноземельні метали - метали сріблясто-білого кольору, на повітрі швидко покриваються плівкою з оксидів та нітридів. Належать до числа легких металів, проте їхні густини значно вищі, ніж у лужних металів, оскільки лужноземельні метали містять більше валентних електронів, завдяки яким здійснюються міцніші металеві 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. Так само 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, так само як і лужні метали, мають велику схильність віддавати електрони і перетворюватися на позитивні йони з конфігурацією інертного газу. В усіх 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 та барій енергійно взаємодіють з активними неметалами (галогенами, киснем) вже за звичайних умов. З менш активними ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , C, Si та ін.) реагують при більш менш сильному нагріванні:

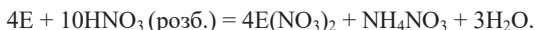


Реакції супроводжуються виділенням великої кількості теплоти. На повітрі ЛЗМ при кімнатній температурі подібно до лужних металів швидко вкриваються плівкою оксиду та карбонату, а займаються при температурі близько 500 °С.

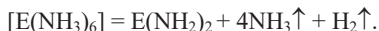
У ряді напруг кальцій та його аналоги розташовані далеко попереду водню у такій послідовності: Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, Be. Тому вони легко витісняють водень не лише з розбавлених кислот, але і з води:



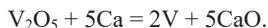
З хлоридною та розбавленою сульфатною кислотами лужноземельні метали реагують з виділенням водню. Реакція з нітратною кислотою йде складніше, залежно від її концентрації утворюються різні продукти відновлення. Розбавлену нітратну кислоту лужноземельні метали відновлюють головним чином до аміаку або амоній нітрату:



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 у рідкому аміаку з утворенням синіх розчинів, що містять сольватовані електрони. З цих розчинів можна виділити нестійкі комплексні аміакати золотистого кольору складу  $[E(NH_3)_6]$  ( $E = Ca, Sr, Ba$ ), які поволі розкладаються до відповідних амідів:

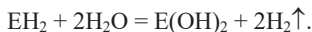


Лужноземельні метали можуть відновлювати багато металів з їхніх оксидів та солей, наприклад:



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 йонний характер, причому аніоном є негативно заряджений Гідроген (H).

Гідриди лужноземельних металів - гарні відновники, енергійно взаємодіють з водою за схемою:



На повітрі вони окиснюються, наприклад:



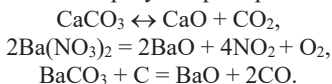
При нагріванні до ~900° гідридів лужноземельних металів з їхніми галогенідами в атмосфері водню утворюються стійкі тверді солеподібні речовини з точками плавлення 660-860 °С загальної формули  $EGH$ .

Термічна стабільність гідридів зменшується від  $CaH_2$  до  $BaH_2$ , при 600 °С всі вони помітно розкладаються.

#### Оксиди лужноземельних металів

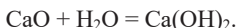
| Властивість                    | BeO  | MgO   | CaO  | SrO   | BaO   |
|--------------------------------|------|-------|------|-------|-------|
| $t_{пл}, ^\circ C$             | 2470 | 2850  | 2614 | 2420  | 1920  |
| $-\Delta H_f, \text{кДж/моль}$ | 573  | 609,4 | 605  | 590,2 | 557,6 |
| Густина, $г/см^3$              | 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 розкладанням їхніх карбонатів або гідроксидів. Барій оксид зручно також добувати нагріванням нітрату та прожарюванням  $\text{BaCO}_3$  з вугіллям:

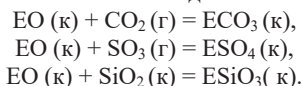


Всі оксиди тугоплавкі, це безбарвні гігроскопічні речовини.

Хімічна активність збільшується при переході від  $\text{BeO}$  до  $\text{BaO}$ . Оксиди  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  та  $\text{Ba}$  взаємодіють з водою з виділенням великої кількості теплоти, наприклад:



Оксиди  $\text{EO}$  взаємодіють з кислотними оксидами:



Із збільшенням порядкового номеру  $\text{E}$  ці реакції йдуть енергійніше.

$\text{EO}$  бурхливо реагують і з кислотами.

При нагріванні  $\text{BaO}$  у присутності кисню утворюється пероксид барію:



#### Гідроксиди лужноземельних металів

| Гідроксид                   |                             | $\text{Be}(\text{OH})_2$ | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | $\text{Sr}(\text{OH})_2$ | $\text{Ba}(\text{OH})_2$ |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Розчинність                 | $\text{E}(\text{OH})_2$ при | $8 \cdot 10^{-6}$        | $5 \cdot 10^{-4}$        | $2 \cdot 10^{-2}$        | $7 \cdot 10^{-2}$        | $2 \cdot 10^{-1}$        |
| 20 °C, моль/л               |                             |                          |                          |                          |                          |                          |
| Друга константа дисоціації  |                             | $3 \cdot 10^{-8}$        | $2,5 \cdot 10^{-3}$      | $4 \cdot 10^{-3}$        | $1,5 \cdot 10^{-1}$      | $2,3 \cdot 10^{-1}$      |
| $\text{K}_{\text{b}2}$      |                             |                          |                          |                          |                          |                          |
| Температура розкладання, °C | -                           |                          | 150                      | 550                      | 750                      | 1000                     |

У ряді  $\text{Be}(\text{OH})_2$  -  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  -  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  -  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  -  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  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 йонів лужноземельних металів більші, а розміри менші, внаслідок чого електростатичне тяжіння між йонами лужноземельних металів та йонами  $\text{OH}^-$  сильніше.

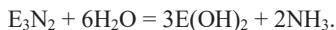
Гідроксиди  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$  та  $\text{Ba}$  - луги. Гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_2$  утворюються з оксидів з меншим виділенням енергії, ніж гідроксиди лужних металів  $\text{EON}$ . Внаслідок цього  $\text{E}(\text{OH})_2$  термічно менш стабільні, втрачають воду при нагріванні, перетворюючись на оксиди:



У лужних металів подібна реакція спостерігається лише для літій гідроксиду.

Розчин  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  – баритова вода – лабораторний реактив для відкриття  $\text{CO}_2$ .  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – вапняне молоко, гашене вапно – застосовується як дешева розчинна основа.

Нітриди лужноземельних металів легко і з великим виділенням теплоти розкладаються водою:



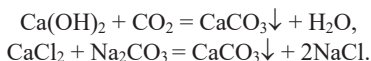
Лужноземельні метали можуть утворювати з азотом звичайні нітриди  $E_3N_2$ , а також пернітриди  $M_3N_4$ , наприклад  $Ca_3N_4$ ,  $Sr_3N_4$ .

Розчинні та нерозчинні солі. Із солей лужноземельних металів добре розчинні у воді нітрати  $E(NO_3)_2$ , перхлорати  $E(ClO_4)_2$ , ацетати  $E(CH_3COO)_2$ , хлориди  $ECl_2$ , броміди  $EBr_2$ , йодиди  $EI_2$ , сульфідів  $ES$ , ціанідів  $E(CN)_2$ , роданідів (тіоціанатів)  $E(CNS)_2$ . Більш менш розчинні більшість кислих солей:  $E(HS)_2$ ,  $E(HSO_4)_2$ ,  $E(HCO_3)_2$ . Більшість же середніх солей лужноземельних металів мало розчинні у воді. До них відносяться сульфати  $ESO_4$ , карбонати  $ECO_3$ , оксалати  $EC_2O_4$ , силікати  $ESiO_3$ , фосфати  $E_3(PO_4)_2$ , арсенати  $E_3(AsO_4)_2$ , фториди  $EF_2$ .

Нітрати лужноземельних металів. Нітрати кальцію та стронцію виділяються у вигляді кристалогідратів, а барій нітрат – без води. Нітрати кальцію та стронцію легко розчинні у воді, тоді як розчинність  $Ba(NO_3)_2$  та  $Ra(NO_3)_2$  значно менша. Термічна стабільність нітратів зростає при переході від  $Be(NO_3)_2$  до  $Ba(NO_3)_2$ . Нітрати стронцію та барію служать у піротехніці для виготовлення складів, що згоряють червоним (стронцій) або зеленим (барій) полум'ям.

Сульфати лужноземельних металів. Сульфати  $ESO_4$  ( $E = Ca, Sr, Ba, Ra$ ) – одні з найменш розчинних сполук даних металів, причому розчинність знижується із збільшенням розміру катіона. Сульфати стронцію та барію кристалізуються без води, а  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  трапляється у природі (гіпс). Зниження розчинності пов'язане і із зменшенням енергії гідратації двохзарядних катіонів у ряді  $Be - Ba$ , і, мабуть, із зростанням структурної відповідності у тому ж ряді розмірів катіонів  $E^{2+}$  і аніона  $SO_4^{2-}$ .

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:

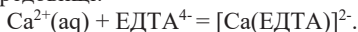


Термічна стійкість карбонатів при переході від  $BeCO_3$  до  $BaCO_3$  зростає.

Комплексоутворююча здатність іонів лужноземельних металів вища, ніж у лужних металів. При переході від лужних металів до лужноземельних металів зменшуються йонні 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  $E^{2+}$  не мають порожніх комірок, необхідних для надання ліганду, щоб утворити донорно-акцепторний зв'язок і, крім того, не мають електронних пар, придатних для утворення  $\pi$ -дативного зв'язку. Тому комплексні сполуки елементів ІІА групи повинні бути побудовані за рахунок йон-йонної або йон-дипольної

взаємодій. Отже, найсильнішим комплексоутворювачем у ряді Be – Mg – Ca – Sr – Ba буде йон  $\text{Be}^{2+}$  завдяки його маленькому розміру та великій густині заряду. А найбільш нестійкі комплекси утворює Барій. Таким чином, у ряді Be – Mg – Ca – Sr – Ba стійкість координаційних сполук падає. Кальцій та Стронцій дають аквакомплекс  $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{G}_2$ , де  $\text{G} = \text{Cl}$  та  $\text{Br}$ . 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  $\text{NH}_3$  з утворенням аміакатів складу  $\text{MG}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ , стійкість яких падає у ряді Ca – Sr – Ba. У водних розчинах елементи ІІА групи можуть реагувати з оксигеновими хелатоутворюючими речовинами. Серед них найбільш важливими є комплексо-ні поліаміно-полікарбонові кислоти, які мають високу дентатність та містять як Оксиген-, так і Нітроген-донорні атоми. Найміцніші комплекси виникають, коли координуються і Нітроген, і Оксиген з утворенням 5-членних хелатних циклів.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  утворюють з комплексонами хелатні комплекси високої стійкості. Найширше застосовуються комплекси з етилендіамінтетраацетатом (ЕДТА), що утворюються у лужному середовищі:



Величини  $K_{\text{ст}}$  комплексів з ЕДТА:

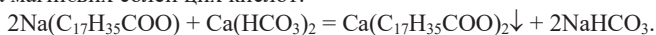
| Комплексо-<br>нат                   | $\text{MgA}^{2-}$ | $\text{CaA}^{2-}$ | $\text{SrA}^{2-}$ | $\text{BaA}^{2-}$ |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\lg K_{\text{ст}} \text{ MA}^{2-}$ | 8,69              | 10,70             | 8,63              | 7,76              |

У цьому ряді максимальна стабільність спостерігається для комплексів  $\text{Ca}^{2+}$ . Це пояснюється тим, що для хелатних комплексів дуже важливий принцип структурної, геометричної відповідності: центральний йон 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  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  у вигляді солей Кальцію та Магнію, називають твердою. При невеликому вмісті солей Кальцію або Магнію (менше 80 мг  $\text{Ca}^{2+}$  або 50 мг  $\text{Mg}^{2+}$  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  $T$  вимірюється у мілімолях кількості речовини еквівалентів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$ , що містяться в 1 л води. 1 ммоль твердості відповідає 20,04 мг  $\text{Ca}^{2+}/\text{л}$  або 12,16 мг  $\text{Mg}^{2+}/\text{л}$ . Якщо у воді містяться солі Кальцію та Магнію, то твердість виражається сумою ммоль кількості речовини еквівалентів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  в 1 л води:

$$T = \frac{\text{мгCa}^{2+}/\text{л}}{20,04} + \frac{\text{мгMg}^{2+}/\text{л}}{12,16}.$$

Розрізняють твердість карбонатну (тимчасову, усуну) та некарбонатну (постійну, неусуну).

Твердість води, зумовлена гідрокарбонатами кальцію та магнію, називається тимчасовою, оскільки вона усувається простим кип'ятінням води: гідрокарбонати перетворюються на середні карбонати:



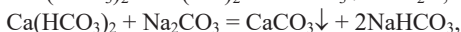
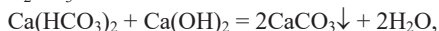
що випадають в осад або кристалізуються на стінках посудини.

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.

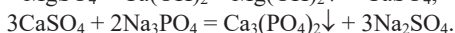
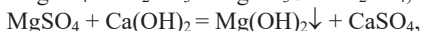
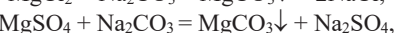
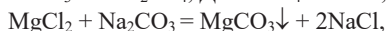
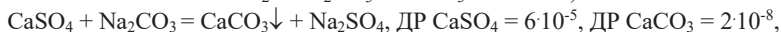
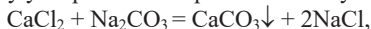
Загальна твердість знаходиться як сума:

$$T_{\text{загальна}} = T_{\text{карбонатна}} + T_{\text{некарбонатна}}.$$

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'ятінням води, а також підвищенням рН води при додаванні  $Ca(OH)_2$  або  $Na_2CO_3$ :



Постійну твердість усувають введенням деяких реагентів:  $Na_2CO_3$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Na_2B_4O_7$ , при цьому утворюються нерозчинні сполуки Кальцію та Магнію:



Радикальніший спосіб зм'якшення твердої води полягає у додаванні до неї комплексонів. При цьому двозарядні 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 йонообмінних колон. Іоніти – тверді матеріали, здатні до йонного обміну. Іоніти є твердими поліелектролітами, у яких йони одного знаку заряду закріплені на твердій матриці, а йони протилежного знаку заряду здатні переходити до розчину та замінюватися на інші йони того ж знаку заряду. За характером обмінюваних йонів 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 йонного 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:



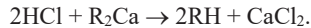


де R може бути складним алюмосилікатним йоном, наприклад  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{nH}_2\text{O}]^{2-}$ .



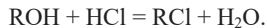
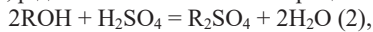
де R – складний органічний радикал.

Після заміщення великої частини йонів  $\text{Na}^+$  або  $\text{H}^+$  катіоніт регенерують витримкою його протягом деякого часу у контакті з насиченим розчином NaCl або HCl ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

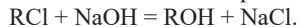


Катіонування застосовується для очищення не лише природних, але й стічних вод.

У аніонообмінних смолах активними є основні групи  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ . Обмінними аніонами служать іони  $\text{OH}^-$ , рідше  $\text{Cl}^-$  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 кальцій оксиду – негашеного вапна. Негашене вапно є білим дуже вогнестійким порошком. При додаванні води негашене вапно піддається гасінню з виділенням великої кількості теплоти, внаслідок чого утворюється кальцій гідроксид - 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 кальцій гідроксиду, які цементують пісок; а потім в результаті поглинання гашеним вапном карбон діоксиду з повітря і утворення кальцій карбонату. Зважаючи на виділення води при твердненні вапняного розчину в побудованих з його допомогою будівлях довгий час зберігається вогкість.

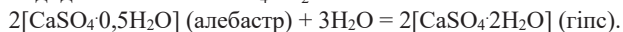
Гашене вапно застосовується для добування соди, NaOH, хлорного вапна  $\text{CaOCl}_2$  та інших сполук Кальцію, вапняних добрив та захисних засобів для рослин (вапняно-сірчаний відвар), для пом'якшення води, дублення шкір, нейтралізації стічних вод, добування органічних кислот з рослинних соків і виділення цукру з меляси.

Мармур є чудовим матеріалом для скульптурних робіт, виготовлення електричних розподільних щитів і панелей.

Крейда використовується як мінеральна фарба, як основа складів для полірування, в паперовій та гумовій промисловості як наповнювач, для виробництва зубного порошку та пасти, для виготовлення шкільної крейди.

#### Гіпс

Алебастр, або палений гіпс – гідрат складу  $2\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , або  $\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ . Його добувають випаленням гіпсу  $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$  при 150-180 °С. При змішуванні з водою дрібні кристали алебастру розчиняються, приєднують воду, а потім кристалізуються у вигляді довгих голок  $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ :



## 11. Елементи VIB групи Періодичної системи

Елементи VIB групи Періодичної системи - Хром, Молібден і Вольфрам - утворюють підгрупу Хрому. Деякі константи і характеристики елементів VIB групи представлені у табл. 11.1.

Знаходження у 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 важчих 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 Оксигеном (оксиди, важкорозчинні солі оксигенових кислот), а молібден - із Сульфуром (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 -

$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (або  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ )- хроміт, або хромистий залізняк, що являє собою шпінель, у якій Cr(III) займає октаедричні порожнечі, а Fe(II) - тетраедричні. У хроміті Ферум може бути частково заміщений на Mg, а Хром заміщений на Al. Кристалічна структура (кубічна) хроміту аналогічна структурі магнетиту (магнітного залізняку)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Технічне значення має також

$\text{PbCrO}_4$  – 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:

$\text{MoS}_2$  - молібденіт, молібденовий блиск,

$\text{PbMoO}_4$  - вульфеніт (жовта свинцева руда),

$\text{CaMoO}_4$  - повеліт.

Вольфрам знаходять майже винятково у вигляді вольфраматів (солей вольфраматної (вольфрамової) кислоти  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) двовалентних металів. До них відносяться

$\text{CaWO}_4$  - шееліт (тунгстейн),

$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  - вольфраміт - твердий розчин і (або) суміш ізоморфних  $\text{FeWO}_4$  і  $\text{MnWO}_4$ ,

$\text{PbWO}_4$  - штольцит.

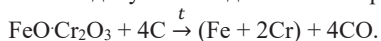
Рідше трапляються

$\text{WO}_3$  - тунгстит,

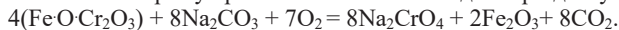
$\text{WS}_2$  - вольфрамовий блиск (у суміші з молібденовим).

### Способи добування

Хром використовують в основному для легування сталей, тому зазвичай виплавляють сплав ферохром. Його добувають відновленням хроміту:



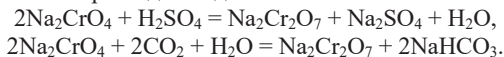
Для добування чистого хрому хроміт сплавляють із содою при доступі повітря:



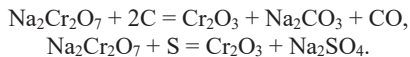
Таблиця 11.1. Деякі константи і характеристики елементів VІВ групи

|                                                               | Cr                                 | Mo                          | W                              |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Порядковий номер                                              | 24                                 | 42                          | 74                             |
| Атомна маса                                                   | 51,996                             | 95,941                      | 183,853                        |
| Будова зовнішніх електронних шарів                            | $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$             | $[\text{Kr}]4d^5 5s^1$      | $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2$ |
| Радіус атома, нм                                              | 0,130                              | 0,139                       | 0,141                          |
| Радіус йона, нм                                               |                                    |                             |                                |
| $E^{+3}$                                                      | 0,064                              | -                           | -                              |
| $E^{+4}$                                                      | -                                  | 0,068                       | 0,068                          |
| $E^{+6}$                                                      | 0,035                              | 0,065                       | 0,065                          |
| Потенціал іонізації, еВ                                       |                                    |                             |                                |
| I                                                             | 6,76                               | 7,10                        | 7,98                           |
| II                                                            | 16,49                              | 16,15                       | 14,1                           |
| III                                                           | 30,95                              | 27,13                       | 24,08                          |
| IV                                                            | 49,6                               | 46,4                        | 35,5                           |
| V                                                             | 73,0                               | 61,2                        | 47,7                           |
| VI                                                            | 90,6                               | 68,0                        | 61,0                           |
| $\Sigma I_i$                                                  | 267,5                              | 225,9                       | 190,4                          |
| Спорідненість до електрону, еВ                                | 0,98                               | 1,18                        | 1,23                           |
| Відносна електронегативність (за Полінгом)                    | 1,6                                | 1,8                         | 1,7                            |
| Масові числа природних ізотопів                               | 50, 52, 53, 54                     | 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100 | 180, 182, 183, 184, 186        |
| Вміст у земній корі                                           |                                    |                             |                                |
| мол. частки, %                                                | $8,3 \cdot 10^{-3}$                | $6 \cdot 10^{-5}$           | $1 \cdot 10^{-5}$              |
| мас. частки, %                                                | $2 \cdot 10^{-2}$                  | $3 \cdot 10^{-4}$           | $1 \cdot 10^{-4}$              |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                                    | 7,19                               | 10,22                       | 19,35                          |
| $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$                               | 1890                               | 2620                        | 3420                           |
| $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$                              | 2680                               | $\approx 4600$              | $\approx 5700$                 |
| Твердість за Брінеллем                                        | 90                                 | 120                         | 70                             |
| Електропровідність (Hg=1)                                     | 5                                  | 20                          | 18                             |
| Ступінь окиснення                                             | +2, <u>+3</u> , <u>+6</u> , +4, +5 | +2, +3, +4, +5, <u>+6</u>   | +2, +3, +4, +5, <u>+6</u>      |
| Стандартний електродний потенціал $\phi^\circ$ , В $E^{3+}/E$ | -0,744                             | -0,2                        | -0,15                          |

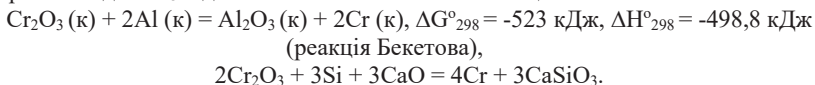
Натрій хромат, що утворився, розчиняють у воді, добутий розчин обробляють сульфатною кислотою або карбон діоксидом:



При концентруванні розчину виділяється натрій дихромат, його відновлюють вугіллям або сіркою:

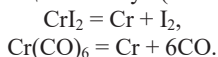


Хром оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  відновлюють алюмінієм або силіцієм:

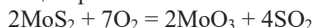


Використати вуглець при добуванні чистого металу не можна, тому що утворюються карбіди хрому.

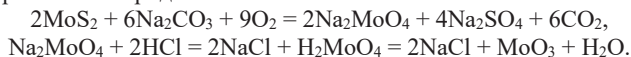
Металевий хром виходить також при електролізі водного розчину, що містить  $\text{CrO}_3$  ( $\approx 25\%$ ) і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\approx 0,2\%$ ); застосовують також електроліз розчину хром сульфату або розплавлених солей (фториди хрому у суміші із фторидами лужних металів). При електролізі добувають особливо чистий хром. Хром особливої чистоти добувають також термічним розкладанням німічних сполук (галогенідів, карбонілів):



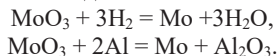
Для виробництва молібдену молібденові руди піддають флотації, утворені концентрати переробляють пірометалургійним або гідрометалургійним методами. У пірометалургійному процесі концентрат обпалюють



або сплавляють із натрій карбонатом у присутності повітря з подальшою обробкою плаву концентрованою хлоридною кислотою:



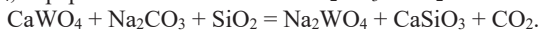
У гідрометалургійному методі молібден зазвичай вилучають у вигляді амоній парамолібдату  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , термічним розкладанням якого добувають  $\text{MoO}_3$ .  $\text{MoO}_3$  у промисловості відновлюють воднем або алюмінієм:



Відновлювати молібден вугіллям не можна, тому що при цьому утворюються карбіди, а не метал.

У значних кількостях виробляють сплав феромолібден, що утворюється при відновленні  $\text{MoO}_3$  за допомогою ферокремнію.

При виробництві вольфраму руди збагачують флотацією, а також гравітаційним, електростатичним і магнітним методами. Концентрати, що містять кальцій вольфрамат  $\text{CaWO}_4$ , переробляють спіканням з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і  $\text{SiO}_2$ :



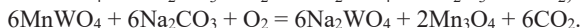
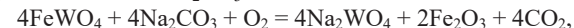
$\text{Na}_2\text{WO}_4$  за допомогою  $\text{HCl}$  переводять у вольфраматну кислоту  $\text{H}_2\text{WO}_4$ :



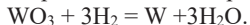
Прожарюванням  $\text{H}_2\text{WO}_4$  добувають оксид  $\text{WO}_3$ :



Концентрати руд, що містять  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , обробляють розчином лугу або спікають у присутності кисню з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Далі добувають  $\text{H}_2\text{WO}_4$  і потім  $\text{WO}_3$ . Вольфрам добувають відновленням  $\text{WO}_3$  воднем (або вуглецем, для чого використовують чисті сорти сажі):



Використовують також газофазний метод добування молібдену та вольфраму за рахунок реакції взаємодії  $\text{EF}_6$  з воднем при високій температурі (1200 °C).

Більші кількості вольфраміту використовують для виробництва феровольфраму. Особливо чисті молібден і вольфрам добувають термолізом карбонілів.

При відновленні  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$  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. Збільшення ковалентного внеску у хімічний зв'язок спричинює підвищення температури плавлення у ряді Cr - Mo - W, а також зростання теплоти атомізації (сублімації) у тому самому ряді:  $\Delta H^\circ_{\text{сублім}}$ , 298, кДж/моль Cr - 368, Mo - 669, W - 878.

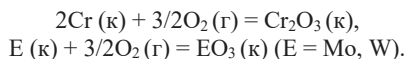
Елементи підгрупи Хрому парамагнітні.

Хімічні властивості хрому, молібдену та вольфраму. У хімічному відношенні хром, молібден та вольфрам досить інертні, причому, так само 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 йонів  $\text{E}^{+6}$ , тому за своєю хімічною поведінкою вони набагато сильніше відрізняються від хрому, ніж між собою.

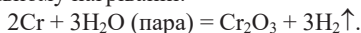
Вищий ступінь окиснення, так само як і у елементів головної підгрупи, дорівнює +6. Тенденція до утворення стійких сполук у вищому ступені окиснення у ряді Cr - Mo - W збільшується, а у нижчому - падає. Для Хрому найстійкіші похідні Cr(III), а для Молібдену та Вольфраму - у ступені окиснення +6. Можливі 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 Ві), 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  $\text{CrF}_3$ , а молібден та вольфрам – на вищі фториди  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ , при хлоруванні утворюються  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$  відповідно. Сіркою хром окиснюється до суміші сульфідів, в якій при надлишку сірки переважає  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , а молібден та вольфрам – до дисульфідів  $\text{MS}_2$ . З азотом, вуглецем всі метали підгрупи хрому утворюють високотверді та жароміцні нітриди ( $\text{M}_2\text{N}$ ,  $\text{M}_5\text{N}_2$ ,  $\text{MN}$  і так далі) та карбіди ( $\text{M}_2\text{C}$ ,  $\text{MC}$  і так далі).

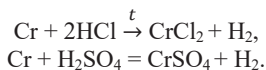
Гідриди хрому, молібдену та вольфраму нестійкі і утворюються лише при високому (>100 кПа) тиску водню. Для Хрому відомий лише гідрид  $\text{CrH}$ , що узгоджується із загальною закономірністю зменшення стійкості гідридів d-металів при русі в періодах зліва направо і в групах зверху вниз. З водою елементи підгрупи хрому взаємодіють при сильному нагріванні:



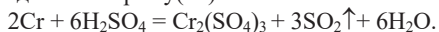
Взаємодії з водою перешкоджає тонка, але дуже міцна поверхнева оксидна плівка.

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 ( $\text{MoO}_3$  та  $\text{WO}_3$ ) внаслідок підвищення стабільності вищого ступеня окиснення у ряді  $\text{Cr} - \text{Mo} - \text{W}$ . Якщо оксидну плівку зруйнувати хімічно, термічно або іншим способом, то метали досить легко реагують із сильними кислотами та їхніми сумішами.

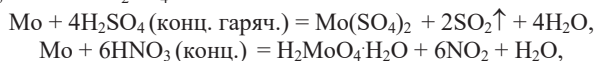
Хром розчиняється у розбавлених кислотах  $\text{HCl}$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при цьому утворюються солі хрому(II):

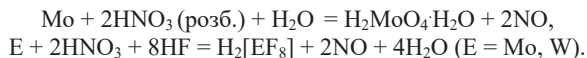


Концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  та царська горілка на холоді пасивують хром, а гарячі - окиснюють його до солей хрому(III):



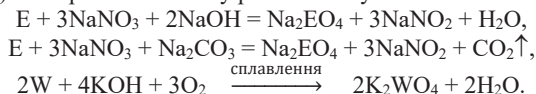
На молібден не діють розбавлені  $\text{HCl}$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , він реагує з гарячою концентрованою сульфатною кислотою, нітратною кислотою, царською горілкою та сумішами  $\text{HNO}_3$  з  $\text{HF}$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .





Вольфрам стійкіший до кислот, ніж молибден. Він дуже стійкий по відношенню до усіх звичайних кислот та їхніх сумішей, окрім HF + HNO<sub>3</sub> та царської горілки.

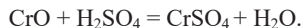
Розчини лугів на всі три метали практично не діють. У присутності окисників (NaNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>) вони розчиняються у розплавах лугів.



#### Сполуки хрому(II)

Хром(II) оксид можна добути обережним зневодненням Cr(OH)<sub>2</sub> у відновній атмосфері. Утворюється також при окисненні амальгами хрому повітрям на холодну.

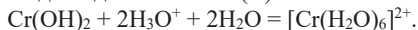
CrO чорного кольору, пірофорний, має основний характер. Розчиняючись у кислотах, дає солі Cr<sup>2+</sup>:



CrO, так само як і інші сполуки хрому(II), має велику відновну активність. При невеликому нагріванні диспропорціонує:

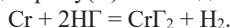


Хром(II) гідроксид малорозчинний, утворюється при обробці розчинів солей Cr<sup>2+</sup> лугами. Cr(OH)<sub>2</sub> жовтого кольору, виявляє лише основні властивості, взаємодіє лише з кислотами з утворенням відповідних солей Cr(II):



Cr(OH)<sub>2</sub> - сильний відновник, легко окиснюється киснем повітря до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

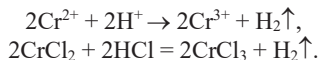
Солі хрому(II). Все галогеніди хрому(II) можна добути за реакцією:



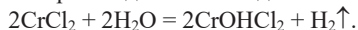
Можливі також інші методи, зокрема, відновлення CrΓ<sub>3</sub> (Γ = Cl, Br, I) воднем при нагріванні, взаємодія CrCl<sub>2</sub> з HF. Аналогічно можна добути і інші солі хрому(II).

Аквакомплекс [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> синього кольору; таке ж саме забарвлення мають кристалогідрати, наприклад Cr(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CrSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, CrBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

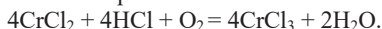
Іон Cr<sup>2+</sup> є настільки сильним відновником, що здатний витіснити водень за схемою:



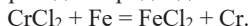
Відновлює воду, поступово розкладаючи її з виділенням водню:



Легко окиснюється киснем повітря:



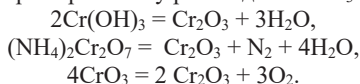
Разом з тим при нагріванні хром дихлорид відновлюється залізом:



Cr<sup>2+</sup> входить до складу комплексів [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, M<sub>2</sub>[CrΓ<sub>4</sub>] (Γ = Cl, Br), K<sub>4</sub>[Cr(SCN)<sub>6</sub>] тощо.

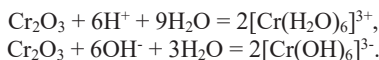
### Сполуки хрому(III)

Хром(III) оксид 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 розкладанні  $\text{CrO}_3$ :

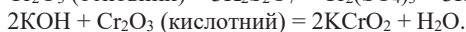
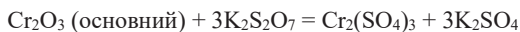
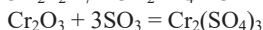


$\text{Cr}_2\text{O}_3$  - темно-зелений порошок, а у кристалічному стані - чорний з металевим блиском, дуже тугоплавкий та твердий.

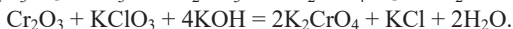
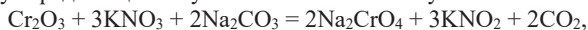
Сильно прожарений або компактний хром(III) оксид хімічно інертний, але за звичайних умов він, так само як і його гідратована форма, виявляє амфотерні властивості:



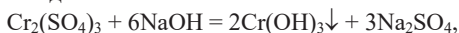
Амфотерна природа  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  виявляється також при його сплавленні з різними реагентами.



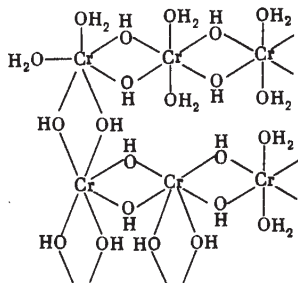
У лужному середовищі сполуки  $\text{Cr}^{+3}$  окиснюються у  $\text{Cr}^{+6}$ :



Хром(III) гідроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  утворюється при взаємодії солей  $\text{Cr}^{3+}$  з лугами або аміаком у розчині та при гідролітичному розкладанні цих солей за участю  $\text{M}_1^{+}\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , наприклад:



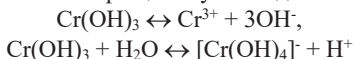
Хром(III) гідроксид має змінний склад  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і являє собою багатоядерний шаруватий полімер. Його структурними одиницями є октаедри  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$  та  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , зв'язані між собою оловими ОН-містками.



При нагріванні  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  переходить спочатку в метаксид  $\text{CrO}(\text{OH})$ , або  $\text{HCrO}_2$ , а потім в оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Хром(III) гідроксид осідає з розчинів у вигляді об'ємистого пластівчастого сіро-блакитно-зеленого осаду, важкорозчинний. Вільний  $\text{HCrO}_2$  являє собою синювато-сірі кристали, втрачає воду при  $430^\circ\text{C}$  із сильним саморозігріванням.

Подібно до гідроксидів алюмінію та цинку, хром(III) гідроксид має ясно виражені амфотерні властивості. У спрощеному вигляді можна записати:

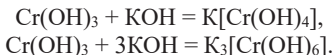


Як основні, так і особливо кислотні властивості  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  виражені досить слабо.

Свіжодобутий гель хром гідроксиду добре розчиняється у присутності кислот та лугів. При розчиненні  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  у кислотах утворюються похідні йону  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  фіолетового кольору:

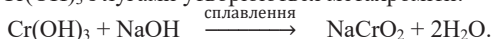


При розчиненні у розчинах лугів хром(III) гідроксид дає зелені гідроксохромати(III)  $\text{M}_n^+[\text{Cr}(\text{OH})_{n+3}]$  ( $n = 1, 2, 3$ ;  $n$  зростає із збільшенням концентрації лугу), наприклад:

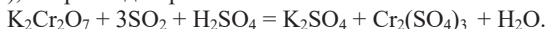


$\text{Cr}(\text{OH})_3$  розчиняється також у надлишку аміаку, причому Хром частково переходить у комплексний йон  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

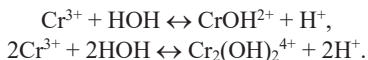
При сплавленні  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  з лугами утворюються метаксиди:



Солі хрому(III) зазвичай добувають виходячи не з металу, а шляхом відновлення похідних хрому(VI), наприклад за рівнянням

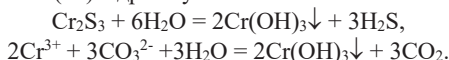


Солі хрому(III) забарвлені у кольори від зелених до синьо-фіолетових. Солі хрому(III) багато у чому схожі на солі Алюмінію. У розчині солі  $\text{Cr}(\text{III})$  більшою чи меншою мірою гідролізуються, залежно від концентрації та температури утворюються різні за складом та будовою продукти гідролізу, зокрема дводерні та поліядерні:

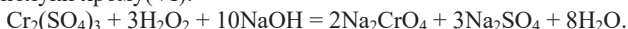


Далі може відбуватися полімеризація цих комплексів.

Солі слабких кислот  $\text{Cr}(\text{III})$  гідролізуються повністю:

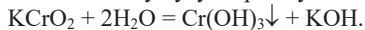


У лужному середовищі солі хрому(III) під дією окисників досить легко переходять у сполуки хрому(VI):

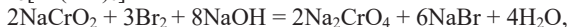


Хроміти - це солі типу  $M^I[Cr(OH)_4]$ ,  $M^I_3[Cr(OH)_6]$ , вони схожі на алюмінати, але менш стійкі. При прожарюванні гідратованих хромітів утворюються безводні хроміти, наприклад,  $KCrO_2$ . Аналогічні безводні хроміти виходять при сплавленні  $Cr_2O_3$  з оксидами інших металів.

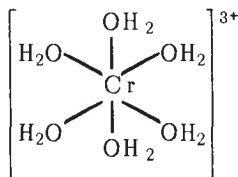
Оскільки кислотні властивості хром гідроксиду виражені досить слабо, то розчинні хроміти за відсутності надлишку лугу гідролізуються практично повністю:



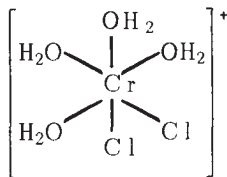
Під дією окисників у лужному середовищі хроміти переходять у хромати:



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.

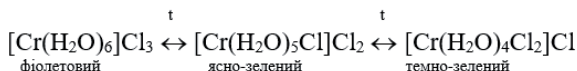


синьо-фіолетовий



темно-зелений

Так, у водному розчині при нагріванні  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  піддається таким перетворенням:



При кристалізації з розчинів можуть бути виділені ізомери:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  – гексааквахром(III) хлорид,

$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$  – хлоропентааквахром(III) хлориду гідрат,

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$  – дихлоротетрааквахром(III) хлориду дигідрат.

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 йонів 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 само і катіонного типу. У всіх комплексах  $Cr(III)$  має к.ч. 6. З катіонних відомі аквакомплекс  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ , амінокомплекс  $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ , змішанолігандні, наприклад  $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ . Відомо багато ацидокомплексів типу  $[CrX_6]^{3-}$ , де  $X$  – монодентатний ліганд типу  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $NCS^-$ , або частина полідентатного аніону, наприклад  $\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$ .

З подвійних солей хрому(III) найпоширенішою є подвійна сіль хрому та калію – хромокалійовий галун  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Він викристалізовується з розчинів, що

містять фіолетовий хром сульфат та калій сульфат, у вигляді великих октаєдрів темно-фіолетового кольору, ізоморфних з алюмокалієвим галуном.

Оксигенові сполуки Молібдену і Вольфраму у нижчих ступенях окиснення

Оксиди E(IV) та E(V). Для Молібдену відомі оксиди  $\text{MoO}_2$  і  $\text{Mo}_2\text{O}_5$ , для Вольфраму -  $\text{WO}_2$ . Відомий також оксид  $\text{CrO}_2$ , аналогічний оксидам Молібдену і Вольфраму.

Добування хром(IV) оксиду, або хром діоксиду  $\text{CrO}_2$  проводять обережним окисненням  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  під тиском кисню.

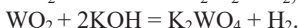
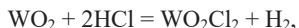
Молібдену(IV) оксид, або молібден діоксид,  $\text{MoO}_2$ , утворюється при окисненні молібдену водяною парою при  $800^\circ\text{C}$ , а також при відновленні  $\text{MoO}_3$  воднем або  $\text{NH}_3$  при  $t < 470^\circ\text{C}$ :



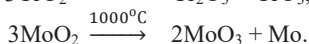
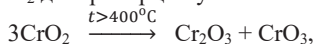
Вольфрам(IV) оксид, або вольфрам діоксид,  $\text{WO}_2$ , добувають відновленням  $\text{WO}_3$  металевим вольфрамом або воднем.

$\text{CrO}_2$  чорного кольору, він проявляє здатність зберігати одного разу надану йому намагніченість (феромагнітні властивості).  $\text{MoO}_2$  - порошок буро-фіолетового кольору, добре проводить електричний струм.  $\text{WO}_2$  - порошок бурого кольору.

Діоксиди хрому та його аналогів - хімічно інертні речовини, що пояснюється міцністю їхньої кристалічної ґратки. Вони нерозчинні у воді, важко розчиняються у кислотах та лугах. Проявляють скоріше слабко виражені кислотні, ніж основні функції. Це підтверджується можливістю добування високотемпературним синтезом сполук типу  $\text{K}_2\text{MoO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{MoO}_4$ .  $\text{WO}_2$  при взаємодії з кислотами та лугами виділяє водень:



При нагріванні  $\text{CrO}_2$  і  $\text{MoO}_2$  диспропорціонують:



$\text{WO}_2$  - одна з найбільш термостійких сполук Вольфраму ( $t_{\text{пл}} = 1500^\circ\text{C}$ ). Він плавиться і переганяється без розкладання. При нагріванні в кисні окиснюється в  $\text{WO}_3$ .

Відповідні  $\text{EO}_2$  гідроксиди невідомі.

$\text{Mo}_2\text{O}_5$  добувають нагріванням розрахованої кількості тонкоподрібненого металевого молібдену з  $\text{MoO}_3$  до  $750^\circ\text{C}$ . Це тверда речовина фіолетового кольору, розчинна при нагріванні у кислотах.

Молібденова та вольфрамова «сині». Т. з. молібденову синь та вольфрамову синь добувають м'яким відновленням або підкислених розчинів молібдату або вольфрамату, або водної суспензії  $\text{MoO}_3$  або  $\text{WO}_3$  такими реагентами, як  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HI}$ , 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



«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 вольфраматні лужних і лужноземельних металів із змінним вмістом катіона, наприклад  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ , де  $0 \leq x \leq 1$ . При  $x = 0$  це просто вольфрам оксид,  $\text{WO}_3$ , в якому ступінь окиснення Вольфраму дорівнює +6. При  $x = 1$  це  $\text{NaWO}_3$ , 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  $\text{WO}_3$ , що утворюють кубічну ґратку. У порожнинах кристалічної ґратки впроваджені йони катіоноутворювачів (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Tl, Pb), а решта електронів делокалізовані у межах всієї ґратки. Наявність делокалізованих електронів надає кристалу металеві властивості. Вольфрамові бронзи мають металевий блиск, високу тепло- та електропровідність, що має електронний характер. Чим ближче  $x$  до одиниці ( $\text{NaWO}_3$ ), тим металеві властивості виражені сильніше. У міру зменшення вмісту катіоноутворювача властивості стають все більш неметалевими, аж до прояву діелектричного характеру у  $\text{WO}_3$ . Колір вольфрамових бронз залежно від складу змінюється від золотисто-жовтого при  $x \sim 0,9$  до блакитно-фіолетового при  $x \sim 0,3$ .

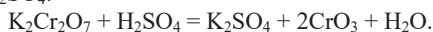
Вольфрамові бронзи виключно інертні. Вони нерозчинні у воді та у всіх кислотах, за винятком фторидної; вони відновлюють аміачний розчин  $\text{AgNO}_3$  до металевого срібла і окиснюються киснем у присутності основ з утворенням вольфрамату:



#### Оксигенові сполуки Cr, Mo, W зі ступенем окиснення (VI)

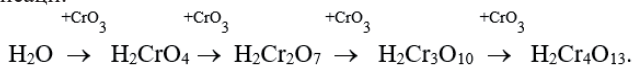
##### Сполуки хрому(VI)

Хром(VI) оксид, або хромовий ангідрид  $\text{CrO}_3$  добувають при взаємодії хроматів та дихроматів з конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Його можна добути також дією води на хлорангідрид  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  – хроміл хлорид (хлористий хроміл, діоксид-дихлорид хрому).

$\text{CrO}_3$  - кислотний оксид. При розчиненні у воді утворюються хроматні (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:



$\text{CrO}_3$  - дуже сильний окисник. З багатьма речовинами, що окиснюються, він реагує з вибухом. Енергійно окиснює органічні сполуки, наприклад:



З хлороводнем  $\text{CrO}_3$  утворює  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ :



Аналогічна реакція перебігає з HF. При взаємодії з галогенідами лужних металів  $\text{CrO}_3$  дає галогенохромати  $\text{M}^+\text{CrO}_3\text{Г}^-$ .

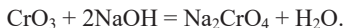
При нагріванні  $\text{CrO}_3$  досить легко розкладається:



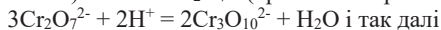
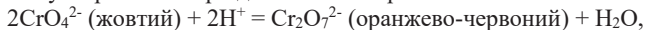
Хроматні (хромові) кислоти  $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ . З хроматних кислот найбільше значення мають хроматна (хромова)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  та дихроматна (дихромова)  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . У вільному стані не виділені, оскільки при виділенні з розчину вони розпадаються на оксид  $\text{CrO}_3$  та воду. У водному розчині це досить сильні кислоти.

Хромати та поліхромати. На відміну від хроматних кислот їхні солі цілком стійкі. Солі хроматних кислот - хромати та поліхромати. Більше значення мають дихромати.

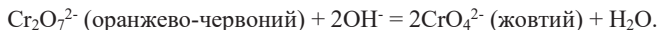
Хромати та дихромати добувають методом, який має широке застосування при добуванні солей з кислотних оксидів, – сплавленням з лужними гідроксидами або карбонатами. У лабораторії хромати часто добувають окисненням хромітів хлором, бромом, гіпохлоритами, гіпобромітами або гідроген пероксидом у лужному середовищі. Вони утворюються також при взаємодії  $\text{CrO}_3$  або розчинів хроматних кислот з лугами:



Поліхромати утворюються при дії кислот на хромати:



Якщо ж діяти на розчини поліхроматів лугом, процес йде у зворотному напрямку:

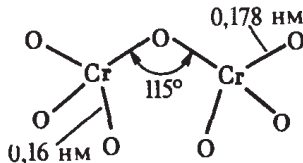


Взаємні переходи хромату та дихромату можна виразити рівнянням оборотної реакції:



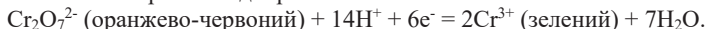
Цю рівновагу можна змістити зміною рН середовища, а також осадженням нерозчинних хроматів  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , ДР яких менший, ніж у відповідних дихроматів. Таким чином, хромати стійкі у нейтральному та лужному середовищах, а дихромати - у кислому середовищі. Кислі солі  $\text{M}^+\text{HCrO}_4$  невідомі, оскільки при відповідних реакціях утворюються дихромати.

Хромат-іон  $\text{CrO}_4^{2-}$  має тетраедричну структуру. Будова іона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  така:

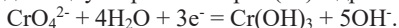


З розчинів можуть бути виділені трихромати  $\text{M}_2^+\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  та тетрахромати  $\text{M}_2^+\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ , які при дії води розкладаються на  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  та відповідний дихромат.

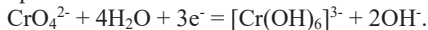
Хромати та дихромати, так само як і інші сполуки хрому(VI), - сильні окисники, в окисно-відновних процесах переходять у похідні Cr(III). Особливо сильні окисні властивості мають кислі розчини дихроматів:



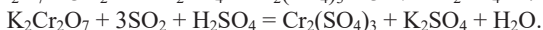
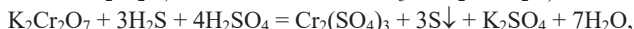
У нейтральному середовищі утворюється хром(III) гідроксид:



У лужному розчині хромат-іон є слабшим окисником:



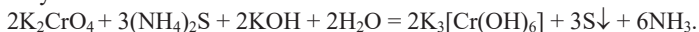
Дихромати та поліхромати у кислому середовищі вже на холоді окиснюють  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  та їхні солі, а при нагріванні  $\text{HBr}$  та навіть  $\text{HCl}$  (конц.):



У нейтральному середовищі:



У лужному:



Взаємодія  $\text{Cl}^-$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  може бути як окисно-відновним процесом (виділення  $\text{Cl}_2$ ), так і не супроводжуватися зміною ступеню окиснення Хрому.



При сильному нагріванні хромати та дихромати розкладаються на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та хроміти.

Оксиди молібдену та вольфраму(VI).  $\text{MoO}_3$  добувають за реакцією молібдену з надлишком кисню при нагріванні, окисненням  $\text{MoS}_2$  (окисники  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ), а також розкладенням  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  та амоній парамолібдату  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ :

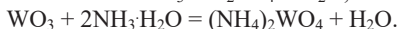
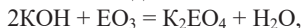


$\text{WO}_3$  утворюється при нагріванні вольфраму на повітрі, прожарюванні вольфраматної (вольфрамової) кислоти та амоній вольфрамату:



Триоксиди - кристалічні речовини:  $\text{MoO}_3$  - білий,  $\text{WO}_3$  - жовтий. Оксид  $\text{MoO}_3$  мало розчинний, а оксид  $\text{WO}_3$  ще менш розчинний у воді та кислотах.

З хімічної точки зору вищі оксиди молібдену та вольфраму, так само як і вищий оксид хрому, є типовими кислотними оксидами:



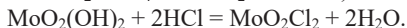
У ряді  $\text{CrO}_3$  -  $\text{MoO}_3$  -  $\text{WO}_3$  кислотні властивості оксидів послаблюються.

Схильність до відновлення у  $\text{MoO}_3$  та  $\text{WO}_3$  виражена дуже слабо, вони відновлюються лише найсильнішими відновниками, наприклад воднем у момент виділення.

Молібдатна (молібденова) та вольфраматна (вольфрамова) кислоти  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  та  $\text{H}_2\text{WO}_4$  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  $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

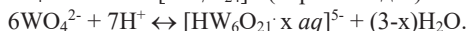
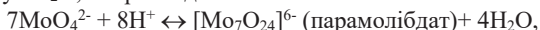


$\text{H}_2\text{MoO}_4$  - білі голки,  $\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  - жовті кристали,  $\text{H}_2\text{WO}_4$  жовтого кольору,  $\text{H}_2\text{WO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  - білого кольору. Безводні молібдатна та вольфраматна кислоти практично не розчиняються у воді та відносяться до слабких кислот. Таким чином, у ряді Cr – Mo – W сила кислот  $\text{H}_2\text{EO}_4$  зменшується. Для молібдатної кислоти визначена, хоча і невелика, але все ж помітна дисоціація за основним типом:



При дії лугів на  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) або при сплавленні  $\text{MoO}_3$  ( $\text{WO}_3$ ) з лугами утворюються солі - молібдати та вольфрамати загальної формули  $\text{M}^+\text{EO}_4$ . Хоча молібдати та вольфрамати можна відновити у розчині (утворюється «синь»), але за окисно здатністю вони значно поступаються хроматам та дихроматам.

Одна з характерних особливостей елементів VІВ групи у вищих ступенях окиснення - здатність до утворення полісполук, причому тенденція до полімеризації зростає від Хрому до Вольфраму. Конденсація молібдат- та вольфрамат-аніонів відбувається при додаванні кислоти шляхом зв'язування через OH-групи та при відщепленні молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , наприклад:



Полікислоти молібдену та вольфраму бувають двох типів: 1) ізополікислоти (та відповідні аніони), які, крім Молібдену та Вольфраму, містять лише Оксиген або Оксиген та Гідроген; 2) гетерополікислоти та аніони, до складу яких, окрім Молібдену або Вольфраму, а також Оксигену та Гідрогену, 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  $\text{Mo}^{+6}$  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, рН, тривалість взаємодії). Ізополісполуки  $\text{W}^{+6}$  ще різноманітніші, ніж для  $\text{Mo}^{+6}$ .

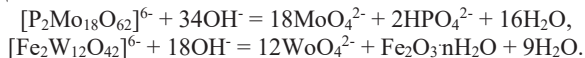
Ізополісполуки містять ланцюги, можливо розгалужені, в яких атоми Mo і W «зшиті» між собою через оксигенові містки.

Гетерополікислоти та їхні солі утворюються при підкисленні розчинів молібдату або вольфрамату, що містять інші оксо-аніони (наприклад,  $\text{PO}_4^{3-}$  або  $\text{SiO}_4^{4-}$ ) або йони 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 у різних оксигенових органічних розчинниках, таких, як прості ефіри, спирти і кетони. Гетерополісолі стійкіші, ніж відповідні кислоти.

У всіх кристалічних сполуках, що містять аніони ізо- та гетерополікислот Молібдену і Вольфраму, атоми Mo і W знаходяться у центрі октаєдрів, утворених атомами Оксигену; всі октаедри з'єднані між собою або загальною вершиною, або

загальним ребром, але ніколи не з'єднуються загальної гранню. У міру ускладнення складу аніону зв'язок з атомами Гідрогену у зовнішній сфері комплексу стає полярнішим внаслідок перерозподілу електронної густини і сила полікислот зростає.

Як ізополікислоти, так само 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 окисник 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 окиснити 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 окиснення 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).

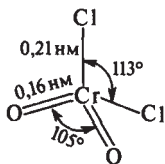
В силу дещо меншої окисної активності бромовищих бромідів відповідають формулам  $CrBr_3$ ,  $MoBr_4$ ,  $WBr_5$ . Відомі броміди  $EBr_n$  ( $n = 2, 3$  для Cr,  $n = 3, 4$  для Mo,  $n = 4, 5$  для W).

Оскільки йод - найменш активний окисник серед галогенів, він утворює сполуки з ще меншими ступенями окиснення металу:  $CrI_2$  і  $CrI_3$ ,  $El_n$  ( $n = 2, 3, 4$  для Mo і W).

Нижчі галогеніди хрому  $CrG_2$  і  $CrG_3$  ( $G = F, Cl, Br, I$ ) солеподібні і тугоплавкі. Жоден з галогенідів молібдену і вольфраму не є солеподібним. Нижчі хлориди, броміди та 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  $Mo_6Cl_{12}$ , причому 8 атомів Cl знаходяться у внутрішній сфері комплексного многоядерного кластера  $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ , 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 у ряді Cr - Mo - W.

Оксогоалогеніди. Для елементів підгрупи Хрому характерні оксогоалогеніди  $EO_2G_2$ , а для Молібдену і Вольфраму також  $EOG_4$ . Молекули  $EO_2G_2$  мають форму викривленого тетраедра з атомом E у центрі:



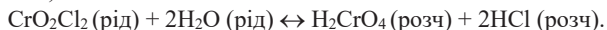
Хроміл хлорид (хлористий хроміл)  $CrO_2Cl_2$  – рідина червоно-бурого кольору.

У водних розчинах  $CrO_2Cl_2$  дисоціює за схемою:



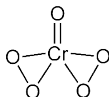
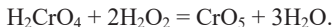
Катіон  $\text{CrO}_2^{2+}$  називають хромілом.

Хроміл хлорид – хлорангідрид хроматної кислоти (подібно до сульфурил хлориду  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  – аналогія між елементами головної та побічної підгруп у вищих ступенях окиснення):



$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  – сильний окисник, окиснює більшість органічних речовин, а також сірку, фосфор та аміак, які при цьому спалахують.

При взаємодії сполук хрому(VI) з гідроген пероксидом утворюється пероксид  $\text{CrO}_5$ :



Це речовина темно-синього кольору, що розчиняється в ефірі.

Сульфіди Cr, Mo та W. Для металів підгрупи Хрому відомі сульфіди  $\text{CrS}$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , для Mo та W -  $\text{ES}_2$  та  $\text{ES}_3$ . Хром сульфід типу  $\text{ES}_3$  невідомий.

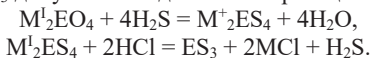
$\text{CrS}$  добувають безпосередньою взаємодією елементів при підвищеній температурі, хром(III) сульфід  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  – при високій температурі з хрому та сірки (або  $\text{CS}_2$ ), а також з  $\text{CrCl}_3$  та  $\text{H}_2\text{S}$ .

Молібден дисульфід  $\text{MoS}_2$  добувають прямим синтезом, нагріванням  $\text{MoO}_2$  з  $\text{H}_2\text{S}$  (або із сумішшю сірки та поташу), відновленням молібден(VI) оксиду сірководнем, а також термічною дисоціацією  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ :



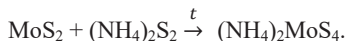
Вольфрам дисульфід  $\text{WS}_2$  добувають синтезом з простих речовин, відновленням  $\text{WO}_3$  за допомогою  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3$  та  $\text{WCl}_6$  за допомогою  $\text{H}_2\text{S}$ .

Сульфіди  $\text{MoS}_3$  та  $\text{WS}_3$  добувають за допомогою реакцій:



Усі сульфіди мають змінний склад, що особливо характерне для нижчих сульфідів.

$\text{MoS}_2$  при сплавленні із сіркою та сульфідами лужних металів, а також при розчиненні в амоній полісульфіді утворює розчинні тіосоли – тіомолібдати 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  $\text{ES}_3$  легко відщеплюють сірку, перетворюючись на дисульфіди  $\text{ES}_2$ .

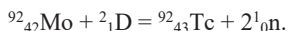
## 12. Елементи VIIВ групи Періодичної системи

До підгрупи входять Манган, Технецій і Реній - повні електронні аналоги. Деякі константи і характеристики елементів VIIВ групи представлені у табл. 12.1.

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 за рентгенівським спектром лише у 1925 р. Пізніше Ноддак, Берг і Такке виділили близько грама ренію з мінералу молібденіту.

Технецій добутий К. Пер'є і О. Сегре у 1936 р. при тривалому впливі потоку дейтронів на молібден:



Знаходження у природі. У природі трапляються лише Манган і Реній: Манган в основному у вигляді сполук з Оксигеном, а Реній - із Сульфуром.

Елементи підгрупи Мангану сильно розрізняються за поширеністю у природі. Манган - 14-й елемент за поширеністю на Землі, він перевершує усі важкі метали, поступаючись лише Феруму. 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).

$\text{MnO}_2$  трапляється також у вигляді поліаніту, викристалізованого з розчинів у кубічній системі, і манганомелану - аморфного гелю, що містить воду.

У природі трапляються ще

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  - брауніт,

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  - гаусманіт,

$\text{MnCO}_3$  - родохрозит, або діалогіт, мангановий шпат, малиновий шпат,

$\text{MnO}(\text{OH})$  - манганіт (бура манганова руда),

$\text{MnS}_2$  - мангановий колчедан,

$(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  - біксбіт,

$\text{MnS}$  - манганова обманка.

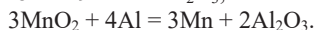
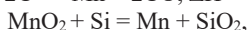
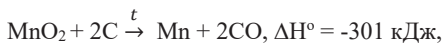
Реній - один з найбільш рідкісних та розсіяних елементів. Самостійних родовищ не має, самостійні мінерали утворює рідко. Відомий

$\text{CuReS}_4$  - джезказганіт.

Навіть найбагатші Реніємі мінерали (молібденіти) містять його у кількостях, що зазвичай не перевищують 0,1 % (мас.). Супроводжує також мінерали Купруму, Цинку, Плюмбуму, Ніобію, Платини, Вольфраму.

### Добування мангану, технецію та ренію

Манган добувають відновленням його оксидів (піролюзиту, гаусманіту або попередньо обпалених карбонатних або сульфідних руд) вуглецем, кремнієм (у вигляді силікомангану) або алюмінієм:



Таблиця 12.1. Деякі константи і характеристики елементів VIIБ групи

|                                            | Mn                                                   | Tc                                                                       | Re                                                   |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Порядковий номер                           | 25                                                   | 43                                                                       | 75                                                   |
| Атомна маса                                | 54,9380                                              | [99]                                                                     | 186,2                                                |
| Будова зовнішніх електронних шарів         | [Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>                  | [Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>                                      | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> |
| Радіус атома, нм                           | 0,130                                                | 0,1358                                                                   | 0,1373                                               |
| Радіус іона, нм                            |                                                      |                                                                          |                                                      |
| E <sup>+2</sup>                            | 0,091                                                | -                                                                        | -                                                    |
| E <sup>+7</sup>                            | 0,046                                                | 0,056                                                                    | 0,056                                                |
| E <sup>+4</sup>                            | 0,052                                                | -                                                                        | 0,072                                                |
| Потенціал іонізації, еВ                    |                                                      |                                                                          |                                                      |
| I                                          | 7,4                                                  | 7,28                                                                     | 7,87                                                 |
| II                                         | 15,64                                                | 15,26                                                                    | 13,2                                                 |
| III                                        | 33,7                                                 | 29,3                                                                     | 26,0                                                 |
| IV                                         | 53,4                                                 | 43,5                                                                     | 37,7                                                 |
| V                                          | 76,0                                                 | 59,2                                                                     | 50,6                                                 |
| VI                                         | 100,7                                                | 76,2                                                                     | 64,5                                                 |
| VII                                        | 119,24                                               | 94,1                                                                     | 79,0                                                 |
| Σ I <sub>i</sub>                           | 406                                                  | 325                                                                      | 279                                                  |
| Спорідненість до електрону, еВ             | -0,97                                                | 0,99                                                                     | 0,38                                                 |
| Відносна електронегативність (за Полінгом) | 1,5                                                  | 1,9                                                                      | 1,9                                                  |
| Масові числа природних ізотопів            | 55 (100 %)                                           | 97, 98, 99 (T <sub>1/2</sub> <sup>99</sup> Tc 2,2·10 <sup>5</sup> років) | 185 (37,1 %), 187 (слабкорадіоактивний) (62,9 %)     |
| Поширеність у земній корі                  |                                                      |                                                                          |                                                      |
| мас. частки, %                             | 8,5·10 <sup>-2</sup>                                 | 6·10 <sup>-17</sup>                                                      | 1·10 <sup>-7</sup>                                   |
| мол. частки, %                             | 3,2·10 <sup>-2</sup>                                 |                                                                          | 8,5·10 <sup>-9</sup>                                 |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                 | 7,4                                                  | 11,5                                                                     | 21,0                                                 |
| t <sub>пл</sub> , °C                       | 1245                                                 | 2200                                                                     | 3180                                                 |
| t <sub>кип</sub> , °C                      | 2120                                                 | 4600                                                                     | 5640                                                 |
| Електропровідність                         | 0,3                                                  | -                                                                        | 4,5                                                  |
| Ступінь окиснення                          | <u>+2</u> , +3, <u>+4</u> , +6, <u>+7</u> , +1, (+5) | +4, +6, <u>+7</u>                                                        | +3, +4, +5, +6, <u>+7</u>                            |
| Стандартний електродний потенціал φ°, В    | -1,179 (Mn <sup>2+</sup> /Mn)                        | 0,47 (TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Tc), 0,4 (Tc <sup>2+</sup> /Tc)     | 0,37 (ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Re)             |

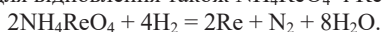
Манган добувають також електролізом водного розчину  $MnSO_4$ . Для цього руду відновлюють до сполук  $Mn(II)$ , а потім розчиняють у суміші сульфатної кислоти із амоній сульфатом.

Основну масу мангану виплавляють у вигляді феромангану (сплав 60-90 %  $Mn$  і 40-10 %  $Fe$ ).

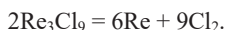
Оскільки Реній є рідкісним елементом і практично не має природних мінералів, для його добування відходи мідного та молібдено-вольфрамового виробництва збагачують для добування ренієвмісних концентратів. Ці відходи спочатку піддають окисному випаленню, при цьому Реній переходить у вищий оксид  $Re_2O_7$ , що шляхом вищолочування переводять у калій перренат  $KReO_4$ . Калій перренат відновлюють воднем при нагріванні:



Можна використати для відновлення також  $NH_4ReO_4$  і  $Re_2O_7$ :

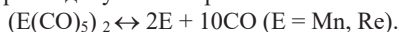


Реній високої чистоти можна добути нагріванням  $ReCl_5$  або  $(ReCl_3)_3$  до 1200-1400 °C:

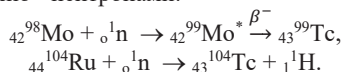


Металевий реній виділяють також при електролізі розчинів  $NH_4ReO_4$  і  $KReO_4$ .

Дуже чисті манган і реній добувають карбонільним способом:



Добування технецію тепер засноване на опроміненні його сусідів по Періодичній системі - молібдену 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 | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | Тип ґратки    |
|--------------|--------------------------------|----------------------------|---------------|
| $\alpha$ -Mn | < 710 °C                       |                            | Кубічна       |
| $\beta$ -Mn  | 742-1079 °C                    | 7,44                       | -             |
| $\gamma$ -Mn | 1101-1143 °C                   | 7,29                       | Тетрагональна |
| $\delta$ -Mn | 1160- $t_{пл}$                 | 7,21                       | ОЦК (к.ч. 8)  |

Технецій та реній не мають поліморфних модифікацій і утворюють кристали з щільно упакованою гексагональною структурою (к.ч. 12).

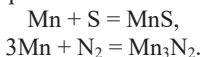
Манган, технецій та реній досить тверді, твердість від мангану до ренію зменшується. Домішки силіцію, фосфору або бору роблять їх крихкими. Дуже чистий манган можна прокатувати та штампувати.

Манган та його аналоги відносять до числа тугоплавких металів. Зростання температур плавлення та кипіння у 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.

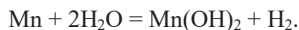
Хімічні властивості елементів підгрупи Мангану. Манган, технецій, реній - типові d-метали. Близькістю розмірів атомних та іонних радіусів Tc та Re пояснюється схожість їхніх хімічних властивостей. Хімічна активність простих речовин у ряді Mn – Tc - Re знижується. Компактний манган на повітрі вкривається дуже тонкою захисною плівкою Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, завдяки чому зберігає стійкість до подальшого окиснення навіть при нагріванні. Навпаки, у дрібнороздробленому стані він окиснюється досить легко. При нагріванні технецію та ренію у присутності кисню утворюються легкі оксиди Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 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:



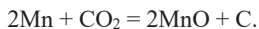
Із фтором манган утворює MnF<sub>3</sub> та MnF<sub>4</sub>, з рештою галогенів - MnF<sub>2</sub>. З силіцієм манган утворює ряд силіцидів: Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>Si, Mn<sub>5</sub>Si. У системі манган – вуглець знайдені різноманітні карбіди: Mn<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Mn<sub>15</sub>C<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>C, Mn<sub>5</sub>C<sub>2</sub>, Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Їх синтезують з простих речовин або взаємодією металу з вуглеводнями. Описані фосфіди мангану Mn<sub>2</sub>P, MnP, MnP<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Із фтором реній дає ReF<sub>6</sub>, із хлором - ReCl<sub>5</sub>, із бромом - Re<sub>3</sub>Br<sub>9</sub>, з йодом не реагує. З сіркою реній дає ReS<sub>2</sub>, з фосфором - ряд сполук: Re<sub>2</sub>P, ReP<sub>2</sub> тощо. Нітридів та карбідів реній не утворює. Технецій взаємодіє з металами подібно до ренію.

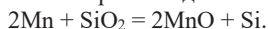
З воднем манган, технецій та реній хімічно не взаємодіють, в інтервалі 0-100 °C практично не реагують з водою. Манган у дрібнодисперсному стані при нагріванні розкладає воду:



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:

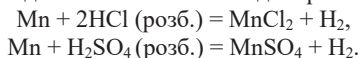


При температурі 1500 °C манган оборотно відновлює кремнезем:

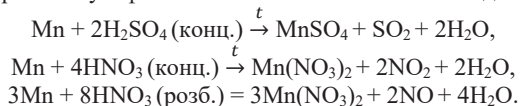


При температурі 900 °C манган взаємодіє з бурою Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> та бор оксидом з утворенням феромагнітного бориду MnB.

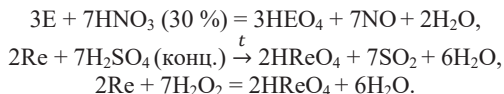
В електрохімічному ряді напруг манган розташований між магнієм та цинком, а технецій та реній відносяться до благородних металів та у ряді напруг розташовані правіше за мідь. Тому манган досить активно взаємодіє з розбавленими HCl та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



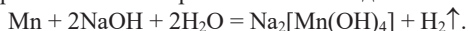
Холодні концентровані  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  пасивують манган, а при нагріванні нітратна та концентрована сульфатна кислоти окиснюють манган до  $\text{Mn}^{2+}$ :



Технецій та реній не розчиняються у фторидній та хлоридній кислотах, розчиняються лише в окисних середовищах -  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 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 у різних ступенях окиснення

Манган добре ілюструє залежність кислотно-основних властивостей оксидів та гідроксидів, а також окисно-відновних властивостей сполук від ступеня окиснення. Оскільки підвищення ступеня окиснення атома пов'язано зі збільшенням заряду і зменшенням радіусу, то із зростанням ступеня окиснення 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 елементу в його вищому ступені окиснення прагнуть утворювати кислоти; 2) нижчі оксиди будь-якого елементу прагнуть утворювати основи; 3) проміжні оксиди можуть бути амфотерними, тобто вони можуть утворювати як кислоти, так само і основи.

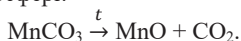
Цим правилам підлягають, зокрема, Хром і Манган. Так, хром(VI) оксид є кислотним оксидом, він утворює хромати і поліхромати. Нижчий оксид  $\text{CrO}$  має основний характер: він утворює йон хрому(II)  $\text{Cr}^{2+}$  та його солі. У хром(III) гідроксиді  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  Хром перебуває у проміжному ступені окиснення, тому цей гідроксид має амфотерні властивості. З кислотами він утворює солі хрому(III), такі, як хром(III) сульфат  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , а у розчинах сильних основ розчиняється з утворенням йонів типу  $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ .

Точно так само Манган у вищих ступенях окиснення +7 і +6 утворює аніони  $\text{MnO}_4^-$  і  $\text{MnO}_4^{2-}$ , а у нижчих ступенях окиснення - катіони  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{3+}$ . Проміжний ступінь окиснення +4 характеризується слабкою амфотерністю. Отже, оксиди  $\text{MnO}$  і  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  мають основний характер,  $\text{MnO}_2$  амфотерний, а  $\text{MnO}_3$  і  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  - кислотні оксиди.

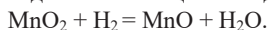
У цілому тенденція у зміні кислотно-основних та окисно-відновних властивостей сполук елементів VII B групи може бути виражена схемою:

| <div> <div>Підвищення стабільності ступеня окиснення</div> <div>Посилення кислотних властивостей</div> <div>Посилення основних властивостей</div> </div> |                                                   |                        |                                    |                                | Посилення кислотних властивостей |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| ←                                                                                                                                                        |                                                   |                        |                                    | →                              |                                  |
| +2                                                                                                                                                       | +3                                                | +4                     | +6                                 | +7                             |                                  |
| MnO                                                                                                                                                      | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | MnO <sub>2</sub>       | (MnO <sub>3</sub> )                | Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                  |
| Mn(OH) <sub>2</sub>                                                                                                                                      | Mn(OH) <sub>3</sub>                               | Mn(OH) <sub>4</sub>    | (H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> ) | HMnO <sub>4</sub>              |                                  |
| -                                                                                                                                                        | -                                                 | -                      | -                                  | -                              |                                  |
| -                                                                                                                                                        | -                                                 | (Tc(OH) <sub>4</sub> ) | (H <sub>2</sub> TcO <sub>4</sub> ) | HTcO <sub>4</sub>              |                                  |
| ReO                                                                                                                                                      | Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | ReO <sub>2</sub>       | ReO <sub>3</sub>                   | Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |                                  |
| -                                                                                                                                                        | Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·xH <sub>2</sub> O | Re(OH) <sub>4</sub>    | (H <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub> ) | HReO <sub>4</sub>              |                                  |
| <div> <div>Підвищення стабільності ступеня окиснення</div> <div>Посилення відновних властивостей</div> <div>Посилення окисних властивостей</div> </div>  |                                                   |                        |                                    |                                |                                  |
| ←                                                                                                                                                        |                                                   |                        |                                    | →                              |                                  |

Манган(II) оксид добувають за реакціями термічного розкладання оксалату або карбонату мангану в інертній атмосфері:



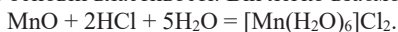
Він утворюється також при відновленні вищих оксидів гідразином або воднем:



Манган(II) оксид має змінний склад (MnO - MnO<sub>1,5</sub>).

Оксид MnO сіро-зеленого кольору,  $t_{\text{пл}} = 1780^\circ\text{C}$ , не розчиняється у воді, має напівпровідникові властивості.

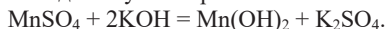
У MnO переважають основні властивості. Він легко взаємодіє з кислотами:



З лугами реагує лише при досить сильному і тривалому нагріванні.

При нагріванні MnO окиснюється киснем повітря до MnO<sub>2</sub>.

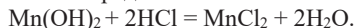
Манган(II) гідроксид. Оскільки оксид MnO з водою не взаємодіє, гідроксид добувають непрямим шляхом - дією лугів на розчини солей Mn<sup>2+</sup>:



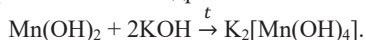
Аміак лише частково осаджує манган гідроксид, а у присутності йонів амонію осад абсолютно не утворюється.

Манган(II) гідроксид являє собою драглистий рожево-білий осад, трохи розчинний у воді.

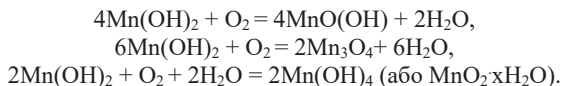
На відміну від інших водних оксидів із змінним вмістом води, склад Mn(OH)<sub>2</sub> строго сталий. Mn(OH)<sub>2</sub> є основою середньої сили. Легко взаємодіє з кислотами:



За жорстких умов (сильне та тривале кип'ятіння з розчинами лугів) виявляє деякі ознаки амфотерності, утворюючи аніонні гідроксокомплекси:



На повітрі осад Mn(OH)<sub>2</sub> швидко набуває сірого, а потім коричневого забарвлення внаслідок поступового окиснення Mn(II) до сполук Mn(III) і навіть до сполук Mn(IV):

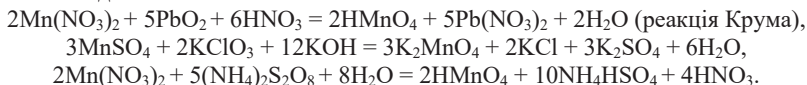


Процес окиснення перебігає практично повністю та служить основою для аналітичного кількісного визначення розчиненого у воді кисню.

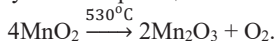
Солі мангану(II). Манган(II) утворює солі зі всіма відомими аніонами. Солі мангану(II) утворюються при розчиненні мангану у розбавлених кислотах або при дії кислот на різні природні сполуки мангану. Більшість солей мангану(II) має рожевий колір, так само забарвлені і їхні розчини. Розбавлені розчини солей  $\text{Mn}^{2+}$  безбарвні.

Більшість солей  $\text{Mn(II)}$  добре розчинні у воді. Малорозчинні  $\text{MnS}$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{Mn(CN)}_2$ .

У кислому середовищі солі мангану(II) є найстійкішими похідними цього елементу. У нейтральних розчинах вони частково гідролізуються. У присутності сильних окисників ( $\text{PbO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ) похідні  $\text{Mn}^{2+}$  можуть виступати як відновники:



Манган(III) оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  добувають за реакцією:



Його можна добути і окисненням  $\text{MnO}$  на повітрі при  $300^\circ\text{C}$ .

Встановлено, що у структурі цього оксиду Манган знаходиться у різних ступенях окиснення: +2 і +4, що можна представити у вигляді формули  $\text{Mn}^{+2}\text{Mn}^{+4}\text{O}_3$ .

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  чорного кольору. Так само як і  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  являє собою тугоплавкі кристали, не розчиняється у воді, має напівпровідникові властивості. Так само як і у  $\text{MnO}$ , у  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  переважають основні властивості.

Манган(III) оксид - досить сильний окисник.

Манган(III) гідроксид  $\text{Mn(OH)}_3$  чорно-коричневого кольору, майже не розчинний у воді. Так само як і  $\text{Mn(OH)}_2$ , характеризується переважно основним характером, хоча у жорстких умовах проявляє деякі ознаки амфотерності.

Солі мангану(III). При розчиненні  $\text{Mn(OH)}_3$  у відповідних кислотах можна добути  $\text{MnCl}_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnPO}_4$  і деякі інші солі ( $\text{MnPO}_4$  не розчиняється у воді).

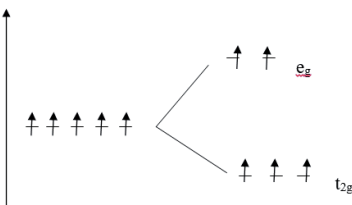
Всі прості солі  $\text{Mn(III)}$  малостійкі. Навіть за відсутності відновників іон  $\text{Mn}^{3+}$  у водних розчинах диспропорціонує:



У кислих розчинах солі  $\text{Mn(III)}$  мають тенденцію відновлюватися до солей  $\text{Mn(II)}$ , а у нейтральних розчинах повністю гідролізуються до  $\text{Mn(OH)}_3$ .

| Комплексні сполуки мангану (II), (III) |                         |      |                    |                                                                                                        |
|----------------------------------------|-------------------------|------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ступень окиснення                      | Електронна конфігурація | К.ч. | Геометрія сполуки  | Приклади сполук                                                                                        |
| +2                                     | $d^5$                   | 4    | Тетраedr           | $[\text{MnCl}_4]^{2-}$                                                                                 |
|                                        |                         |      | Квадрат            | $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                |
|                                        |                         | 6    | Октаedr            | $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{MnF}_6]^{4-}$ ,<br>$[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$ |
| +3                                     | $d^4$                   | 6    | Октаedr            | $\text{Mn}(\text{acac})_3$ , $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$                                |
|                                        |                         | 5    | Квадратна піраміда | $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{MnCl}_5]$                                                               |

Комплексоутворення для  $\text{Mn}^{2+}$  менш характерне, ніж для інших d-елементів. Це пов'язано з електронною конфігурацією  $d^5$  іона  $\text{Mn}^{2+}$ . 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 порівняно з константами стійкості комплексів двовалентних катіонів наступних елементів ( $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Cu}^{2+}$ ).

У сильному полі лігандів комплекси  $\text{Mn}^{2+}$  містять 1 неспарений електрон на 3d-орбіталях комплексоутворювача.

Для  $\text{Mn}^{2+}$  характерні комплексні сполуки з такими лігандами, як  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , етилендіамін,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . У більшості координаційних сполук для  $\text{Mn}^{2+}$  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 само і у слабкому полі лігандів більшість комплексів  $\text{Mn}^{2+}$  парамагнітна. Дімагнітними комплекси  $\text{Mn}^{2+}$  можуть бути лише у тому випадку, якщо виникає кластер зі зв'язком  $\text{Mn-Mn}$ . Це реалізується, наприклад, в карбонілі.

Як звичайно, комплексоутворення стабілізує нестійкі у водному розчині ступені окиснення. Тому стабільність  $\text{Mn}^{3+}$  також підвищується за рахунок комплексоутворення, і манган(III) утворює досить стійкі комплекси із фтором і хлором типу  $\text{M}^+[\text{Mn}^{+3}\text{F}_5]$ ,  $\text{M}^+[\text{Mn}^{+3}\text{Cl}_5]$  (червоні), ацетилацетонат, оксалати, малонат, ціаніди. Комплекс  $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{3-}$  є єдиним прикладом низькоспінового комплексу для  $\text{Mn}^{3+}$ .

### Сполуки мангану(IV)

Манган(IV) оксид - найстійкіша сполука Мангану, широко поширена у природі і являє собою одне з головних джерел Мангану.

Манган(IV) оксид можна добути обережним прожарюванням (~530 °C)  $Mn(NO_3)_2$  на повітрі:

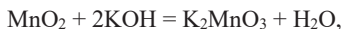


Його можна добути також окисненням  $Mn(NO_3)_2$  калій хлоратом у конц. нітратній кислоті при нагріванні або відновленням перманганату.

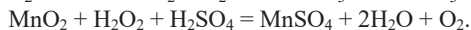
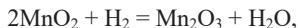
Манган діоксид - чорно-бура тверда речовина, зазвичай змінного складу. За звичайних умов у воді не розчиняється. Досить добре проводить електричний струм.

Манган(IV) оксид - амфотерна сполука, причому і кислотна, і основна функції у нього виражені слабо. Основній функції відповідає сіль  $Mn(SO_4)_2$  чорного кольору, яку добувають окисненням  $MnSO_4$ . У водних розчинах ця сполука гідролізується повністю.

При сплавленні з лугами або основними оксидами  $MnO_2$  виявляє кислотну функцію:



Манган(IV) оксид - досить сильний окисник:

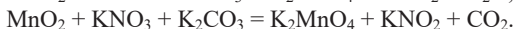
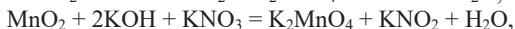
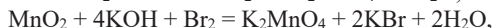
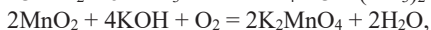
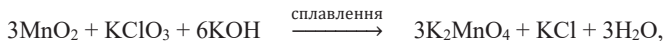


При нагріванні з кислотами  $MnO_2$  не утворює аквакомплексів  $Mn^{4+}$ , а виявляє окисні властивості:



При взаємодії  $MnO_2$  з гарячою  $HNO_3$  також виділяється кисень.

При взаємодії  $MnO_2$  з найсильнішими окисниками утворюються похідні  $Mn(VI)$  і  $Mn(VII)$ :



Оксиду  $MnO_2$  відповідає гідроксид  $Mn(OH)_4$ , що утворюється лише непрямим шляхом. Так само як і  $MnO_2$ ,  $Mn(OH)_4$  амфотерний.

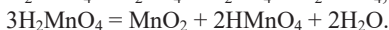
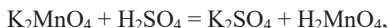
Манганіти. Солі, що відповідають кислотним властивостям  $Mn(OH)_4$ , називаються манганітами, а сам гідроксид у цьому випадку розглядається як кислота. Солі добувають як нейтралізацією розчинів, так само і сухим шляхом - прожарюванням  $MnO_2$  з оксидами металів. Манганіти нестійкі, їх важко виділити у чистому вигляді. Найпростіші манганіти -  $M^{+2}MnO_3$  і  $M^{+1}_4MnO_4$ . 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 окиснення

Сполуки, в яких ступені окиснення 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 гамма сполук ряду  $ReF_7 - ReOF_5 - ReO_2F_3 - ReO_3F - Re_2O_7$ .

Манганатна (манганиста) кислота та манганати. Ступеню окиснення  $Mn^{+6}$  відповідає нестійка манганатна (манганиста) кислота  $H_2MnO_4$ , яка при добуванні миттєво розкладається:



Так само 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.

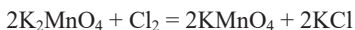
Манганати - сполуки яскраво-зеленого кольору. Манганати натрію та калію добре розчинні у воді, барій манганат малорозчинний.

Похідні  $MnO_4^{2-}$  у водних розчинах існують лише при великому надлишку лугу, інакше вони диспропорціонують:

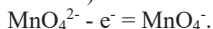


Всі похідні  $Mn(VI)$  є окисниками та легко відновлюються у лужному середовищі до  $MnO_2$ , а у кислому - до солей  $Mn(II)$ .

Манганат-йон можна окиснити до перманганат-йону  $MnO_4^-$  при взаємодії з хлором:



або електролітично (катодним окисненням):



При нагріванні вище  $500^\circ C$  манганати розкладаються з виділенням  $O_2$ .

Перманганатна (манганова) кислота та перманганати. Ступеню окиснення  $Mn^{+7}$  відповідає  $HMnO_4$  - перманганатна (манганова) кислота, яка при добуванні у вільному вигляді миттєво розкладається:



Перманганатна кислота існує лише у розчинах з концентрацією не більше 20 %. Водні розчини цієї кислоти можна добути при обробці барій перманганату сульфатною кислотою.

$HMnO_4$  є сильною кислотою, за силою приблизно рівною  $HClO_3$ .  $HMnO_4$  - сильний окисник.

У розчині існують і аналогічні перманганатній кислоті пертехнатна (технецієва)  $HTcO_4$  і перренатна (ренієва)  $HReO_4$  кислоти. Сила кислот у розчинах та їхня окисна 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.

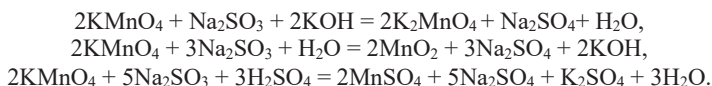
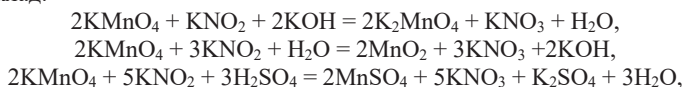
Використовують також електрохімічне окиснення феромангану у лужному середовищі (KOH). З феромангану виготовляють аноди. При окисненні на аноді утворюються  $\text{KMnO}_4$  та нерозчинний  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , який відокремлюють.

Водні розчини  $\text{MnO}_4^-$  можна готувати також окисненням розчинів  $\text{Mn}(\text{II})$  за допомогою дуже сильних окисників, наприклад  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

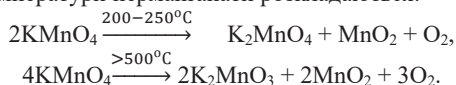
Найважливіша сіль із сполук мангану(VII) – калій перманганат  $\text{KMnO}_4$ . Перманганати у кристалічному стані - чорні речовини, їхні розчини мають червоно-фіолетове забарвлення (окрім  $\text{AgMnO}_4$ , який має білий колір). Перманганати стійкі у водних розчинах та є сильними окисниками. Напрямок реакції відновлення йону  $\text{MnO}_4^-$  залежить від середовища, в якому перебігає процес. Від середовища залежить і окисна 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 + $\text{KMnO}_4$ | 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на перманганати добувають манган (VII) оксид:



$\text{Mn}_2\text{O}_7$  - нестійка темно-зелена важка масляниста рідина. Манган(VII) оксид виявляє кислотні властивості, є ангідридом перманганатної кислоти:



$\text{Mn}_2\text{O}_7$  - сильний окисник, енергійно окиснює органічні речовини (спирт, ефір), які при цьому займаються.

Якщо не застосовувати спеціальних заходів,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  розкладається із вибухом:



Стійкість оксидів  $\text{E}_2\text{O}_7$  зростає в ряді  $\text{Mn} - \text{Tc} - \text{Re}$ , про що свідчать значення  $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -938 \text{ кДж/моль}$  для  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  і  $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -1198 \text{ кДж/моль}$  для  $\text{Re}_2\text{O}_7$ .

### 13. Елементи ІВ групи Періодичної системи

До ІВ групи входять Купрум, Аргентум та Аурум. Деякі константи і характеристики елементів ІВ групи представлені у табл. 13.1.

Природні сполуки. Всі елементи ІВ групи відносяться до порівняно мало розповсюджених у земній корі. Завдяки низькій хімічній активності міді, срібла та золота всі вони хоча й рідко, але трапляються у природі у вільному стані, причому самородки міді досягають значної величини (до кількох сотен кілограмів), самородки золота мають меншу масу (до кількох десятків кілограмів). Тому мідь, срібло та золото відомі з далекої стародавності (з 3600 р. до н.е.).

Купрум і Аргентум трапляються у природі головним чином у вигляді сульфідів, у тому числі разом із сульфідами інших металів. Купрум також поширений у вигляді арсенідів, хлоридів, карбонатів, стибідів.

Головні мінерали, що містять Купрум:

$\text{CuFeS}_2$  - халькопірит, мідний колчедан,

$\text{Cu}_2\text{S}$  - халькозин (мідний блиск),

$\text{CuS}$  - ковелін,

$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  - малахіт,

$\text{Cu}_2\text{O}$  - куприт, червона мідна руда,

$\text{Cu}_3\text{FeS}_3$  - ерубесцит, борніт, кольоровий мідний колчедан,

$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  - азурит,

$\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  - тетраедрит,

$\text{CuPbSbS}_3$  - бурноніт.

Купрум присутній також і у силікатах, таких як  $\text{H}_2\text{CuSiO}_4$  - діоптаз, що кристалізується у гексагональній системі, забарвлений у зелені кольори та використовуваний як прикраса. Придатними для переробки вважають мідні руди, що містять не менш 0,5% (мас.) Купруму.

Купрум - найважливіший мікроелемент для рослин. Органічна сполука Купруму гемоціанін є речовиною, що забарвлює кров молюсків.

Найважливіший мінерал Аргентуму -

$\text{Ag}_2\text{S}$  - аргентит, срібний блиск - звичайно міститься як домішка в поліметалевих рудах (супутники  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Cd}$ ).

Аргентум також трапляється у вигляді таких мінералів:

$\text{AgCl}$  - кераргірит,

$\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  - прустит, арсеносрібна обманка,

$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  - піраргірит, стибієсрібна обманка,

$\text{AgBr}$  - бромаргірит,

$\text{Ag}_2\text{Sb}$  - дискразит,

$\text{AuAgTe}_4$  - сільваніт,

$\text{Ag}_2\text{Te}$  - гесит.

Мінерали, що містять Аурум, трапляються дуже рідко. До них відносять

$\text{AuTe}_2$  - калаверит.

У невеликих кількостях Аурум трапляється у сульфідних рудах Феруму, Плюмбуму та Купруму. Вода океану містить  $\sim 1,1 \cdot 10^{-9}$  г/л Ауруму.

Таблиця 13.1. Деякі константи і характеристики елементів ІВ групи

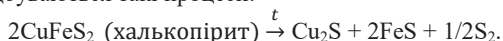
|                                                                        | Cu                                                      | Ag                                                          | Au                                   |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Порядковий номер                                                       | 29                                                      | 47                                                          | 79                                   |
| Атомна маса                                                            | 63,546                                                  | 107,868                                                     | 196,967                              |
| Валентні електрони                                                     | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>                    | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>                        | [Xe]5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> |
| Металевий радіус атома, нм                                             | 0,128                                                   | 0,144                                                       | 0,144                                |
| Умовний радіус іона, нм                                                |                                                         |                                                             |                                      |
| E <sup>+</sup>                                                         | 0,098                                                   | 0,113                                                       | 0,137                                |
| E <sup>2+</sup>                                                        | 0,073                                                   |                                                             |                                      |
| E <sup>3+</sup>                                                        |                                                         |                                                             | 0,085                                |
| Енергія іонізації, еВ                                                  |                                                         |                                                             |                                      |
| I                                                                      | 7,726                                                   | 7,576                                                       | 9,226                                |
| II                                                                     | 20,29                                                   | 21,49                                                       | 20,5                                 |
| III                                                                    | 36,83                                                   | 34,8                                                        | 43,5                                 |
| Спорідненість до електрону, еВ                                         | 1,2                                                     | 1,3                                                         | 2,3                                  |
| Відносна електронегативність (за Полінгом)                             | 1,9                                                     | 1,9                                                         | 2,4                                  |
| Природні ізотопи                                                       | <sup>63</sup> Cu (69,1 %),<br><sup>65</sup> Cu (30,9 %) | <sup>107</sup> Ag (51,35 %),<br><sup>109</sup> Ag (48,65 %) | <sup>197</sup> Au (100 %)            |
| Вміст у земній корі                                                    |                                                         |                                                             |                                      |
| мол. частки, %                                                         | 3,6·10 <sup>-3</sup>                                    | 1,6·10 <sup>-4</sup>                                        | 5·10 <sup>-8</sup>                   |
| мас. частки, %                                                         | 3·10 <sup>-3</sup>                                      | 6·10 <sup>-6</sup>                                          | 4·10 <sup>-7</sup>                   |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                                             | 8,94                                                    | 10,50                                                       | 19,32                                |
| t <sub>пл</sub> , °C                                                   | 1085                                                    | 961,5                                                       | 1064                                 |
| t <sub>кип</sub> , °C                                                  | 2540                                                    | 2170                                                        | 2947                                 |
| Твердість (алмаз = 10)                                                 | 3,0                                                     | 2,7                                                         | 2,5                                  |
| Електропровідність (Hg = 1)                                            | 57                                                      | 59                                                          | 40                                   |
| Теплопровідність (Hg = 1)                                              | 46                                                      | 49                                                          | 35                                   |
| Колір                                                                  | Червоний                                                | Білий                                                       | Жовтий                               |
| Ступінь окиснення                                                      | +1, <u>+2</u>                                           | <u>+1</u> , +2, (+3)                                        | +1, <u>+3</u>                        |
| Стандартна ентальпія атомізації металу при 25 °C, кДж на 1 моль атомів | 339                                                     | 286                                                         | 354                                  |

|                                      |        |        |        |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|
| Стандартний<br>електродний потенціал |        |        |        |
| $\varphi^0, \text{В}$                |        |        |        |
| $\text{E}^+/ \text{E}$               | +0,521 | +0,779 | +1,691 |
| $\text{E}^{2+}/ \text{E}$            | +0,337 | -      | -      |
| $\text{E}^{3+}/ \text{E}$            | -      | -      | +1,498 |

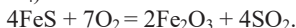
### Переробка природних сполук Купруму, Аргентуму та Ауруму

Застосовується кілька варіантів пірометалургійного виробництва міді.

1) У поширеному методі концентрат руди з добавкою флюсу  $\text{SiO}_2$  піддають окисній плавці. При цьому відбуваються такі процеси:



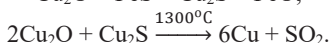
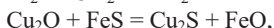
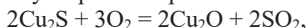
Значна частина сполученої із Ферумом сірки окиснюється до  $\text{SO}_2$  (який направляють на добування  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



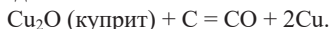
Ферум переходить у шлак:



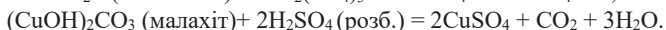
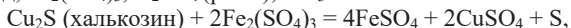
Неокисненими залишаються  $\text{Cu}_2\text{S}$  і деяка кількість  $\text{FeS}$ . У печі утворюються два рідких шари - зверху більш легкі шлаки, а внизу - розплав, що складається з  $\text{FeS}$  і  $\text{Cu}_2\text{S}$  (штейн). Шлаки зливають, а рідкий штейн переливають у конвертер, у який додають флюс і вдмхують повітря. У конвертері ферум сульфід перетворюється в оксид, що переходить у шлаки й утворюється розплавлена мідь:



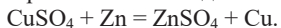
Оксидні руди Купруму відновлюють коксом:



2) Деяку кількість міді добувають з бідних руд гідрометалургійними методами. Руду обробляють розчинами, що реагують зі сполуками Купруму з утворенням  $\text{Cu}^{2+}(\text{p})$ , наприклад,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (розб.),  $\text{NH}_3$ :



З добутого 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 йонів  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  і потім осаджується у чистому вигляді 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

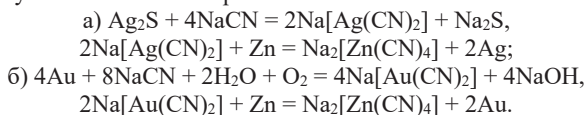
а) метод Паттинсона (1833), заснований на взаємній нерозчинності свинцю та срібла у твердому стані. При охолодженні розплавленого сплаву спочатку на його поверхні збираються кристали чистого свинцю, які видаляють. При 304 °С твердне евтектична суміш, що містить 2,5 % срібла. Евтектику піддають купелюванню - продувають струмінь повітря над розплавленим металом, поки весь свинець перейде у свинцевий глет і залишиться майже чисте срібло (95 %).

б) Метод Паркеса (1855) полягає у додаванні 1-2 % цинку у розплавлений свинець, що містить срібло. Цинк утворює зі сріблом стійкі інтерметаліди  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Zn}_5$ , нерозчинні у рідкому свинці. Вони спливають на поверхню розплавленого свинцю у вигляді «сріблитої плівки». Її знімають із шару рідкого свинцю, потім цинк відганяють ( $t_{\text{кип}} \text{Zn } 906 \text{ } ^\circ\text{C}$ ), а свинець видаляють у вигляді оксиду, який добувають окисненням на повітрі при нагріванні.

2) Срібло добувають обробкою ртуттю анодних шламів електролітичного рафінування міді, нікелю та свинцю.

Очищення срібла проводять методом електролітичного рафінування, електроліт  $\text{AgNO}_3$ .

3 бідних руд, що містять срібло та золото, метал вилучають 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 подальшим відгоном (амальгамний спосіб).

Для вилучення золота з розчинів використовують йонообмінні смоли.

Золото очищають електролітичним методом (електроліт  $\text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{HCl}$ ).

Для видалення срібла із золота використовують афінаж - нагрівання сплаву з конц. сульфатною кислотою, що розчиняє лише срібло незалежно від його концентрації у сплаві.

Фізичні властивості. Мідь, срібло та золото - блискучі метали з гранецентрованою кубічною ґраткою.

Значно більші густини, температури плавлення та кипіння, твердості металів підгрупи Купруму порівняно з лужними металами спричинені меншими розмірами їхніх атомів та більш щільною упаковкою у кристалічній ґратці 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 Аргентуму менш 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

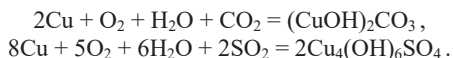
0,001 мм (який приблизно у 50 разів тонший від людського волосу), а шляхом кування або прокатки золота можуть бути добуті листочки («золота фольга») завтовшки до 0,0001 мм.

Мідь, срібло та золото перевершують решту металів за теплопровідністю та електропровідністю.

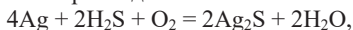
Мідь, срібло та золото утворюють сплави один з одним та з багатьма іншими металами. Зокрема, всі вони сплавляються зі ртуттю (важче від інших мідь).

Хімічні властивості. Хімічна активність металів Cu, Ag, Au порівняно невелика і швидко зменшується із зростанням порядкового номера елементу. 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:

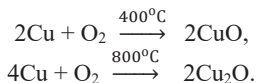


Срібло чорніє від наявності сірководню:

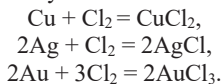


тоді як золото не змінюється.

З киснем безпосередньо взаємодіє лише мідь. При розжарюванні міді до 400 °C на повітрі утворюється купрум(II) оксид, а при обмеженому доступі повітря та 800 °C - купрум(I) оксид:



Благородні метали Ag та Au не окиснюються киснем навіть при нагріванні, проте у вигляді тонких плівок можуть бути окиснені кисневою плазмою або озоном при опроміненні 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  $\text{CuF}_2$ . 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 Купрум та її аналоги виявляють найбільш типові для них ступені окиснення:



За силою агресивної дії на золото галогени можна розташувати у такому порядку:  $\text{Br}_2 (\text{r}) > \text{I}_2 (\text{r}) > \text{Cl}_2 (\text{r}) > \text{F}_2 (\text{r})$ . З парами броду золото реагує вже при кімнатній температурі:



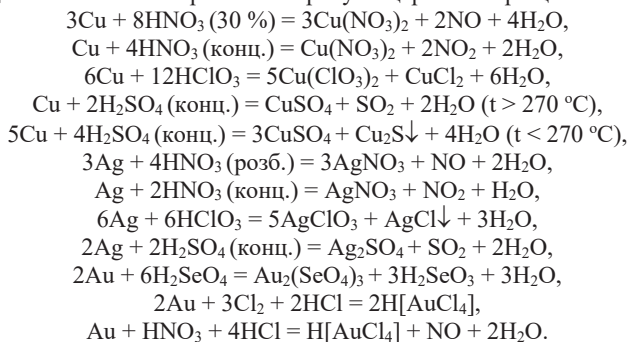
з йодом - при 60-110 °C з утворенням  $\text{AuI}$ , з газоподібними хлором та фтором - вище 200 °C та 300 °C, утворюючи тригалогеніди. Золото легко розчиняється у водному розчині хлору («хлорній воді»):



За таких умов реакція взаємодії найповільніше перебігає у срібла зважаючи на покриття його поверхні шаром важкорозчинного AgCl.

Реакція міді з сірководнем вище 400 °C призводить до купрум(I) сульфіді, а нижче цієї температури – до суміші Cu<sub>2</sub>S та CuS. Срібло у розплавленій сірці перетворюється на сульфід Ag<sub>2</sub>S. З фосфором мідь дає фосфіди Cu<sub>3</sub>P, CuP<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>P<sub>7</sub>, срібло - AgP<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>P<sub>11</sub>, золото - AuP<sub>3</sub>, Au<sub>2</sub>P<sub>3</sub>. Срібло утворює міцні сполуки із селеном. Золото не взаємодіє із сіркою, хоча з телуrom утворює телурид AuTe<sub>2</sub>.

В електрохімічному ряді напруг 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 аніону: мідь та срібло розчиняються в HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>3</sub> та конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, золото - у гарячій конц. H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, насиченому хлором розчині HCl, суміші хлоридної кислоти та натрій гіпохлориту та царській горілки:



У двох останніх випадках взаємодія відбувається за рахунок окиснення золота атомарним хлором та утворення аніонного комплексу.

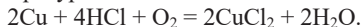
Дещо активніша мідь реагує з дуже концентрованими галогеноводневими кислотами (окрім фторидної) за рахунок зв'язування іонів Cu<sup>+</sup> у міцні аніонні комплекси:



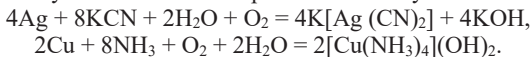
Аналогічний окисно-відновний процес, зумовлений комплексоутворенням, перебігає у розчинах ціанідів:



Мідь та срібло можуть взаємодіяти з хлороводнем у присутності окисника (кисню) та при високій температурі:

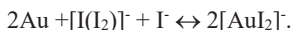


У відсутності окисників мідь, срібло та золото стійкі до дії розчинів та розплавів гідроксидів лужних елементів, проте завдяки комплексоутворенню вони можуть реагувати із ціанідами лужних металів та з розчином аміаку:



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 дийодойодат калію та калій йодид, утворюється водорозчинний комплекс ауруму(+1):



Цю реакцію застосовують при переробці золотовмісних відходів.

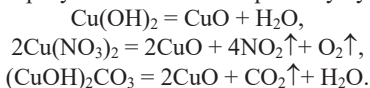
При нагріванні золото також реагує з полісульфідами та тіосульфатами лужних металів з утворенням тіосолей, з розчином ферум(III) хлориду.

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<sub>5</sub>Sn, Cu<sub>3</sub>Al, Au<sub>3</sub>Hg, AuHg, AuHg<sub>3</sub>, Ag<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>, Ag<sub>5</sub>Hg<sub>8</sub>.

### Сполуки купруму(II)

Купрум(II) оксид у промисловому масштабі добувають окисненням мідної стружки киснем повітря (< 400 °C), а у лабораторних умовах - термічним розкладанням гідроксиду, нітрату або основного карбонату купруму(II):



Купрум(II) оксид можна добути також прожарюванням сульфату:



CuO чорного кольору, у воді практично нерозчинний.

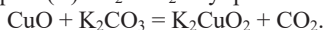
Купрум(II) оксид - амфотерна речовина, переважають у нього основні властивості. У кислотах він розчиняється, утворюючи відповідні солі Cu<sup>2+</sup>:



Легко розчиняється у водному розчині аміаку з утворенням комплексних сполук:



При сплавленні CuO з лугами, оксидами та карбонатами лужних металів утворюються темно-сині купрати(II) M<sup>+</sup><sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> - куприти:

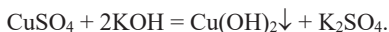


Купрум(II) оксид виявляє окисні властивості. Він легко відновлюється до металу воднем або карбон(II) оксидом при ~250 °C. При нагріванні із різними органічними речовинами CuO окиснює їх, перетворюючи Карбон на карбон діоксид, а Гідроген - на воду та відновлюючись при цьому у металеву мідь. На цьому засноване застосування CuO в органічному кількісному аналізі.

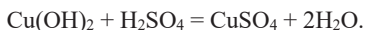
При 1026 °C CuO розкладається:



Купрум(II) гідроксид випадає при обробці розчинів солей купруму(II) гідроксидами лужних металів:



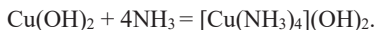
Cu(OH)<sub>2</sub> - речовина блакитного кольору, у воді практично нерозчинний. Це слабка основа, що має невеликою мірою амфотерні властивості. Розчиняється у кислотах з утворенням солей:



При нагріванні  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  розчиняється у концентрованих розчинах лугів, утворюючи сині гідроксокупрати(II) - куприти:



Купрум(II) гідроксид легко розчиняється у водному розчині аміаку з утворенням розчину темно-синього кольору, що містить тетраамінкупрум(II) гідроксид, що є сильною основою:

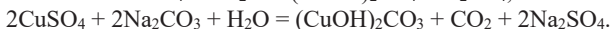
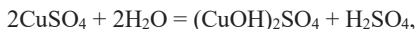


Цей розчин (реактив Швейцера) має здатність розчиняти клітковину, що використовується у виробництві штучного шовку.

Вже при слабкому нагріванні ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) навіть під водою купрум(II) гідроксид розкладається на оксид та воду.

Солі купрум(II). Більшість солей купруму(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 купруму(II), і в деяких кристалогідратах. У твердому стані забарвлення солей різне. Наприклад:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – зелений,  $\text{CuSO}_4$  – білий,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – синій,  $\text{CuS}$  – чорний.

Розчинні солі купруму(II) гідролізуються з утворенням малорозчинних основних солей:



Для солей купруму(II) можливий прояв окисних властивостей. Так, спроби добути у розчині купрум(II) йодид, купрум(II) ціанід та купрум(II) роданід (тіоціанат) приречені на невдачу, оскільки перебігають окисно-відновні реакції:

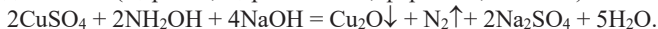


Усі розчинні солі купруму(II) отруйні: спричиняють болі у шлунку та блювоту при попаданні всередину, дратують очі та шкіру, часто викликають алергічні дерматити.

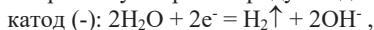
Куприти - солі, що містять комплексний іон  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ , синього кольору. Деякі з них виділені у вільному стані:  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ . Куприти дуже нестійкі, у водних розчинах легко розкладаються, виділяючи купрум(II) гідроксид в осад, що свідчить про слабкість його кислотних властивостей. При нагріванні вище  $200^\circ\text{C}$  гідроксокуприти втрачають воду і перетворюються на відповідні діоксокупрати(II):  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$ ,  $\text{BaCuO}_2$ .

#### Сполуки купруму(I, III). Сполуки аргентуму та ауруму

Купрум(I) оксид. У лабораторних умовах  $\text{Cu}_2\text{O}$  виділяють з лужних розчинів  $\text{Cu}(\text{II})$  дією відновників (гідразин, гідроксиламін, формалін, глюкоза):



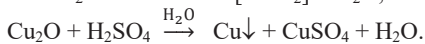
Промисловий спосіб добування  $\text{Cu}_2\text{O}$  заснований на використанні електролізу водного розчину натрій хлориду з мідним анодом:



Купрум(І) оксид можна добути також при термічному розкладанні  $\text{CuO}$  та при прямій взаємодії міді з киснем при  $800^\circ\text{C}$ .

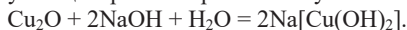
$\text{Cu}_2\text{O}$  червоного кольору, у воді нерозчинний, з водою не взаємодіє.

$\text{Cu}_2\text{O}$  амфотерний. З кислотами реагує з утворенням солей  $\text{Cu}^+$ , які або утворюють комплекси, або диспропорціонують:



$\text{Cu}_2\text{SO}_4$  можна добути лише дією 100 %-ної  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Кислотна природа  $\text{Cu}_2\text{O}$  виявляється при взаємодії з відповідними основними сполуками. При сплавленні з оксидами лужних елементів утворює купрати(І) складу  $\text{NaCuO}$ . Дещо розчинний у концентрованих розчинах лугів:



Кислотні властивості  $\text{Cu}_2\text{O}$  менш виражені, ніж у  $\text{CuO}$ .

Купрум(І) оксид розчиняється в аміаку з утворенням амінів:



$\text{Cu}_2\text{O}$  дуже стійкий до нагрівання, він має найбільшу термічну стійкість зі всіх оксидів та гідроксидів підгрупи Купруму ( $t_{\text{розкл.}} = 1800^\circ\text{C}$ ).

Купрум(І) гідроксид  $\text{CuOH}$ , що відповідає оксиду  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 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.

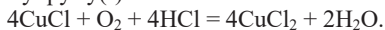
Солі купруму(І) утворюються при відновленні відповідних сполук  $\text{Cu(II)}$ . Наприклад:



Малостійкий комплекс  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$  при сильному розбавленні водою розчину дисоціює на  $\text{HCl}$  та  $\text{CuCl}$ , причому купрум(І) хлорид випадає в осад.

У водному розчині вільний іон  $\text{Cu}^+$  може бути присутнім лише у надзвичайно низькій концентрації. Відомі сполуки купруму(І) або нерозчинні, або є комплексними сполуками.

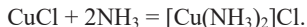
У вологому стані солі купруму(І) легко окиснюються киснем повітря:



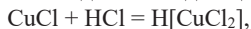
Для них можливі також реакції диспропорціонування:



Більшість солей купруму(І) 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 купруму(I) стійким є сульфід  $\text{Cu}_2\text{S}$ , певну стійкість мають також галогеніди купруму(I), причому стійкість зростає у ряді  $\text{F} - \text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$  ( $\text{CuF}$  невідомий).

#### Комплексні сполуки купруму(II) та купруму(I)

| Ступінь окиснення | 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              | $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{2+}$                                                                                                                               |
|                   |                         |      | Тетраедр               | $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ ,<br>$\text{Cs}_2[\text{CuBr}_4]$                                                                                                |
|                   |                         | 5    | Тригональна біпіраміда | $[\text{Cu}(\text{dipy})_2\text{I}]^+$                                                                                                                        |
|                   |                         |      | Квадратна піраміда     | $[\text{Cu}(\text{ДМГ})_2]_2$ (тв)                                                                                                                            |
|                   |                         | 6    | Викривлена октаедрична | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,<br>$\text{K}_2\text{CuF}_4$ ,<br>$\text{K}_2[\text{CuEDTA}]$ ,<br>$[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ |

Купрум, Аргентум та Аурум в усіх своїх ступенях окиснення є ефективними комплексоутворювачами. Більшість розчинних сполук Купруму, Аргентуму та Ауруму є комплексними сполуками.

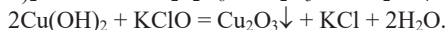
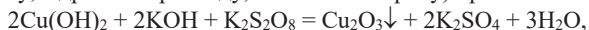
З ацидокомплексів  $\text{Cu(I)}$  найстійкіші ціанідні. Так, для  $[\text{CuCl}_2]^-$   $K_{\text{ст}} = 2 \cdot 10^5$ , для  $[\text{CuBr}_2]^-$  -  $8 \cdot 10^6$ , для  $[\text{CuI}_2]^-$  -  $7 \cdot 10^8$ , а для  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  -  $1 \cdot 10^{24}$ . Аквакомплекси  $\text{Cu}^+$  нестійкі, набагато стійкіші аміакати. Для купруму(I) поряд із комплексами без  $\pi$ -зв'язків відомі комплекси з лігандами  $p\pi$ - та  $d\pi$ -типу, наприклад з олефінами та ацетиленом.

Для купруму(II) характерні як катіонні, так само й 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  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  ( $K_{\text{ст}} = 1 \cdot 10^{20}$ ).

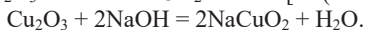
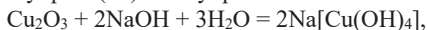
З аніонних комплексів для купруму(II) характерні гідроксокупрати(II) типу  $\text{M}^+_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ , галогенокупрати(II) типу  $\text{M}^+[\text{Cu}\Gamma_3]$  та  $\text{M}^+_2[\text{Cu}\Gamma_4]$ . Цілоком стійкі і добре розчинні у воді ціанокупрати(II) типу  $\text{M}^+_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$ . Відомі також аніонні комплекси  $\text{Cu(I)}$  з карбонат-, сульфат- та 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 купруму(III)

Купрум(III) оксид  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  можна добути дією на  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  сильних окисників (калій персульфату, гідроген пероксиду, калій гіпохлориту) при  $-20^\circ\text{C}$ :



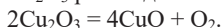
$\text{Cu}_2\text{O}_3$  – кристалічна речовина червоного кольору. З гідроксидами лужних металів утворює гідроксокупрати(III) або купрати:



$\text{Cu}_2\text{O}_3$  - дуже сильний окисник, наприклад, він окиснює хлоридну кислоту до хлору:



При нагріванні вже до  $100^\circ\text{C}$   $\text{Cu}_2\text{O}_3$  розкладається:



Купрати деяких лужних і лужноземельних металів можна добути, наприклад, нагріванням суміші оксидів в атмосфері кисню.  $\text{KCuO}_2$  - сполука, побудована у вигляді плоского квадрату, блакитно-сталевого кольору, діамантітна.

Купрати нестійкі, при підкисленні розкладаються з виділенням кисню:



#### Сполуки аргентуму(I)

Аргентум(I) оксид добувають за обмінними реакціями з розчинних солей:

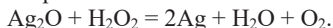


$\text{Ag}_2\text{O}$  - речовина коричневого кольору, трохи розчинний у воді, причому розчин має лужну реакцію:



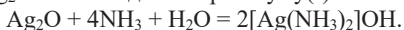
$\text{Ag}_2\text{O}$  амфотерний. З кислотами взаємодіє з утворенням простих солей ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), поглинає з повітря карбон діоксид, утворюючи аргентум(I) карбонат. Кислотна природа  $\text{Ag}_2\text{O}$  виявляється у його здатності утворювати аргентати(I) при розчиненні у концентрованих розчинах лугів та при сплавленні з оксидами лужних елементів.

Аргентум(I) оксид - сильний окисник, наприклад, по відношенню до гідроген пероксиду та деяких органічних речовин:

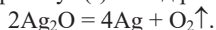


У концентрованих лужних розчинах  $\text{Ag}_2\text{O}$  відновлюється легше, ніж у воді.

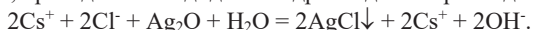
Аміак переводить  $\text{Ag}_2\text{O}$  в катіон діамінаргентуму(I):



При нагріванні вище  $160^\circ\text{C}$  аргентум(I) оксид розкладається:



Аргентум(I) оксид застосовують у неорганічній хімії для перетворення розчинних хлоридів, бромідів або йодидів на гідроксиди. Наприклад:



Аргентум(I) гідроксид  $\text{AgOH}$  існує лише у дуже розбавленому розчині, при виділенні він розкладається:



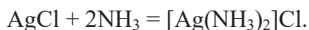
Добути темний осад  $\text{AgOH}$  вдається лише при низьких температурах ( $-50^\circ\text{C}$ ) із спиртових розчинів аргентум(I) нітрату осадженням гідроксид-йонами. Досягши кімнатної температури, він повністю розкладається.

$\text{AgOH}$  - амфоліт із сильніше вираженими основними властивостями. Аргентум гідроксид є досить сильною основою. Це підтверджується тим, що солі аргентуму не гідролізуються.

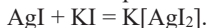
Розчинні та нерозчинні солі аргентуму. З солей аргентуму(I) розчинні у воді  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgClO}_3$ . Погано розчинні  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,

AgCN, AgSCN, Ag<sub>2</sub>S. Розчинність галогенідів AgГ зменшується при переході від AgF до AgI. Все галогеніди аргентуму стійкі, плавляться без розкладання.

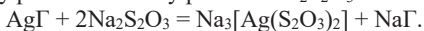
Хлорид та бромід аргентуму розчиняються у надлишку розбавленого розчину аміаку з утворенням аміакатів:



AgI не розчиняється за цих умов. Його можна розчинити у надлишку йодиду металу:



Всі галогеніди аргентуму розчиняються у розчині Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Комплексні сполуки аргентуму(I). Відомо безліч комплексів аргентуму(I) як у розчинах, так і у твердому стані з лігандами, здатними утворювати π-зв'язки, і з лігандами, що не мають такої здатності. Найстійкіші комплекси Ag<sup>+</sup> мають лінійну структуру L-Ag-L (к.ч. 2) в результаті sp-гібридизації близьких за енергією АО. К.ч. аргентуму сильно залежить від природи лігандів, і різноманітність відомих комплексів обумовлено здатністю іона Ag<sup>+</sup> утворювати зв'язки за рахунок гібридних орбіталей sp<sup>2</sup> і sp<sup>3</sup>, а також і sp. До числа лінійних комплексів відносяться, наприклад, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

З лігандами, що мають d<sub>π</sub>-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)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>.

Так само як і для купрум(І), аквакомплекси аргентуму нестійкі. Набагато стійкіші аміакати: для [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> pK 3,32, для [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> pK 7,23.

З ацидокомплексів Ag + найстійкіші ціанідні. Так, для [AgCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> pK 5,04, [AgBr<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 7,34, [AgI<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 11,74, [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 19,85, [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> 13,46.

Процес сріблення. Метали покривають сріблом гальванічним методом. До складу електролітичних ванн входять Na[Ag(CN)<sub>2</sub>], NaCN, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а також органічні сполуки Сульфору і натрій селеніт як поліруючі добавки.

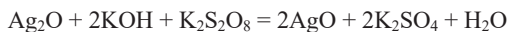
Срібні гальванічні покриття застосовуються для захисту від корозії і надання красивого зовнішнього вигляду, тобто як захисно-декоративні, для підвищення електричної провідності, поліпшення відбивної здатності поверхні.

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 аргентуму(I) та відновник – глюкозу або формальдегід. При нагріванні розчину на поверхні скла або пластмаси виділяється металеве срібло у вигляді щільного блискучого дзеркального шару:



Бінарні сполуки у ступенях окиснення +2 і +3 для аргентуму нестабільні. Відомо всього дві бінарні сполуки Ag<sup>2+</sup>: оксид AgO і фторид AgF<sub>2</sub>.

Аргентум(II) оксид можна добути окисненням Ag<sub>2</sub>O персульфатом у лужному середовищі при ~90 °C:



або дією озону на металеве срібло або Ag<sub>2</sub>O.

Аргентум(II) оксид відповідає формулі  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ .  $\text{AgO}$  - чорний порошок, нерозчинний у воді.

$\text{AgO}$  є сильним окисником, розчиняється у кислотах з виділенням кисню:



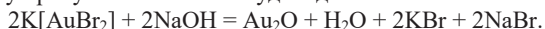
При  $100\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{AgO}$  розкладається. Анодне окиснення  $\text{AgO}$ , розчиненого в  $\text{HClO}_4$ , веде до утворення  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , який вмиє розкладається при виділенні з розчину.

Нестійкі і нехарактерні ступені окиснення +2 і +3 для Аргентуму значно стабілізуються за рахунок комплексоутворення.

Добути 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 окисниками.

#### Оксиди ауруму та їхні гідрати

Аурум(I) оксид добувають непрямым шляхом: при дії  $\text{KOH}$  на сполуки  $\text{Au(I)}$  або на сполуки  $\text{Au(III)}$  у присутності якого-небудь відновника:



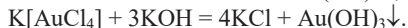
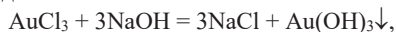
$\text{Au}_2\text{O}$  - речовина сіро-фіолетового кольору, нерозчинна у воді. Легко диспропорціонує:



При нагріванні до  $200\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{Au}_2\text{O}$  розпадається на компоненти.

Нестійкий  $\text{AuOH}$  є основою середньої сили.

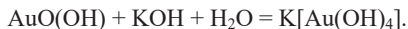
Оксид і гідроксид ауруму(III). При дії лугів на розчини  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$  осідає аурум(III) гідроксид:



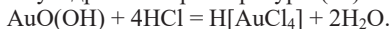
При висушуванні  $\text{Au(OH)}_3$  утворюється метегідроксид  $\text{AuO(OH)}$ , а при обережному нагріванні до  $140\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$  утворюється оксид  $\text{Au}_2\text{O}_3$ .

$\text{Au}_2\text{O}_3$  ( $\Delta H^\circ_{f,298} = +79\text{ кДж/моль}$ ) - чорно-бурий порошок, не розчиняється у воді і не реагує з нею. Є амфотерною сполукою з переважанням кислотних ознак. Взаємодіє як з кислотами, так само і з лугами. При нагріванні вище  $160\text{ }^\circ\text{C}$  розкладається на  $\text{Au}$  і  $\text{O}_2$ .

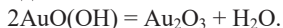
Метегідроксид  $\text{AuO(OH)}$  - оранжевий порошок. Має амфотерний характер, причому кислотний характер виражений сильніше. Тому він практично не реагує з розведеними кислотами, але легко взаємодіє з розбавленими розчинами сильних основ з утворенням гідроксокомплексів:



У конц.  $\text{HCl}$  переходить у гідроген тетрахлораурат(III):



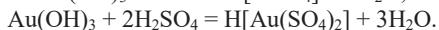
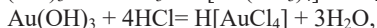
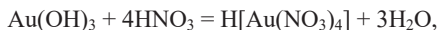
При  $150\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{AuO(OH)}$  розкладається:



Аурум(III) гідроксид  $\text{Au(OH)}_3$  ( $\Delta G^\circ_{f,298} = -350\text{ кДж/моль}$ ) - речовина бурого кольору. Він амфотерний, причому кислотна функція у нього виражена сильніше основної. Легко розчиняється у лугах, утворюючи гідроксоаурати(III):



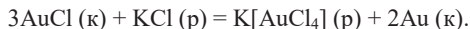
Навіть розчинення у кислотах  $\text{Au}(\text{OH})_3$  відбувається за рахунок утворення аніонних комплексів:



Через те, що кислотний характер виражений сильніше,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  був названий золотою кислотою, а відповідні солі - ауратами. Аурати - солі  $\text{Au}(\text{OH})_3$  з основами - походять від комплексної кислоти  $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ , наприклад жовтий  $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , зелений  $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  мало розчинний у воді.

Солі та комплексні сполуки ауруму. Солі ауруму(III) стійкіші, ніж солі ауруму(I). Так, для  $\text{AuCl}_3$  (к)  $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -48,5$  кДж/моль, а для  $\text{AuCl}$   $\Delta G^\circ_{\text{f}, 298} = -18,0$  кДж/моль.

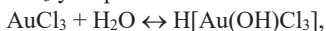
Так само як і у аргентуму, у ауруму в ступені окиснення +1 важкорозчинні хлорид, бромід та йодид ( $\text{ДР} \approx 10^{-16}$ ). Солі, так само як і інші сполуки ауруму(I), дуже легко диспропорціонують:



Галогеніди ауруму(III) добре розчиняються у воді і в органічних розчинниках, які є донорами. Прості нітрати, сульфати і карбонати ауруму(III) невідомі; у водному розчині вони повністю гідролізуються, а у сильноокислму середовищі утворюють комплексні кислоти. Галогеніди ауруму(III) також схильні до гідролізу, для  $\text{AuF}_3$  необоротного:



При розчиненні у воді  $\text{AuCl}_3$  утворюються аніонні комплекси:

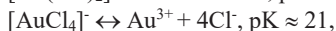
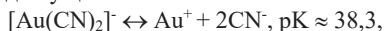


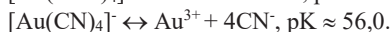
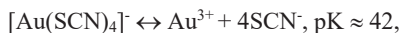
Утворена кислота  $\text{H}_2[\text{AuOCl}_3]$  з іонами  $\text{Ag}^+$  дає важкорозчинну сіль  $\text{Ag}_2[\text{AuOCl}_3]$ .

При дії на галогеніди  $\text{Au}(\text{III})$  надлишку концентрованої галогеноводневої кислоти утворюються комплексні іони  $[\text{AuBr}_4]^-$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

| Ступінь окиснення | Електронна конфігурація | К.ч. | Геометрія сполуки    | Приклади сполук                                                |
|-------------------|-------------------------|------|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| +1                | $d^{10}$                | 2    | Лінійна              | $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , $[\text{AuI}_2]^-$              |
|                   |                         | 4    | Тетраedr             | $[\text{Au}(\text{diars})_2]^+\text{I}^-$                      |
| +3                | $d^8$                   | 4    | Плоска               | $[\text{AuBr}_4]^-$ , $[\text{AuCl}_4]^-$ , $[\text{AuF}_4]^-$ |
|                   |                         | 5    | Тригональна піраміда | $[\text{Au}(\text{diars})_2\text{I}]^{2+}$                     |
|                   |                         | 6    | Октаedr              | $[\text{AuBr}_6]^{3-}$ , $\text{KAuF}_4$                       |

Оскільки домінуючу роль для здатності до комплексування елементів ІВ-групи відіграє  $\pi$ -зв'язування спарених електронів  $(n-1)d$ -оболонки з лігандами, то при переході від Купруму до Ауруму здатність до утворення комплексів зростає внаслідок лабільності  $d$ -електронних пар у важких елементів. Аурум дає ряд стійких комплексів у ступенях окиснення +1 та +3, що у значній мірі визначає всю хімічну поведінку цього елемента:



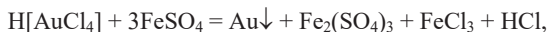


Висока стійкість ціанідних та роданідних комплексів  $\text{Au}^{3+}$  визначається накладенням двох факторів: збільшенням ступеня окиснення комплексоутворювача і потужним кристалічним полем  $\text{CN}^-$  і  $\text{SCN}^-$ , які стоять на початку спектрохімічного ряду.

Найвідомішими сполуками ауруму є кислота  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  та її натрієва сіль.

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$  – гідрогенхлороаурат(III) (золотохлороводнева кислота, тетрахлорозолота кислота) - утворюється при розчиненні золота у царській горілці або у насиченій хлором  $\text{HCl}$ .  $K_{\text{ст}} [\text{AuCl}_4]^- = 2 \cdot 10^{21}$ . 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. Так само як сама кислота, так і багато її солей (хлороауратів) добре розчинні не лише у воді, але і в деяких органічних розчинниках (спирт, ефір).

Сполуки ауруму є окисниками і відновлюються легше, ніж сполуки аргентуму. Наприклад:



$$E^\circ [\text{AuCl}_4]^-/\text{Au} = 0,995 \text{ В.}$$

При пропусканні крізь водний розчин  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  аміаку в присутності амоній нітрату утворюється  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$  з плоскочватратною структурою катіону.

При нагріванні  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  утворюється  $\text{AuCl}_3$ , потім хлорид ауруму(I) і ауруму(III)  $\text{Au}[\text{AuCl}_4]$  і, нарешті,  $\text{AuCl}$ . При подальшому нагріванні втрачається увесь хлор і залишається чисте золото.

#### Зміна характерних ступенів окиснення у ряді Купрум – Аргентум - Аурум

Купрум, Аргентум і Аурум кожен у своєму періоді є передостанніми d-елементами. Проте їхні атоми містять на (n-1)d-підрівні не 9, а 10 електронів, оскільки структура (n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>1</sup> стійкіша, ніж (n-1)d<sup>9</sup>ns<sup>2</sup>. 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 лише один s-електрон. Загальним ступенем окиснення елементів IB групи є +1, пов'язаний із втратою цього електрона. Однак стійкий цей ступінь окиснення лише у Аргентуму за рахунок особливої міцності 4d<sup>10</sup>-конфігурації. Міцність пояснюється тим, що ця конфігурація сформувалася вже у Паладію - елементу VIIIВ групи, що передує Аргентуму у Періодичній системі. Конфігурації же 3d<sup>10</sup> (у Купруму) і 5d<sup>10</sup> (у Ауруму) набагато більшою мірою схильні до збудження і розпарювання d-електронів з переходом у р-підрівень. Тому у Купруму з'являється стійкий ступінь окиснення +2, а у Ауруму, де позначається додатковий відштовхуючий вплив електронів 4f<sup>14</sup>-екрану, - ступінь окиснення +3.

Таким чином, для Купруму найхарактерніші сполуки зі ступенями окиснення +1 і +2, для Аргентуму +1, для Ауруму +1 і +3. Отже, Купрум, Аргентум і Аурум є єдиними елементами, які можуть давати сполуки, де вони проявляють ступінь окиснення вище номера групи Періодичної системи, до якої належать.

#### 14. Елементи ІІВ групи Періодичної системи

Цинк, Кадмій та Меркурій – елементи побічної підгрупи ІІ групи. Їхні атоми мають по два електрони у зовнішній оболонці. Лише ці електрони беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, тому Zn, Cd та Hg максимально двовалентні. Деякі константи і характеристики елементів ІІВ групи представлені у табл. 14.1.

Мінерали Цинку, Кадмію та Меркурію. За поширеністю у природі елементи побічної підгрупи ІІ групи стоять далеко за відповідними елементами головної підгрупи. Цинк посідає 23-є місце за поширеністю, а Кадмій і Меркурій представлені у земній корі більш скромно. Проте вони здавна добре відомі, тому що утворюють локальні родовища та відносно легко витягуються з руд. Цинк і Кадмій внаслідок їхньої значної хімічної активності трапляються у природі лише 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), циннабарит.

Трапляються також карбонати:

ZnCO<sub>3</sub> – смітсоніт (ізоструктурний із CaCO<sub>3</sub>), каламін, благородний галмей, цинковий шпат,

CdCO<sub>3</sub> – отавит.

Важливими рудами є також

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – вілеміт,

ZnO – цинкіт,

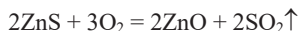
Zn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – геміморфіт, звичайний галмей.

Цинк і кадмій звичайно містяться у поліметалевих рудах і є супутниками Плюмбуму, Купруму, Аргентуму.

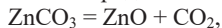
##### Добування цинку, кадмію та ртуті

Добування цинку та кадмію в промислових умовах тепер здійснюють переважно двома способами: пірометалургійним і електрохімічним.

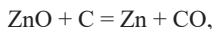
Пірометалургійний спосіб складається з 1) окисного випалювання сульфідного концентрату



або термічного розкладання карбонатної породи



2) відновлення цинку або кадмію за допомогою вугілля, водню або інших відновників

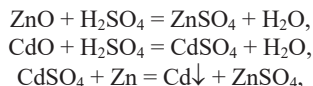


3) сублімації металу.

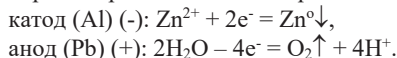
В електрохімічному способі ZnO, що містить домішку CdO, добутий при окисному випалюванні, обробляють сульфатною кислотою та з добутого розчину виділяють кадмій відновленням його надлишком цинкового пилю:

Таблиця 14.1. Деякі константи і характеристики елементів ІВ групи

|                                                                        | Zn                          | Cd                          | Hg                                |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Порядковий номер                                                       | 30                          | 48                          | 80                                |
| Атомна маса                                                            | 65,37                       | 112,40                      | 200,59                            |
| Зовнішня електронна конфігурація                                       | $3d^{10}4s^2$               | $4d^{10}5s^2$               | $5d^{10}6s^2$                     |
| Металевий радіус атома, нм                                             | 0,139                       | 0,156                       | 0,160                             |
| Умовний радіус іона $E^{2+}$ , нм                                      | 0,083                       | 0,099                       | 0,112                             |
| Енергія іонізації, eВ                                                  |                             |                             |                                   |
| I                                                                      | 9,394                       | 8,994                       | 10,438                            |
| II                                                                     | 17,964                      | 16,908                      | 18,756                            |
| III                                                                    | 39,7                        | 37,5                        | 32,4                              |
| Спорідненість до електрону, eВ                                         | 0,09                        | -0,27                       | -0,19                             |
| Відносна електронегативність (за Полінгом)                             | 1,6                         | 1,7                         | 1,9                               |
| Масові числа природних ізотопів                                        | 64, 66, 67, 68, 70          | 106, 108, 110-114, 116      | 196, 198, 199, 200, 201, 202, 204 |
| Вміст у земній корі                                                    |                             |                             |                                   |
| мол. частки, %                                                         | $1,5 \cdot 10^{-3}$         | $7,6 \cdot 10^{-6}$         | $7 \cdot 10^{-7}$                 |
| мас. частки, %                                                         | $8,3 \cdot 10^{-3}$         | $1,3 \cdot 10^{-5}$         | $7 \cdot 10^{-6}$                 |
| Густина, г/см <sup>3</sup> (25 °C)                                     | 7,13                        | 8,65                        | 13,55                             |
| $t_{пл}$ , °C                                                          | 420                         | 321                         | -39                               |
| $t_{кип}$ , °C                                                         | 906                         | 766                         | 357                               |
| Твердість за Брінеллем                                                 | 32,7                        | 22                          | -                                 |
| Електропровідність (Hg = 1)                                            | 16                          | 13                          | 1                                 |
| Колір                                                                  | синювато-білий              | синювато-білий              | сріблясто-білий                   |
| Ступінь окиснення                                                      | +2                          | +2                          | +1, +2                            |
| Стандартна ентальпія атомізації металу при 25 °C. кДж на 1 моль атомів | 130,5                       | 111,7                       | 61,5                              |
| Стандартний електродний потенціал $\phi^0$ , $E^{2+}/E$ , В            | -0,762                      | -0,402                      | +0,854                            |
| Оксиди                                                                 | ZnO (білий)                 | CdO (коричневий)            | HgO (жовтий та червоний)          |
| Гідроксиди                                                             | Zn(OH) <sub>2</sub> (білий) | Cd(OH) <sub>2</sub> (білий) | Нестійкі                          |
| Сульфіді                                                               | ZnS (білий)                 | CdS (жовтий)                | HgS (чорний та червоний)          |

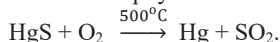


а фільтрат направляють на електролітичне добування цинку:



Виділений з розчину кадмій разом із залишком цинку обробляють теплим і вологим повітрям для перетворення кадмію в оксид, який потім переводять за допомогою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у сульфат. З добутого розчину кадмій виділяють електрохімічно, так само як і цинк, на катоді.

Ртуть добувають випалюванням кіноварі у високих печах:



Від більшості домішок ртуть очищають промиванням 20 %-ним розчином  $\text{HNO}_3$ , 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 легкий метал.

Подібно до ізоstrukturних 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 ромбодричний 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.

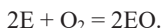
Хімічні властивості. За хімічною активністю цинк та його аналоги поступаються лужноземельним металам. Цинк, кадмій та ртуть за своєю хімічною поведінкою дещо нагадують перехідні елементи першої групи. Так само як і в ІВ групі, хімічна активність металів зверху вниз падає. Відповідно зменшуються негативні значення стандартних ентальпій та ізобарних потенціалів утворення однотипних сполук. Наприклад:

|                                     | ZnO  | CdO  | HgO   | ZnS  | CdS  | HgS |
|-------------------------------------|------|------|-------|------|------|-----|
| $\Delta H_{f,298}^\circ$ , кДж/моль | -348 | -255 | -91   | -209 | -152 | -58 |
| $\Delta G_{f,298}^\circ$ , кДж/моль | -318 | -226 | -58,5 | -204 | -147 | -51 |
| $t_{\text{розкл.}}$ , °C            | 1950 | 1813 | 400   |      |      |     |

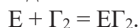
Хімічно найактивнішим з металів ІІВ групи є цинк. На повітрі метали ІІВ групи втрачають блиск, оскільки вкриваються оксидною плівкою, плівка на поверхні цинку

містить також основний карбонат. Завдяки цій плівці цинк, кадмій та ртуть стійкі на повітрі.

При нагріванні цинк та кадмій легко утворюють оксиди, ртуть окиснюється повільно:

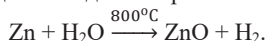


Оскільки рідкий стан полегшує хімічну взаємодію, то з сіркою ртуть взаємодіє на холоді, для цинку та кадмію необхідне нагрівання, утворюються сполуки типу ES. Легше, ніж цинк та кадмій, ртуть взаємодіє також з галогенами:

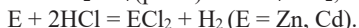
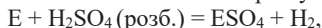


Всі три метали безпосередньо реагують з фосфором, селеном та іншими неметалами.

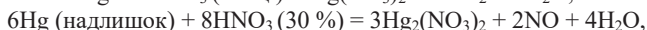
У ряді напруг цинк розташований лівіше за залізо, кадмій – дещо правіше за нього, а ртуть – значно правіше за водень. Незважаючи на те, що цинк та кадмій більш металеві, ніж водень, вони практично не витісняють його з води, оскільки поверхня металів покрита захисною плівкою. Проте при температурі червоного гартування розплавлений цинк витісняє водень з водяної пари:



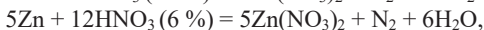
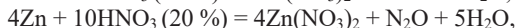
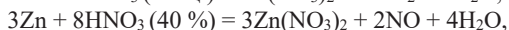
Цинк та кадмій легко реагують з кислотами, що не мають окисних властивостей, з виділенням водню, ртуть же з такими кислотами не реагує.



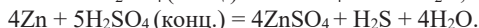
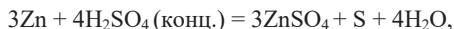
Ртуть розчиняється лише у кислотах, що є досить сильними окисниками за рахунок своїх аніонів. При цьому можуть утворитися похідні як Hg(I), так і Hg(II):



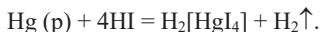
Цинк та кадмій по відношенню до HNO<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> поведуться значно активніше. Склад продуктів відновлення визначається концентрацією розчину кислоти. На напрямок перебігу процесу впливають також температура, кількість кислоти, чистота металу, час проведення реакції. Наприклад, цинк дуже розбавлену HNO<sub>3</sub> відновлює до іону амонію, а нітрати у лужному середовищі – до аміаку:



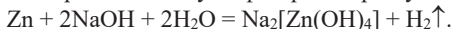
Концентровану сульфатну кислоту при нагріванні він може відновити до S та H<sub>2</sub>S:



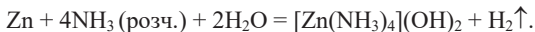
За рахунок сильного комплексоутворення ртуть здатна витіснити водень з йодидної кислоти:



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 амоній хлориду:

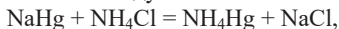


Сплави ртуті з металами носять назви амальгам. Амальгами утворюють Na, K, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb. Невідомі амальгами Mn, Fe, Co, Ni.

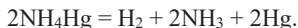
Амальгами можна добути розтиранням або навіть простим перемішуванням металу із ртуттю.

Амальгами можуть бути «твердими розчинами» (наприклад, амальгама кадмію) та інтерметалевими сполуками. Наприклад, золото дає  $\text{Hg}_3\text{Au}_2$ ,  $\text{HgAu}_3$ ; натрій утворює із ртуттю сім сполук:  $\text{NaHg}_2$ ,  $\text{NaHg}_4$ ,  $\text{NaHg}$ ,  $\text{Na}_{12}\text{Hg}_{13}$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}$  тощо; калій – п'ять, найстійкіша –  $\text{KHg}_2$ .

Амальгами срібла, золота та олова знаходять застосування у стоматології. Амальгама натрію у лабораторних умовах застосовується як відновник. При змішуванні її з насиченим на холоді амоній хлоридом утворюється амальгама амонію у вигляді пластівчастого об'ємистого осаду:



яка поступово розкладається:



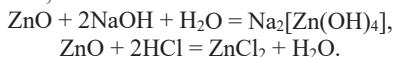
#### Зміна кислотно-основних властивостей оксидів та гідроксидів у ряді

##### Zn(II) - Cd(II) - Hg(II)

Оксиди ZnO та CdO утворюються при згорянні металу на повітрі або при піролітичному розкладанні карбонатів або нітратів. Червоний HgO можна добути обережним піролізом нітратів  $\text{Hg}^{2+}$  або  $\text{Hg}_2^{2+}$ , взаємодією ртуті з киснем при 300-350 °C або нагріванням лужного розчину  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ . Жовтий HgO утворюється при додаванні  $\text{OH}^-$  до водного розчину  $\text{Hg}^{2+}$ .

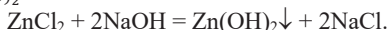
У ряді ZnO – CdO - HgO зменшується стійкість оксидів та посилюється забарвлення: ZnO – білий, CdO – коричневий, HgO – червоний. Все це тверді речовини, що не взаємодіють з водою.

З оксидів підгрупи Цинку амфотерність виявляє лише цинк оксид, що взаємодіє як з розчинами сильних основ, так само і кислот:

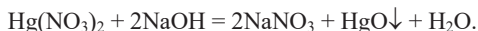


Оксиди кадмію та ртуті виявляють основний характер, їхня взаємодія з кислотами призводить до утворення солей.

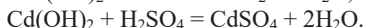
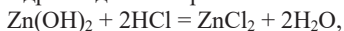
Гідроксиди  $Zn(OH)_2$  та  $Cd(OH)_2$  випадають в осад при дії основ на розчини солей.  
 $ДР_{Zn(OH)_2} \sim 10^{-11}$ ,  $ДР_{Cd(OH)_2} \sim 10^{-14}$ .



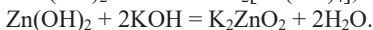
Аналогічний їм ртутній гідроксид  $Hg(OH)_2$  відщеплює воду вже у момент утворення. Тому при дії сильних лугів на солі ртуті(II) виділяється жовтий ртутний(II) оксид:



$M(OH)_2$  – амфотерні сполуки з переважанням основних властивостей, із зростанням радіусу іону амфотерність падає.  $Cd(OH)_2$  – сильніша основа, ніж  $Zn(OH)_2$ , а кислотні властивості кадмій гідроксид виявляє меншою мірою, ніж  $Zn(OH)_2$ . У кислотах обидва гідроксиди легко розчиняються:



Цинк гідроксид розчиняється у надлишку лугів з утворенням гідроксоцинкатів, а при сплавленні з лугами утворює цинкати:

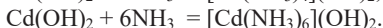


Кадмій гідроксид у лугах розчиняється значно важче – при кип'ятінні з конц. лугом, утворюючи гідроксокадмати:



У відсутності надлишку луку гідроксокадмати легко розкладаються водою.

Гідроксиди цинку та кадмію взаємодіють також з розчинами аміаку з утворенням добре розчинних безбарвних аміакатів:

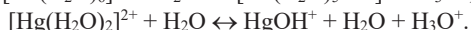
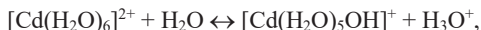


#### Гідроліз солей цинку(II), кадмію(II), ртутію(II)

Іони  $M^{2+}$  безбарвні. Нітрати та сульфати  $M^{2+}$  розчинні у воді. Фториди – важкорозчинні речовини, менш розчинні, ніж інші галогеніди; відносна розчинність зростає у ряді  $ZnF_2 - CdF_2 - HgF_2$ . Це пов'язане не лише з високою енергією ґратки фторидів, але й з тим, що для фторидів, на відміну від інших галогенідів, не характерне утворення фторидних комплексів. Розчинність інших галогенідів падає у ряді  $Cl^- > Br^- > I^-$ . Галогеніди цинку та кадмію розчиняються також у спирті, ацетоні та інших органічних розчинниках.

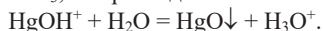
Хлориди, броміди, йодиди, ціаніди  $Cd^{2+}$  та особливо  $Hg^{2+}$  є слабкими електролітами,  $Hg(CN)_2$  практично не дисоціює.

Нормально дисоційовані солі Цинку та його аналогів схильні у розчині до значного гідролізу:



У водних розчинах із вмістом  $Zn(II)$  та  $Hg(II)$  більше 1 моль/л відбувається утворення двоядерних гідроксоаквакомплексів складу  $[E_2(H_2O)_{10}OH]^{3+}$ .

Катіон  $HgOH^+$  залежно від складу розчину може або утворювати малорозчинні основні солі, наприклад  $HgOHNO_3$ , або розпадатися:



### Зміна типу зв'язку в аналогічних сполуках Zn(II), Cd(II), Hg(II)

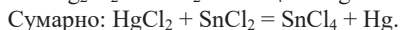
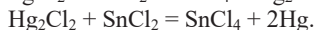
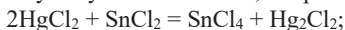
Йонність зв'язку в аналогічних сполуках зменшується у ряді  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg}$  (прояв вторинної періодичності).

Так, у ряді оксидів EO  $\text{ZnO}$  має структуру вюртцита,  $\text{HgO}$  ромбічну структуру, а  $\text{CdO}$  має кристалохімічну будову  $\text{NaCl}$ , що свідчить про більшу йонність  $\text{CdO}$ .

Температура плавлення фториду, хлориду та броміду кадмію набагато вища, ніж у відповідних похідних цинку та ртуті. Крім того,  $\text{CdF}_2$  кристалізується у структурі  $\text{CaF}_2$ . Це говорить про більшу йонність похідних кадмію.

У сполуках ртуті велика частка ковалентного зв'язку. Так, більшість простих розчинних сполук цинку: галогеніди, нітрати, сульфати та ін. – є сильними електролітами, демонструючи тим самим йонний характер зв'язку. Відносно добре розчинні у воді сполуки ртуті:  $\text{HgCl}_2$  – сулема,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  – навпаки, виявляють властивості слабких електролітів. У цих сполуках ізольовані молекули із двома  $\sigma$ -зв'язками мають лінійну структуру ( $sp$ -гібридизація АО ртуті). Галогеніди ртуті у твердому вигляді мають молекулярну ґратку, їхня розчинність у воді від хлориду до йодиду ртуті різко падає. Подібно більшості ковалентно зв'язаних сполук,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  та  $\text{HgI}_2$  розчиняються в органічних розчинниках (етанолі, діетиловому ефірі, бензолі).  $\text{HgCl}_2$  легко сублімує, його гідроліз у водних розчинах незначний.

Сполуки ртуті(II) можуть бути окисниками, наприклад для сулеми  $\text{HgCl}_2$ :



### Комплексні сполуки цинку(II), кадмію(II), ртуті(II)

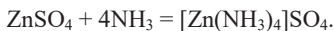
| к.ч. | Зв'язуючі електрони | Геометрія сполуки                                                | Приклади сполук                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------|---------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2    | $sp$                | лінійна                                                          | $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ , $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$                                                                                                                                                                                    |
| 4    | $sp^3$              | тетраedr                                                         | $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ , $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ,<br>$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ,<br>$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ , $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ |
| 5    | $sp^3d$             | викривлена тригонально-біпірамідальна або квадратно-пірамідальна | $\text{Zn}(\text{Acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                                                                                                                                                                                                            |
| 6    | $sp^3d^2$           | октаedr                                                          | $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (лише у кристалах),<br>$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$                                                                                                                                                                           |

Для  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  характерна схильність до комплексоутворення. Оскільки атоми Цинку, Кадмію та Ртуті мають завершену  $d$ -оболонку ( $d^{10}$ ), то ефект стабілізації кристалічним полем лігандів через повну заселеність електронами  $d_y$  і  $d_z$  енергетичних підрівнів в їхніх октаедричних та тетраедричних координаційних сполуках не проявляється. Тому більшість їхніх координаційних сполук безбарвні, а стереохімія визначається винятково розмірами йонів, електростатичними силами та

ковалентністю зв'язків. Вплив розміру йона робить більш імовірним для  $\text{Cd}^{2+}$ , ніж для  $\text{Zn}^{2+}$ , к.ч., рівне шести. Для  $\text{Cd}^{2+}$  це найбільш характерне к.ч. Для цинку(II) найхарактерніше к.ч. 4, а для ртуті(II) приблизно однаково характерні к.ч. 2, 4 і 6.

У хімії координаційних сполук підгрупи Цинку, так само як і у зміні типу зв'язку у простих сполуках, має місце вторинна періодичність. Наприклад,  $\text{pK}_n$  для аміакатів  $[\text{E}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ : 9,46 ( $\text{Zn}^{2+}$ ), 7,12 ( $\text{Cd}^{2+}$ ), 19,28 ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Така ж сама картина найменшої стійкості координаційних сполук кадмію спостерігається також для комплексів з тіосечовиною, а також для ацидокомплексів. Так,  $\text{pK}_n$  для тіосульфатних комплексів  $[\text{E}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ : 8,2 ( $\text{Zn}^{2+}$ ), 6,4 ( $\text{Cd}^{2+}$ ), 24,4 ( $\text{Hg}^{2+}$ ).

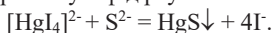
При розчиненні сполук  $\text{E}(\text{II})$  у воді, а також при взаємодії  $\text{EO}$  або  $\text{E}(\text{OH})_2$  з кислотами утворюються стійкі аквакомплекс типу  $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  і  $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Аміакати типу  $[\text{E}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  та  $[\text{E}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  легко утворюються дією аміаку на розчини солей:



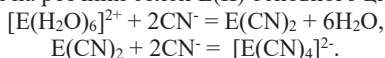
Усі три елементи дають координаційні сполуки з галогенід-йонами. Стійкість таких комплексів зростає у ряді  $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$ , а також росте з переходом від хлору до йоду, що відповідає росту донорної активності галогенід-йонів:

|                     |                        |                        |                        |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                     | $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ | $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ | $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ |
| $\lg K_{\text{ст}}$ | -1,52                  | 1,7                    | 15,22                  |
|                     | $[\text{ZnBr}_4]^{2-}$ | $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ | $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ |
| $\lg K_{\text{ст}}$ | -2,5                   | 2,93                   | 21,00                  |
|                     | $[\text{ZnI}_4]^{2-}$  | $[\text{CdI}_4]^{2-}$  | $[\text{HgI}_4]^{2-}$  |
| $\lg K_{\text{ст}}$ | -0,5                   | 5,4                    | 29,8                   |

Тетрайодомеркуратний аніон, маючи дуже велике значення константи стійкості, не руйнується навіть у дуже сильно лужних середовищах. Лише при додаванні до нього сульфід-йонів випадає чорний сульфід ртуті:



Найміцнішими є комплекси з  $\pi$ -акцепторними лігандами  $\text{CN}^-$  типу  $[\text{E}(\text{CN})_4]^{2-}$ , які легко утворюються при дії на розчини солей  $\text{E}(\text{II})$  основного ціаніду:



Відомі також тіоціанатні комплекси складу  $[\text{E}(\text{NCS})_4]^{2-}$  та  $[\text{E}(\text{NCS})_6]^{4-}$ , де  $\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ . Амбидентатний ліганд  $\text{NCS}^-$  зв'язаний з комплексоутворювачем  $\text{E}$  порізно:  $\text{Zn-NCS}$ ,  $\text{Cd-SCN}$  (за винятком  $\text{Cs}_2[\text{Cd}(\text{NCS})_6]$ ) та  $\text{Hg-SCN}$ . Стійкість комплексів також зростає від цинку до ртуті.

Стійкі гідросокомплекси утворює Цинк:  $\text{M}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  та  $\text{M}'_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{M}' = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) і дуже нестійкі – Кадмій. Ртутірід гідросокомплексів не утворює.

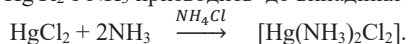
Утворення комплексів для  $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$  трохи менш характерне, ніж для  $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ , але більш характерне, ніж для лужноземельних металів.

Дітіокарбамати або комплекси цинку з іншими сірковмісними сполуками є важливими прискорювачами процесу вулканізації гуми.

### Амідні сполуки ртутію

Ртутій – 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).

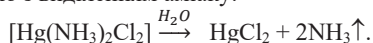
Продукти реакцій взаємодії  $\text{HgCl}_2$  з аміаком залежать від умов реакції. У конц. розчині  $\text{NH}_4\text{Cl}$  взаємодія  $\text{HgCl}_2$  з  $\text{NH}_3$  призводить до випадіння осаду  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ :



Аміакат взаємодіє з розбавленими кислотами:



та розкладається водою з виділенням аміаку:

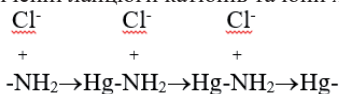


$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  називають білим плавким кристалічним преципітатом. Він має структуру амінокомплексу  $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Hg} \leftarrow \text{NH}_3\text{Cl}_2]$ .

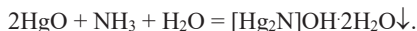
Якщо у розчині немає солей амонію, то замість аміакату виділяється білий осад амідної сполуки ртутію:



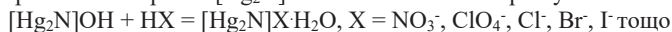
$\text{NH}_2\text{HgCl}$  – неплавкий білий преципітат, що сублімує без плавлення. РСА показав, що в ньому є нескінченні ланцюги катіонів та іони хлору:



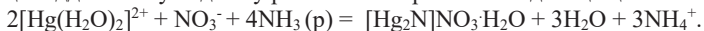
Дуже характерні для ртутію також різні солі імідної основи  $\text{Hg}_2\text{NOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (основа Міллона), яка у вигляді жовтого осаду утворюється при взаємодії з аміаком  $\text{HgO}$ :



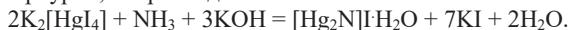
Це сполука містить йон  $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ , який можна розглядати як іон  $\text{NH}_4^+$ , в якому чотири атоми Гідрогену замінено двома атомами Hg. Молекули води розташовані у порожнечках кристалічної ґратки  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}$ . Основа Міллона реагує з кислотами:



Солі основи Міллона утворюються також при взаємодії з аміаком усіх солей ртутію, що піддаються у водному розчині електролітичній дисоціації:



Аналогічні сполуки утворюються при дії водних розчинів  $\text{NH}_3$  та  $\text{KOH}$  на деякі ацидокомплекси ртутію, наприклад:



Водний розчин, що містить  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  та  $\text{KOH}$ , 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 – бурий з виділенням осаду бурого кольору.

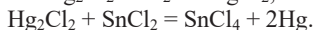
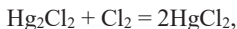
## Сполуки ртуті(I)

На відміну від Цинку та Кадмію, атоми Ртуті можуть зв'язуватися один з одним ковалентним неполярним зв'язком, утворюючи угруповання  $\text{Hg}_2^{2+}$ , кожний атом якого формально має ступінь окиснення +1.

Йон ртуті(I)  $\text{Hg}_2^{2+}$  легко утворюється при відновленні солей ртуті(II):



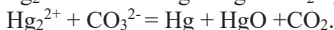
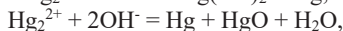
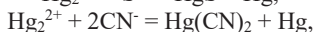
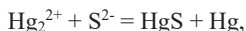
Усі сполуки  $\text{Hg}_2^{2+}$  діамагнітні. Залежно від умов вони проявляють і відновні, і окисні властивості. Наприклад:



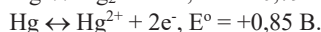
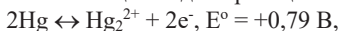
Крім того, похідні йона  $\text{Hg}_2^{2+}$  схильні до диспропорціонування:



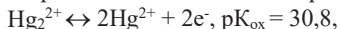
Наприклад:



Схильність сполук ртуті(I) до диспропорціонування пояснюється близькістю величин стандартних потенціалів двох реакцій:

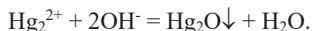


Користуючись значеннями рК для окисно-відновних реакцій



можна для процесу диспропорціонування  $\text{Hg}_2^{2+}$  знайти рК, рівну 1,9.

Ртуті(I) оксид осаджується у вигляді бурого-чорного осаду при обробці розчину солі  $\text{Hg(I)}$  лугом:



Він легко розкладається на  $\text{HgO}$  та  $\text{Hg}$ ; ця реакція прискорюється під дією тепла та світла:



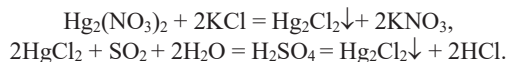
Ртуті(I) гідроксид нестійкий. Очевидно, якби його можна було виділити, він виявився б сильнішою основою, ніж ртуті(II) гідроксид, якби він також міг бути добутий.

Солі ртуті(I). Більшість солей ртуті(I) безбарвні та важко розчинні у воді. Добре розчиняється  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Розчинні солі ртуті(I) сильно дисоційовані та помітно гідролізовані. Ртуті(I) нітрат гідролізується з виділенням жовтого осаду гідроксонітрату  $\text{Hg}_4(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$ .

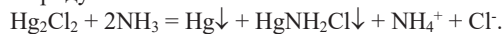
Ртуті(I) хлорид - кадомель - добувають сухим способом шляхом нагрівання тонко розтертої суміші  $\text{HgCl}_2$  та  $\text{Hg}$ :



Мокрий спосіб полягає або в обробці розчину ртуті(I) нітрату йонами  $\text{Cl}^-$ , або у відновленні розчину  $\text{HgCl}_2$  сульфур діоксидом:



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  має вигляд білої блискучої кристалічної маси або білого порошку, погано розчиняється у воді (2 мг/л). Водний розчин аміаку дає із  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  суміш чорного осаду ртуті та білого амідохлориду:



На світлі поступово чорніє, очевидно, внаслідок переходу в  $\text{Hg}$  та  $\text{HgCl}_2$ .

Каломель використовується у медицині як лікарський засіб і для виготовлення стандартних каломельних електродів.

## 15. Елементи VIIIВ групи Періодичної системи

Деякі константи і характеристики елементів VIIIВ групи представлені у табл. 15.1. 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-го, 5-го і 6-го великих періодів. Першу тріаду утворюють Ферум, Кобальт і Нікель, другу - Рутеній, Родій і Паладій, і третю тріаду - Осмій, Іридій і Платина. У тріаді Феруму 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 Феруму.

### 15.1. Сімейство Феруму

Находження у природі. Ферум - найпоширеніший з важких металів, серед усіх металів посідає друге місце за поширенням у природі після Алюмінію, а за вмістом у земній корі воно стоїть на четвертому місці. Кобальт і Нікель містяться на Землі у 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 у середньому один залізний. Маса великих метеоритів може досягати сотні та більше кілограмів. Основна ж маса Феруму входить до складу надзвичайно великого числа первинних і вторинних мінералів, гірських та осадових порід. Ферум трапляється у вигляді різних сполук: оксидів, сульфідів, силікатів, карбонатів, фосфатів. Більша частина Феруму верхніх шарів Землі перебуває у вигляді оксигенових сполук, з яких найбільш важливі:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  - лимоніт (бурий залізняк),  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - гематит (червоний залізняк),  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - магнетит (магнітний залізняк),  
 $\text{FeCO}_3$  - сидерит (шпатовий залізняк), болотна руда,  
 $\text{FeS}_2$  - пірит (залізний колчедан, сірчаний колчедан),  
 $\text{FeAsS}$  - арсенопірит (арсеновий колчедан),  
 $\text{FeS}$  - піротин (магнітний колчедан),  
 $\text{FeAs}_2$  - лелінгіт,  
 $(\text{Mg, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  - олівін.

До складу вод мінеральних джерел входять  $\text{FeSO}_4$  і  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , вміст Феруму 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 Феруму. На відміну від Феруму Кобальт і Нікель частіше утворюють сульфідні та арсенідні мінерали, ніж оксидні. Відомі мінерали:

Таблиця 15.1. Деякі константи і характеристики елементів VІІВ групи

| Порядковий номер                           | Fe                    | Co                    | Ni                    | Ru                             | Rh                    | Pd                           | Os                                | Ir                    | Pt                                                 |
|--------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------|
| Атомна маса                                | 55,847                | 58,9332               | 58,71                 | 101,07                         | 102,905               | 106,4                        | 190,2                             | 192,2                 | 195,09                                             |
| Електронна будова ізолюваного атома        | $3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ | $3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ | $3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ | $4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$          | $4s^2 4p^6 4d^8 5s^1$ | $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^0$     | $5s^2 5p^6 5d^6 6s^2$             | $5s^2 5p^6 5d^7 6s^2$ | $5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$                              |
| Атомний радіус, Å                          | 1,26                  | 1,25                  | 1,24                  | 1,34                           | 1,34                  | 1,37                         | 1,35                              | 1,35                  | 1,38                                               |
| Іонний радіус, Å                           |                       |                       |                       |                                |                       |                              |                                   |                       |                                                    |
| $M^{2+}$                                   | 0,80                  | 0,78                  | 0,74                  | 0,85                           | 0,85                  | 0,88                         | 0,89                              | 0,89                  | 0,90                                               |
| $M^{3+}$                                   | 0,67                  | 0,64                  | 0,62                  | 0,77                           | 0,75                  | -                            | 0,81                              | 0,81                  | 0,65                                               |
| $M^{4+}$                                   | -                     | -                     | -                     | 0,62                           | 0,65                  | 0,64                         | 0,65                              | 0,65                  | 0,64                                               |
| $M^{8+}$                                   |                       |                       |                       |                                |                       |                              | 0,54                              |                       |                                                    |
| Потенціал іонізації, eВ                    |                       |                       |                       |                                |                       |                              |                                   |                       |                                                    |
| I                                          | 7,90                  | 7,86                  | 7,63                  | 7,5                            | 7,7                   | 8,33                         | 8,7                               | 9,2                   | 8,96                                               |
| II                                         | 16,18                 | 17,05                 | 18,15                 | 16,4                           | 18,1                  | 19,9                         | 15                                | 16                    | 18,56                                              |
| III                                        | 30,64                 | 33,49                 | 35,16                 | 28,6                           | 31,0                  | 33,4                         | 25                                | 27                    | 28,5                                               |
| Спорідненість до електрону, eВ             | 0,58                  | 0,94                  | 1,28                  | 1,51                           | 1,68                  | 1,02                         | 1,44                              | 1,97                  | 2,13                                               |
| Відносна електронегативність (за Полінгом) | 1,8                   | 1,8                   | 1,8                   | 2,2                            | 2,2                   | 2,2                          | 2,2                               | 2,2                   | 2,2                                                |
| Масові числа природних ізотопів            | 54, 56, 57, 58        | 59                    | 58, 60, 61, 62, 64    | 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104 | 103                   | 102, 104, 105, 106, 108, 110 | 184, 186, 187, 188, 189, 190, 192 | 191, 193              | 194, 195, 196, 198 (190 та 192 слабо-радіоактивні) |
| Кларк у земній корі, мас. %                | 4,2                   | $2 \cdot 10^{-3}$     | $2 \cdot 10^{-2}$     | $5 \cdot 10^{-6}$              | $1 \cdot 10^{-6}$     | $8 \cdot 10^{-6}$            | $5 \cdot 10^{-6}$                 | $1 \cdot 10^{-6}$     | $5 \cdot 10^{-6}$                                  |
| Місце поширеність                          | 4                     | 32                    | 23                    | 73                             | 75                    | 71                           | 74                                | 76                    | 72                                                 |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                 | 7,87                  | 8,90                  | 8,90                  | 12,4                           | 12,4                  | 12,0                         | 22,6                              | 22,7                  | 21,5                                               |
| $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$            | 1539                  | 1494                  | 1455                  | 2250                           | 1963                  | 1554                         | 3030                              | 2447                  | 1772                                               |
| $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$            | 3200                  | 2960                  | 2900                  | $\approx 4200$                 | $\approx 3700$        | $\approx 2940$               | $\approx 5000$                    | $\approx 4380$        | $\approx 3900$                                     |

|                                                                                                                                                                    |                                                                |                                                                   |                                                                     |                                                     |                                                                       |                                                                   |                                                                   |                                                                           |                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Твердість за Бринделем у кг/мм <sup>2</sup>                                                                                                                        | 35-45                                                          | до 300                                                            | 85                                                                  | 220                                                 | 139                                                                   | 49                                                                | 400                                                               | 164                                                                       | 47                                                                       |
| Електропровідність (Hg-1)                                                                                                                                          | 9,6                                                            | 10,8                                                              | 14                                                                  | 10                                                  | 19                                                                    | 10                                                                | 11                                                                | 16                                                                        | 10                                                                       |
| Характерні ступені окиснення                                                                                                                                       | $\begin{matrix} +2, \\ +3, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +2, +3 \\ +2, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +2, (+3) \\ +2, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +1, +2, +3, \\ +4, +8 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +3, +4, +6 \\ +3, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +2, +4 \\ +2, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +8, +4 \\ +8, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +2, +3, +4, +6 \\ +2, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ | $\begin{matrix} +4, +2 \\ +4, \\ +2, \\ +4, \\ +6, \\ (+8) \end{matrix}$ |
| Теплота сублімації при 25 °С, кДж/моль                                                                                                                             | 405                                                            | 439                                                               | 425                                                                 | 670                                                 | 577                                                                   | 390                                                               | 732                                                               | 690                                                                       | 509                                                                      |
| Стандартний електродний потенціал $\phi^0$ , В<br>E <sup>2+</sup> /E<br>E <sup>3+</sup> /E<br>E <sup>3+</sup> /E <sup>2+</sup><br>E <sup>4+</sup> /E <sup>2+</sup> | $\begin{matrix} -0,440 \\ +0,77 \end{matrix}$                  | $\begin{matrix} -0,286 \\ +1,84 \end{matrix}$                     | $\begin{matrix} -0,25 \\ +2,1 \end{matrix}$                         | +0,45                                               | $\begin{matrix} +0,6 \\ +0,80 \end{matrix}$                           | +0,987                                                            | +0,85                                                             | $\begin{matrix} +1,15 \\ +1,0 \end{matrix}$                               | $\begin{matrix} +1,188 \\ +0,70 \end{matrix}$                            |

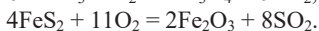
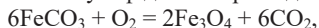
CoAsS - кобальтин (кобальтовий блиск),  
CoAs<sub>2</sub> - скутерудит, смальтит (кобальтовий шпейс),  
(Co, Fe)As<sub>2</sub> - сафлорит,  
(Co, Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub> - лінеїт (кобальто-нікелевий колчедан),  
(Fe, Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> – залізо-нікелевий колчедан, пентландит,  
NiAs - нікелін, червоний нікелевий колчедан,  
NiS - мілерит,  
NiAsS - герсдорфіт, арсено-нікелевий блиск,  
(Ni, Cu)As - купфернікель,  
NiAs<sub>2</sub> - хлоантит, білий нікелевий колчедан,  
NiAsSb - ульманіт,  
(Mg, Ni)<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O - гарнієрит,  
(Fe, Ni, Cu)S - магнітний колчедан.

Кобальт і Нікель містяться у деяких мідних, срібних, манганових і поліметалевих рудах. Кобальт міститься у тваринних і рослинних організмах (вітамін B<sub>12</sub>).

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).

Зазвичай залізну руду спочатку обпалюють з 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 («задують»), 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 розпаром, а нижня частина – горном. У горні є спеціальні отвори – фурми.

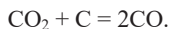
Згори у доменну піч уводять «шихту». Шихта – послідовні шари залізної руди, подрібненої до невеликих шматків (або брикетів), вуглецю та флюсів. Вуглець беруть у вигляді коксу, одержуваного термолізом кам'яних вугіль певних складів (марок). Флюси – спеціальні добавки, необхідні для додання легкоплавкості шлакам, що утворюються. Знизу в піч крізь фурми продувають попередньо нагріте повітря, у якому вуглець згоряє. За рахунок згоряння коксу температура у нижній частині домни підтримується на рівні приблизно 1800 °C.

Доменний процес складається з таких стадій.

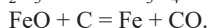
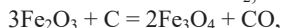
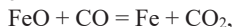
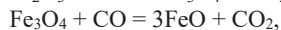
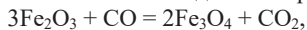
1) Протиток - тверда шихта просувається по доменній печі згори вниз, а гази, навпаки, знизу нагору.

- 2) Утворення карбон(II) оксиду. У горні вугілля згоряє, утворюючи  $\text{CO}_2$ :  
$$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2.$$

Проходячи нагору крізь розпечені шари коксу, карбон(IV) оксид відновлюється до карбон(II) оксиду:

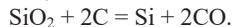
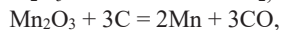
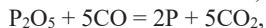
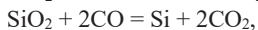
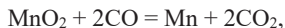


- 3) Відновлення залізної руди. Оксиди феруму поступово відновлюються до металу, що може бути представлено такою послідовністю реакцій:



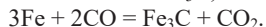
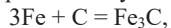
Найістотнішою є роль карбон(II) оксиду як відновника оксидів феруму. Хоча вуглець сам по собі відновлює оксиди феруму, ця твердофазна реакція перебігає з малою швидкістю через утруднений контакт між реагентами. Газоподібний же карбон(II) оксид легко проникає між зернами оксидів феруму та завдяки тісному зіткненню відновника з окисником реакція йде досить швидко.

Одночасно з оксидами феруму відновлюються також оксиди інших елементів, що містяться у залізній руді:



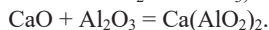
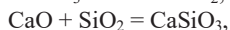
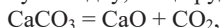
- 4) Регенерація карбон(II) оксиду – карбон діоксид, що утворився при відновленні залізної руди, переводиться коксом знову в  $\text{CO}$ , що повертається на стадію відновлення залізної руди.

- 5) Навуглерожування заліза. Залізо, опускаючись у гарячішу частину печі (розпар), насичується вуглецем, утворюючи чавун:



- 6) Розплавлення та спуск чавуну – при температурі вище  $1150^\circ\text{C}$  сплав заліза з вуглецем плавиться, розплав збирається у металоприймачі (горні), звідки періодично (кожні 4-6 годин) здійснюється його спуск.

- 7) Утворення та спуск шлаків - шлаки утворюються у розплавленій зоні із присутніх у руді домішок і флюсів, які переводять тугоплавкі компоненти руди у 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<sub>2</sub>, 30 % CO, 10 % CO<sub>2</sub> 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 у 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 (у 1,5 рази) підвищується продуктивність печі та зменшується (на 1/4) витрата палива.

Чавун, як правило, не піддається куванню або прокатці. Він йде головним чином для виливків важких машинних частин (станин і т. п.). Для лиття безпосередньо використовується близько 20 % чавуну, а близько 80 % йде 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 у сталі порівняно із чавуном надає їй надзвичайно цінні властивості, яких не було у чавуну - ковкість, здатність прокочуватися у тонкі листи, труби, балки, рейки, дріт та ін.

Існує кілька способів переробки чавуну на сталь: конверторний, мартенівський, електроплавлення у дугових печах і т. п. В основі переробки чавуну на сталь лежить окиснення вуглецю та домішок, що містяться у чавуні (фосфору, сірки), і відділення оксидів, що утворюються, у газову фазу або у шлаки.

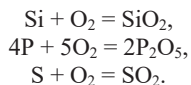
Конверторний спосіб має два різновиди: бессемерівський і томасівський.

Метод Бессемера (1855) полягає у 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 карбон(II) оксиду, що викидається з конвертора.

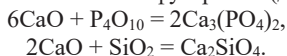
Метод Томаса (1878) відрізняється тим, що для футеровки конвертора застосовується доломіт, це дозволяє переробляти чавун з більшим вмістом фосфору.

Конвертор являє собою піч грушоподібної форми, що обертається навколо горизонтальної осі.

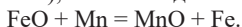
При продуванні повітря крізь розплавлений чавун частина вуглецю окиснюється, утворюючи CO<sub>2</sub>; інші домішки окиснюються за рівняннями:



$\text{CO}_2$  і  $\text{SO}_2$  відділяються у газову фазу, а  $\text{SiO}_2$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$  у методі Томаса зв'язуються у силікати й фосфати за допомогою основної футеровки (доломіту):



Частково при продуванні повітря окиснюється й залізо. Для видалення надлишкового кисню у процесі добування сталі у розплавлений чавун вводять розкисники (манган, ванадій, титан), які взаємодіють із надлишковим  $\text{FeO}$ :



Оксиди мангану, ванадію або титану, що утворилися, так само як і оксиди силіцію та фосфору, переходять у шлаки. Шлак, що виходить (томасшлак), що містить фосфати, подрібнюють і використовують як фосфорне добриво (томасове борошно).

У ході дуття у металі розчиняється помітна кількість азоту, що зумовлює схильність такої сталі до старіння - втраті із часом пластичності та зростанню крихкості. Сталь вищої якості дає мартенівський спосіб.

За мартенівським способом (1860) чавун плавлять у полум'яній відбивній печі, додаючи сталевий брут і гематит. Домішки видаляють у мартенівських печах повітрям або киснем, які пропускають над розжареним чавуном.

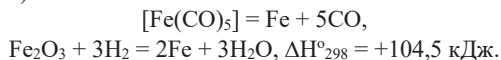
Мартенівська піч - широка піч із горном, у якому високу температуру створює факел палаючого генераторного газу над розплавленим металом. І повітря, і газ попередньо нагрівають, пропускаючи їх крізь два каупери, подібні наявним у доменній печі. Вуглець та інші домішки, що містяться у розплавленому чавуні, окиснюються як повітрям, що надходить у піч, так само і гематитом (металобрухтом).

При мартенівському способі плавки сталі перебігають ті ж самі процеси, що й при бессемерівському 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 сталі із заданим вмістом вуглецю, силіцію та легуючих добавок (мангану, молібдену, вольфраму та ін.).

Для добування спеціальних сталей вищої якості використовують електropечі з електричною дугою або індукційні печі високої частоти.

Ковке залізо добувають переплавленням чавуну у відбивній печі з подом, виготовленим з ферум оксиду. При перемішуванні розплавленого чавуну ферум оксид окиснює розчинений вуглець до карбон оксиду; сірка, фосфор і силіцій при цьому також окиснюються та переходять у шлаки. У міру видалення домішок температура плавлення заліза підвищується та маса густіє. 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 ( $\text{FeCl}_2$  при  $30^\circ\text{C}$ ):

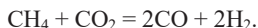


Технічно чисте залізо добувають також алюмо- або кремнійтермічним відновленням:

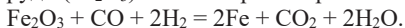


Залізо високого ступеня чистоти, що містить  $10^{-6}\%$  домішок і менш, добувають методом зонної плавки.

Великий інтерес представляє пряме відновлення заліза з руд минаючи стадію виробництва чавуну, сумішшю карбон(II) оксиду з воднем, одержуваного із природного газу за реакцією:



Відновлення заліза з руди ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) можна виразити рівнянням:

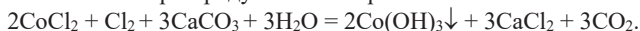


Добування кобальту та нікелю. Металургійна переробка арсенідних і сульфоарсенідних руд, що містять  $\text{Co}$  і  $\text{Ni}$ , включає такі стадії.

1) Випалювання руди. При цьому утворюється суміш оксидів кобальту та нікелю,  $\text{As}_2\text{O}_3$  і  $\text{SO}_2$ .  $\text{As}_2\text{O}_3$  і  $\text{SO}_2$  відганяють.

2) Переведення відповідних оксидів у розчин при обробці кислотами. Наприклад, суміш оксидів обробляють хлоридною кислотою, кобальт і нікель переходять у розчин у вигляді хлоридів.

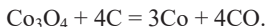
3) Відділення кобальту від нікелю осадженням гідроксиду  $\text{Co}(\text{OH})_3$  дією  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , білильного вапна або при продуванні повітря:



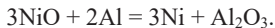
При цьому  $\text{Ni}^{2+}$  та інші двозарядні катіони лишаються у розчині.

4) Переведення  $\text{Co}(\text{OH})_3$  в кобальт оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  шляхом прожарювання.

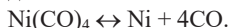
5) Відновлення кобальт оксиду вугіллям, алюмінієм, силіцієм, воднем, карбон(II) оксидом, метаном при нагріванні:



Виділення нікелю з руд – складний багатостадійний процес. Внаслідок ряду пірометалургійних операцій добувають  $\text{NiO}$ , який відновлюють вуглецем в електропечах, водяним газом ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) при  $350^\circ\text{C}$ , алюмінієм, воднем, силіцієм, бором:



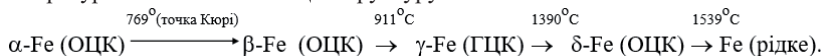
Дуже чисті кобальт і нікель (із чистотою 99,99 % і вище) добувають карбонільним способом, наприклад:



Хімічно чисті метали можуть бути добуті також електролізом розчинів солей.

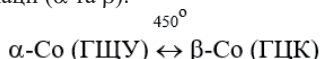
Фізичні властивості. У компактному кристалічному стані залізо, кобальт та нікель являють собою сріблясто-білі метали з сіруватим ( $\text{Fe}$ ), рожевуватим ( $\text{Co}$ ) та жовтуватим ( $\text{Ni}$ ) відтінком.

Для заліза та кобальту характерний поліморфізм, на відміну від нікелю, який аж до температури плавлення має ГЦК-структуру.



$\alpha$ ,  $\beta$  та  $\delta$ -форми дещо відрізняються за параметрами ОЦК- ґратки,  $\alpha$  та  $\beta$ -форми мають однакові властивості, крім магнітних:  $\alpha$ -Fe - феромагнетик,  $\beta$ -Fe - парамагнетик.

Кобальт має дві модифікації ( $\alpha$  та  $\beta$ ):

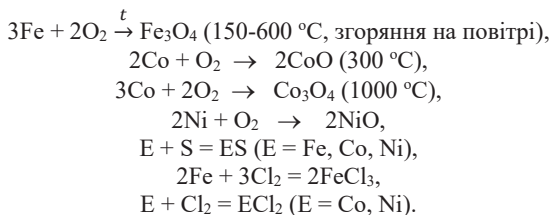


Залізо, кобальт, нікель - тверді та міцні метали. На їхні механічні властивості сильно впливають домішки. Чисті метали пластичні, проте навіть незначні кількості Карбону та інших елементів підвищують їхню твердість та крихкість, що особливо помітно у кобальту. Залізо та нікель легко кується та прокатуються, 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-орбіталах, 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 O<sub>2</sub>, S, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>. При нагріванні взаємодія цих металів з активними неметалами перебігає енергійно.

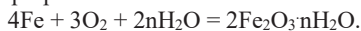


Оскільки фториди даних металів нелеткі, то Fe, Co та особливо Ni при не дуже високих температурах стійкі до дії фтору. При внесенні до атмосфери фтору шматка заліза його поверхня вкривається плівкою фториду FeF<sub>3</sub>, яка оберігає метал від подальшого окиснення. Порошок заліза у фторі згорає. Взаємодію заліза з бромом для добування триброміду проводять при 200 °C, підвищення температури спричинює часткову термічну дисоціацію продукту до ферум(II) броміду. Ферум(III) йодид прямим синтезом добути не вдається, реакція призводить до утворення FeI<sub>2</sub>, а при

надлишку йоду – змішаного ферум(II,III) йодиду  $\text{Fe}_3\text{I}_8$ . З азотом при невисокій температурі Fe, Co, Ni утворюють нітриди  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{CoN}$ ,  $\text{Ni}_3\text{N}_2$  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 ( $\text{Fe}_3\text{C}$  - цементит,  $\text{Co}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$  тощо).

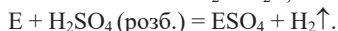
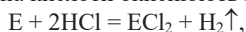
Залізо у вологому повітрі іржавіє:



Реакція заліза з перегрітою водяною парою призводить до утворення залізної окалини  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 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.

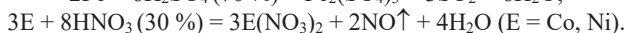
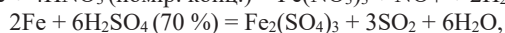
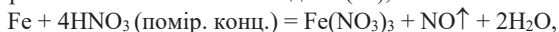
В електрохімічному ряді напруг залізо, кобальт та нікель розташовані лівіше за водень, між цинком та оловом, причому Co та Ni стоять ближче до олова. Тому вони взаємодіють з розчинами мінеральних неокиснюючих кислот з виділенням водню, при цьому Co та Ni розчиняються у розбавлених кислотах значно повільніше за залізо. Хлоридна та розбавлена сульфатна кислоти окиснюють Fe, Co та Ni до E(II):



Дуже розбавлену (2-3 %) нітратну кислоту залізо повільно відновлює до амоній нітрату. Відновна атмосфера, що забезпечується виділенням водню або утворенням іонів амонію, стабілізує ферум у ступені окиснення +2:

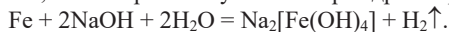


Водночас у розчинах нітратної та сульфатної кислот середніх концентрацій, а також царською горілкою залізо окиснюється до Fe(III), а кобальт та нікель - до E(II):



Для перебігу цих реакцій із залізом потрібне нагрівання. Холодні концентровані розчини кислот-окисників: сульфатної та нітратної, а також хромова суміш пасивують залізо. Концентрована  $\text{HNO}_3$  пасивує всі три метали.

Залізо, кобальт та особливо нікель стійкі до розчинів і навіть розплавів лугів. Це пов'язано з тим, що їхні 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 Феруму, Кобальту та Нікелю

Особливість, властива елементам сімейства Феруму, полягає в тому, що у жодній зі своїх сполук вони не виявляють 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

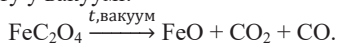
ступінь окиснення +3 характерний лише для низькоспінових комплексів. Для Феруму відомі також ферати (VI), що нагадують хромати (VI) і манганати (VI).

Стабілізація ступеня окиснення +2 при переході від Феруму 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 збільшення зростанням стабільності рівня у міру наближення до його завершення.

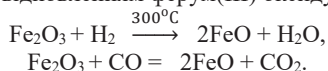
### Сполуки заліза із різними ступенями окиснення

#### Сполуки Феруму(II)

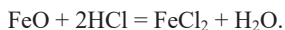
Ферум(II) оксид утворюється при нагріванні  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  без доступу кисню та при нагріванні ферум(II) оксалату у вакуумі:



Його синтезують також відновленням ферум(III) оксиду:



Ферум(II) оксид є нестехіометричною сполукою, формула  $\text{FeO}$  лише приблизно відображає його склад.  $\text{FeO}$  чорного кольору, виявляє пірофорні властивості, нерозчинний у воді. Є основним оксидом, не взаємодіє з розчинами лугів, але легко взаємодіє з кислотами з утворенням солей  $\text{Fe}^{2+}$ :

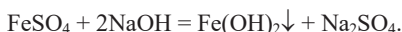


$\text{FeO}$  є сильним відновником, легко окиснюється. При нагріванні реагує з водою з виділенням  $\text{H}_2$ . Після сильного прожарювання висока реакційна здатність  $\text{FeO}$  дещо знижується. Воднем при нагріванні може бути відновлений до металу.

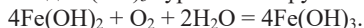
Кристалічний  $\text{FeO}$  стехіометричного складу можна добути лише у рівноважних умовах при високій температурі з подальшим гартуванням (швидким охолодженням системи) для «заморожування» рівноваги. При повільному охолодженні відбувається диспропорціонування:



Ферум(II) гідроксид випадає в осад при додаванні лугів до розчинів, що містять  $\text{Fe}^{2+}$ :

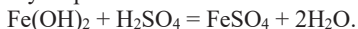


Є сполукою білого кольору, але на повітрі швидко змінює забарвлення, перетворюючись спочатку на синьо-зелений гідратований оксид приблизного складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , а потім на гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  бурого кольору:



При взаємодії з  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  або  $\text{NaClO}$  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:



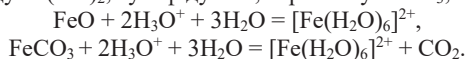
Будучи основою середньої сили, ферум(II) гідроксид розчиняється у концентрованих розчинах солей амонію.

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.

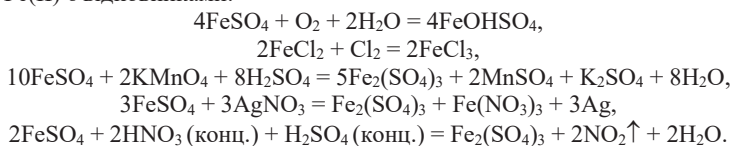
Солі феруму(II). Оскільки у ферум(II) гідроксиду переважають основні властивості, то у сполуках  $\text{Fe}^{2+}$  виступає як катіоноутворювач. Ферум(II) утворює солі практично з усіма стійкими аніонами. Солі сильних кислот (хлорид, сульфат, нітрат) добре розчинні у воді. До важкорозчинних відносяться багато солей порівняно слабких кислот (карбонат, сульфід, фосфат).

У водних розчинах йони  $\text{Fe}^{2+}$  утворюють октаедричні гідратні комплекси  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , що мають блідо-зелене забарвлення. Гексааквакомплекс утворюється при розчиненні у воді солей  $\text{Fe}(\text{II})$  або при взаємодії з розбавленими кислотами заліза, оксиду  $\text{FeO}$ , гідроксиду  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , сульфиду  $\text{FeS}$ , карбонату  $\text{FeCO}_3$ , наприклад:



У водних розчинах, а також при нагріванні кристалогідратів солі феруму(II) піддаються гідролізу за катіоном, проте гідроліз перебігає незначною мірою.

Солі  $\text{Fe}(\text{II})$  є відновниками:



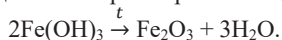
Через здатність легко окиснюватися, солі феруму(II) часто застосовуються як відновники.

Ферум(II) сульфат  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (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 феруму(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  $\text{H}_2\text{O}$  групуються близько іона  $\text{Fe}^{2+}$ . Сіль Мора являє собою світло-зелені кристали, добре кристалізується, негігроскопічна, розчинна у воді і досить стійка на повітрі. Вона окиснюється важче, ніж ферум(II) сульфат. Її широко застосовують в об'ємному аналізі для приготування стандартних розчинів феруму(II), а також як калібрувальну речовину при магнітних вимірах.

### Сполуки Феруму(III)

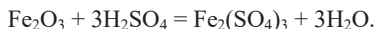
Ферум(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оксид виділяється при нагріванні  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



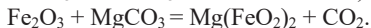
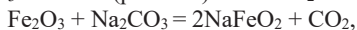
Його добувають також спалюванням піриту.

Ферум(III) оксид – тверда порошкоподібна речовина червоно-бурого кольору, великі кристали  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  мають забарвлення від сірого до чорного, у воді нерозчинний.

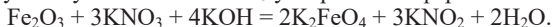
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виявляє амфотерність. Основні властивості він виявляє при взаємодії з кислотами:



При нагріванні взаємодіє з розплавленими або концентрованими лугами та карбонатами, утворюючи ферити:



При окисно-лужному сплавленні Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> утворюються ферати:



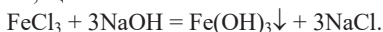
При  $t > 1400^\circ\text{C}$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розкладається, утворюючи Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Змішаний оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> трапляється у природі у вигляді магнетиту, його добувають і штучним шляхом: спалюванням металевого заліза або сильним прожарюванням оксидів.

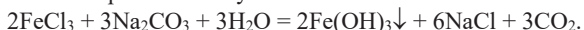
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> являє собою ферум(II) ферит Fe(FeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. У його кристалах атоми Fe(II) знаходяться в октаедричному, а Fe(III) в октаедричному і тетраедричному оточенні атомів кисню.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – чорного кольору порошок або кристали,  $t_{\text{пл}} = 1540^\circ\text{C}$ , не розчиняється у воді та кислотах. На відміну від інших оксидів феруму, які парамагнітні, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> феромагнітний і відносно добре проводить електричний струм. Його застосовують в електротехніці, зокрема у виробництві магнітних стрічок і електродів для електролізу.

Ферум(III) гідроксид Fe(OH)<sub>3</sub> (точніше Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O) випадає в осад при дії лугів та водного аміаку на розчини, що містять Fe<sup>3+</sup>:



Осаджується також карбонатами лужних металів:



При осадженні ферум(III) гідроксиду вміст води у ньому зазвичай більший, ніж відповідає формулі Fe(OH)<sub>3</sub>. При його дегідратації утворюються проміжні високомолекулярні оксо- та гідроксосполуки складу FeO(OH), або HFeO<sub>2</sub>.

Fe(OH)<sub>3</sub> ясно-бурого кольору, у воді практично нерозчинний, але легко утворює колоїдні розчини. Є дуже слабкою основою, слабшою, ніж ферум(II) гідроксид. Свіжоосаджений Fe(OH)<sub>3</sub> легко розчиняється у розбавлених кислотах з утворенням солей феруму(III). Виявляє слабо виражені амфотерні властивості. При кип'ятінні у розчинах лугів утворює гідроксокомплекс:

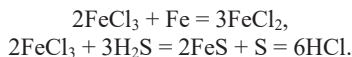


При сплавленні з лугами, карбонатами та основними оксидами утворює ферити.

Солі феруму(III) можуть бути легко добути окисненням відповідних солей феруму(II) нітратною кислотою або гідроген пероксидом, а також розчиненням у кислотах свіжоосадженого ферум(III) гідроксиду. Більшість солей феруму(III) добре розчинні у воді.

Солі феруму(III) є слабкими окисниками, під дією відновників (SnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Zn, KI) вони переходять у сполуки феруму(II):

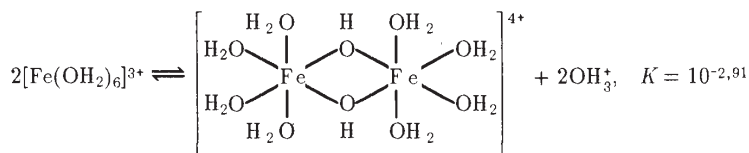
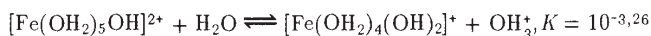
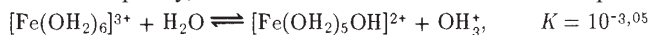




Розчини солей феруму(III) при додаванні роданід-йонів (інша назва – тіоціанат-йони) дають криваво-червоне забарвлення внаслідок утворення  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , а також деяких комплексних роданідних аніонів аж до  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ . Це – дуже чутлива якісна реакція, використовувана для якісного визначення йонів  $\text{Fe}(\text{III})$ .

Солі феруму(III) гідролізуються сильніше, ніж солі  $\text{Fe}^{2+}$ , а із слабкими кислотами, наприклад, з карбонатною,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  солей взагалі не утворює.

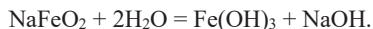
Гідратований йон феруму(III)  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  надає розчину блідо-фіолетове забарвлення. Проте у нейтральних розчинах забарвлення розчину стає жовто-коричневим внаслідок гідролізу, початкові стадії якого можна описати рівняннями:



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 феритної (залізистої) кислоти  $\text{HFeO}_2$  – добувають сплавленням основних оксидів, лугів і карбонатів з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  або  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ферити складу  $\text{M}^+\text{FeO}_2$  та  $\text{M}^{2+}(\text{FeO}_2)_2$  являють собою подвійні оксиди, полімерні. Сполуки, що містять  $\text{M}^{2+}$  (наприклад, нікель, цинк, манган), є напівпровідниками.

Будучи утворені дуже слабкою кислотою  $\text{HFeO}_2$ , ферити повністю гідролізуються водою:



Ферити використовуються як магнітні матеріали у мікроелектроніці, у техніці зв'язку, лічильно-обчислювальних пристроях, в автоматичній та телемеханіці.

#### Комплексні сполуки феруму(II) і (III)

| Ступінь окиснення | Електронна конфігурація | К.ч. | Геометрія сполуки | Приклади сполук                                                                                                   |
|-------------------|-------------------------|------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| +2                | $d^6$                   | 4    | Тетраедр          | $[\text{FeCl}_4]^{2-}$                                                                                            |
|                   |                         | 6    | Октаедр           | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,<br>$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ |
| +3                | $d^5$                   | 4    | Тетраедр          | $[\text{FeCl}_4]^-$                                                                                               |
|                   |                         | 6    | Октаедр           | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,<br>$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ |

Здатність до утворення комплексних сполук, властива всім перехідним металам, найяскравіше проявляється у елементів VІІВ групи, зокрема у елементів сімейства Феруму. Важливу роль у цьому відіграє те, що атомні та йонні радіуси Fe, Co, Ni найменші серед 3d-елементів, в силу чого збільшується поляризуюча дія і утворюються міцніші зв'язки з лігандами.

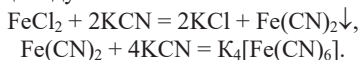
З точки зору МВЗ іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  можуть розглядатися як потенційні внутрішньоорбітальні комплексоутворювачі, тому вони здатні у сильному полі лігандів надати донору вільні  $d^2sp^3$ -гібридизовані орбіталі для електронів, що здійснюють донорно-акцепторний зв'язок. Таку будову 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 низькоспінові і для Fe(II) – діамантні.

У слабкому полі лігандів спаровування електронів не відбувається, утворюються зовнішньоорбітальні високоспінові комплекси з хімічним зв'язком комплексоутворювача та ліганду переважно йонного характеру.

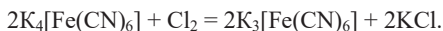
До числа таких комплексів належать  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , а також комплекси феруму з багатьма полідентатними лігандами, наприклад з ЕДТА складу  $[\text{FeEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$ , де ЕДТА має свою звичайну дентатність 6, а к.ч.  $\text{Fe}^{3+}$  дорівнює 7 за рахунок чотирьох атомів Оксигену і двох атомів Нітрогену ЕДТА і одного атома Оксигену внутрішньосферної води. Структура комплексу  $\text{Fe}^{3+}$  з к.ч. 7 – приблизно пентагональна біпіраміда.

Особливо стійкі ціанідні комплекси феруму: для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   $K_{\text{ст}} = 8 \cdot 10^{36}$ , для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $K_{\text{ст}} = 8 \cdot 10^{43}$ .

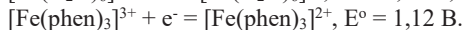
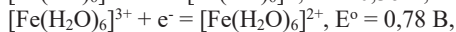
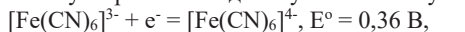
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – жовта кров'яна сіль – утворюється при дії на розчин солі феруму(II) надлишку калій ціаніду:



$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – червона кров'яна сіль – утворюється окисненням жовтої кров'яної солі:

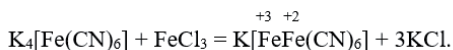
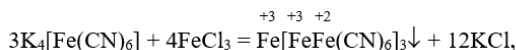
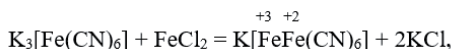
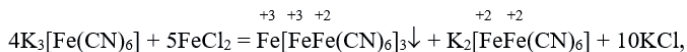


Система  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Fe}^{3+}$  у водному розчині являє собою наочний приклад впливу комплексоутворення на відносну стійкість ступенів окиснення:



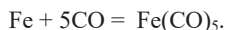
Реактивом на йони  $\text{Fe}^{2+}$  служить червона кров'яна сіль, на йони  $\text{Fe}^{3+}$  - жовта. У результаті реакції виникає синє забарвлення, яке у першому випадку називають турбулевою синню, у другому – берлінською блакиттю. Тепер доведено, що перебігаючи при цьому процеси призводять до утворення тих самих сполук, тобто турбулева синь і берлінська блакить ідентичні, а позірна помітна відмінність у кольорних відтінках обумовлена різним гідратним складом.

Відомо також, що залежно від умов (концентрації, температури) утворюються або сині осадки ферум гексаціаноферату  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (нерозчинна форма сині), або колоїдні розчини гексаціаноферату феруму-калію  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (розчинна форма сині). Перебігаючи при цьому процеси описуються рівняннями:



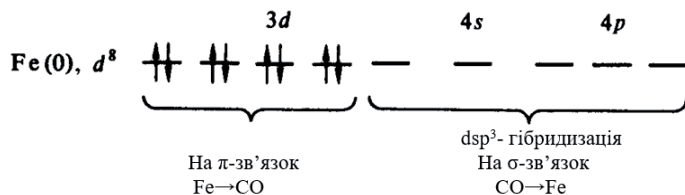
Розчинна форма берлінської блакиті, іноді звана пруською синьою, містить йони  $\text{Fe}^{3+}$  у високоспіновому стані і йони  $\text{Fe}^{2+}$  - у низькоспіновому стані, з'єднані між собою містковими ціанідними групами таким чином, що атом Карбону сполучений з ферумом(II), а атом Нітрогену – з ферумом(III).

**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 окиснення. До них відносяться карбонільні комплекси феруму – 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:



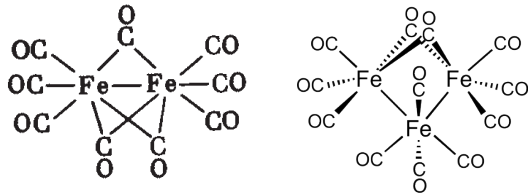
Двоядерний карбоніл  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  утворюється при дії УФ світла на пентакарбоніл, а тример  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$  – при дії кислоти на продукти взаємодії  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  з органічними амінами.

Молекула  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  має конфігурацію тригональної біпіраміди, що відповідає  $\text{dsp}^3$ -гібридизації  $\sigma$ -зв'язуючих орбіталей атома Феруму:



$d_{\text{Fe-C}} = 180$  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 разом з монодентатно кінцевими групами CO містять бідентатні місткові карбонільні групи, а також зв'язок метал – метал.



Зв'язок СО з залізом у карбонілах міцний, бо він утворюється за донорно-акцепторним та дативним механізмами.

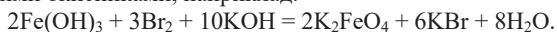
$\text{Fe}(\text{CO})_5$  – жовта летка рідина,  $t_{\text{пл}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 103^\circ\text{C}$ , не розчиняється у воді, але розчинний у багатьох органічних розчинниках (бензол, ефір). Так само як і інші карбоніли,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  діамангітний, бо при його утворенні відбувається спарювання валентних електронів, оскільки ліганди СО створюють сильне поле.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  дуже отруйний, з повітрям утворює вибухові суміші.

$t_{\text{пл}} \text{Fe}_2(\text{CO})_9 + 105^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3 + 100^\circ\text{C}$  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 у бензині).

### Ферати – похідні феруму(VI)

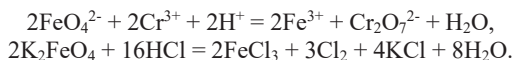
Окрім ступенів окиснення +2 та +3 для Феруму, на відміну від Кобальту та Нікелю, характерний ступінь окиснення +6. Такий ступінь окиснення Ферум виявляє у фератах  $\text{M}^+\text{FeO}_4$  та  $\text{M}^{2+}\text{FeO}_4$ . Вони утворюються при окисненні  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  у лужному середовищі 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, окиснюючи воду:



Особливо швидко відновлення фкруму(VI) відбувається у кислому середовищі, тому кислота  $\text{H}_2\text{FeO}_4$  та відповідний ангідрид  $\text{FeO}_3$  у вільному вигляді не виділені; при підкисленні розчинів фератів виділяється кисень та ферум(VI) переходить у  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ферати термічно нестабільні:  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  розкладається при  $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{BaFeO}_4$  – при  $120^\circ\text{C}$ :



### Сполуки кобальту(II) і (III)

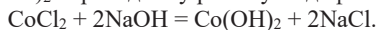
Кобальт(II) оксид утворюється при нагріванні  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoCO}_3$  або  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (без доступу кисню), а також при взаємодії простих речовин при високій температурі.

$\text{CoO}$  – сіро-зелені кристали. З хімічної точки зору  $\text{CoO}$  виявляє основні властивості. Не розчиняється у воді та не взаємодіє з нею та з розчинами лугів. Легко взаємодіє з кислотами з утворенням солей  $\text{Co}^{2+}$ .

При нагріванні  $\text{CoO}$  може бути відновлений воднем до металу легше, ніж  $\text{FeO}$ . Нагрівання  $\text{CoO}$  при  $500^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню призводить до утворення  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , що містить іони  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Co}^{3+}$ .

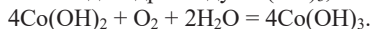
$\text{CoO}$  розчинний у розплавленому склі та додає йому синє забарвлення (кобальтове скло).

Кобальт(II) гідроксид  $\text{Co(OH)}_2$  існує у вигляді синьої та рожевої модифікацій. Синя модифікація випадає з розчинів солей кобальту(II) при додаванні лугів на холоді; при нагріванні  $\text{Co(OH)}_2$  переходить у рожеву модифікацію.



$\text{Co(OH)}_2$  у воді не розчиняється, виявляє слабку амфотерність. Він легко розчинний у кислотах. Дією сильно концентрованих розчинів лугів на  $\text{Co(OH)}_2$  можна добути гідроксокомплекс, наприклад  $\text{Na}_2[\text{Co(OH)}_4]$  червоно-фіолетового кольору. Гідроксид  $\text{Co(OH)}_2$  розчиняється також у розчині  $\text{NH}_3$  з утворенням гексаамінкобальт(II) гідроксиду  $[\text{Co(NH}_3)_6](\text{OH})_6$ .

Сполуки кобальту(II) окиснюються важче, ніж сполуки феруму(II). На повітрі кобальт(II) гідроксид окиснюється до гідроксиду  $\text{Co(OH)}_3$ , але порівняно повільно:

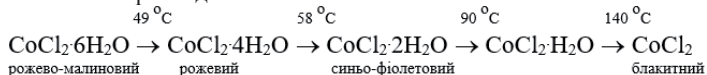


Він окиснюється також хлорною або бромною водою, гіпохлоритами металів,  $\text{H}_2\text{O}_2$  та іншими окисниками у лужному середовищі:



Солі кобальту(II). Гідратовані солі кобальту(II) зі всіма звичайними аніонами легко утворюються при взаємодії  $\text{Co(OH)}_2$  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  $\text{Co(II)}$  відбувається їхнє поступове зневоднення, що супроводжується переходом забарвлення від рожевого до синьо-блакитного. Наприклад:

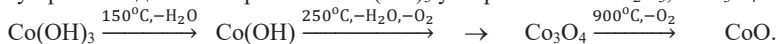


Солі сильних кислот майже все добре розчинні у воді, важко розчинні похідні аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{PO}_4^{3-}$ . У розчинах солі  $\text{Co}^{2+}$  гідролізуються.

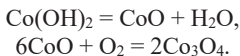
Кобальт(III) оксид  $\text{Co}_2\text{O}_3$  є нестійким та розкладається з відщепленням кисню:



Тому при зневодненні нагріванням  $\text{Co(OH)}_3$  утворюється не  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , а  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Його добувають також обережним нагріванням  $\text{Co(NO}_3)_2$  і окисненням киснем кобальт(II) оксиду:



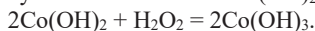
Оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  можна вважати сіллю:  $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}\text{O}_2)_2$ . Він являє собою просту шпінель, в якій іони  $\text{Co}^{2+}$  займають тетраедричні порожнечі, а діамантні іони  $\text{Co}^{3+}$  - октаедричні.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  чорного кольору, напівпровідник, є енергійним окисником. При його взаємодії з кислотами виділяється кисень:

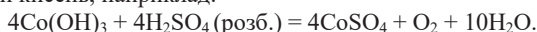


а при взаємодії з концентрованою хлоридною кислотою – хлор.

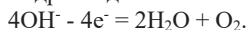
Кобальт(III) гідроксид добувають окисненням  $\text{Co}(\text{OH})_2$ :



$\text{Co}(\text{OH})_3$  бурого кольору, погано розчинний у воді. Його амфотерні властивості виражені ще слабше, ніж у  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Реакція з кислотами супроводжується відновленням  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^{2+}$ , причому у відсутності речовин, здатних окиснюватися, виділяється вільний кисень, наприклад:

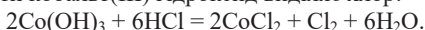


Як відновник при цьому виступає гідроксид:



Таким чином, спостерігається внутрішньомолекулярне окиснення-відновлення.

Із хлоридної кислоти кобальт(III) гідроксид виділяє хлор:



$\text{Co}(\text{OH})_3$  розчиняється у концентрованих лугах, при цьому утворюються гідроксокомплекси:



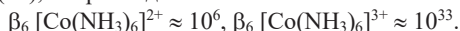
Таким чином, сполуки  $\text{Co}(\text{III})$  менш стійкі, ніж сполуки феруму(III) та виявляють сильніше виражену окисну здатність.

#### Комплексні сполуки кобальту (II) і (III)

| Ступінь окиснення | Електронна конфігурація | К.ч. | Геометрія сполук       | Приклади сполук                                                                             |
|-------------------|-------------------------|------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| +2                | $d^7$                   | 4    | Тетраedr               | $[\text{CoCl}_4]^{2-}$                                                                      |
|                   |                         |      | Квадрат                | $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$             |
|                   |                         | 5    | Тригональна біпіраміда | $[\text{Co}(\text{N-метилсаліцилальдімін})_2]_2$                                            |
|                   |                         |      | Октаedr                | $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$                |
| +3                | $d^6$                   | 6    | Октаedr                | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , $[\text{CoF}_6]^{3-}$ |
|                   |                         |      |                        |                                                                                             |

Кобальт має сильно виражену схильність до комплексоутворення, причому акцепторні властивості більш характерні для  $\text{Co}^{3+}$ , ніж для  $\text{Co}^{2+}$ . Це пояснюється 1) великим внеском (за інших рівних умов) електростатичної складової до хімічного зв'язку у разі комплексів тризарядного  $\text{Co}^{3+}$ , 2) електронною конфігурацією  $\text{Co}^{3+}$   $d^6$ , яка більшою мірою забезпечує ковалентну стабільність комплексу, ніж у іона  $\text{Co}^{2+}$  з конфігурацією  $d^7$ .

Саме вдале поєднання електростатичної та ковалентної складової у комплексах  $\text{Co}(\text{III})$  призводить до різкої відмінності у величинах  $K_{\text{ст}}$  однакових за стехіометрією комплексів  $\text{Co}(\text{II})$  і  $\text{Co}(\text{III})$ , наприклад:



Для кобальту(II) найпоширенішими є октаедричні та тетраедричні комплекси. З усіх перехідних металів  $\text{Co}^{2+}$  утворює найбільшу кількість тетраедричних комплексів. Це пояснюється тим, що для йона  $d^7$  енергія стабілізації у полі лігандів з тетраедричною конфігурацією лише трохи менша, ніж у випадку октаедричної конфігурації.

З катіонних комплексів для  $\text{Co(II)}$  найхарактерніші октаедричні аквакомплекси  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , які надають розчинам яскраво-рожеве забарвлення.

Аніонні комплекси  $\text{Co(II)}$  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.

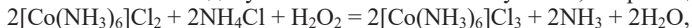
Всі відомі комплекси  $\text{Co}^{3+}$  мають октаедричну будову, майже всі вони діамантні, парамагнітний іон  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ .

$\text{Co}^{3+}$  має особливу спорідненість до Нітрогену: більшість його комплексів містять аміак, аміни (наприклад етилендіамін), нітрогрупу, пов'язану по Нітрогену групу  $\text{SCN}$ , а також іони галогенів і молекули води.

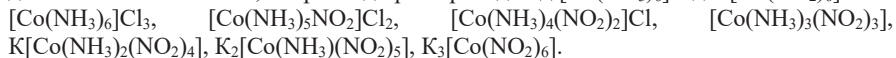
З катіонних комплексів для  $\text{Co(III)}$  дуже характерні  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  та змішанолігандні комплекси, в яких групи  $\text{NH}_3$  частково заміщені на інші ліганди, наприклад  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$  та ін. (де  $\text{X}$  – найчастіше  $\text{Cl}^-$  і  $\text{NO}_2^-$ ). 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  $\text{Co}^{3+}$  зазвичай добувають окисненням сполук  $\text{Co}^{+2}$ , наприклад:



Крім катіонних і аніонних комплексів для  $\text{Co(III)}$  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  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ :

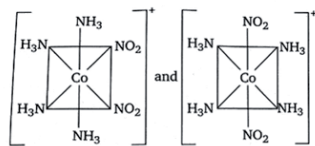
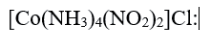


Численність координаційних сполук  $\text{Co(III)}$  обумовлюється також наявністю ізомерів. Наприклад:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  та  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$  – координаційна ізомерія,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  та  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$  – гідратна ізомерія,

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  (червоний) та  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  (червоно-фіолетовий) – іонізаційна ізомерія,

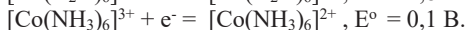
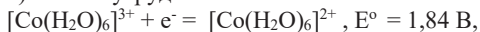


ЖОВТИЙ

оранжевий - геометрична ізомерія

### Умови стабілізації кобальту(III) у комплексних сполуках, оксидах, фторидах

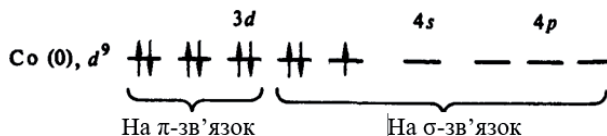
Нестійкий стан Co(III) може бути стабілізовано у фторидах, оксидах і низькоспінових координаційних сполуках. Цьому сприяють такі умови: 1) у фторидах і оксидах оточення  $\text{Co}^{3+}$  аніонами найелектронегативніших елементів – Фтору і Осигену – протидіє сильній окисній дії  $\text{Co}^{3+}$ ; 2) у низькоспінових комплексних сполуках стабілізація  $\text{Co}^{3+}$  у сильному полі лігандів пов'язана зі створенням спін-спареної  $3d^6$ -електронної системи, що надає комплексній сполуці додаткову термодинамічну стійкість, тоді як для лігандів слабого поля окиснення Co(II) в Co(III) вельми утруднене:



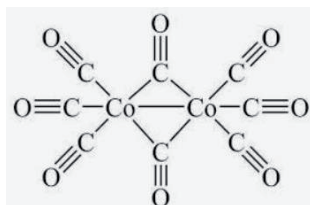
3) у твердих сполуках стабілізації іонів  $\text{Co}^{3+}$  сприяє їх закріплення у міцній кристалічній структурі.

Карбоніли кобальту.  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , де кобальт формально проявляє нульовий ступінь окиснення, добувають дією CO на порошкоподібний метал при підвищеному тиску і температурі до 100-200 °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,  $t_{\text{пл}} = 51^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 60^\circ\text{C}$  (розкл.), не розчиняється у воді, але добре розчинний в органічних розчинниках. При нагріванні розкладається з відщепленням газоподібного CO і виділенням металу.

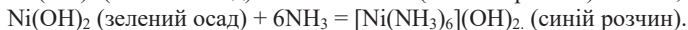
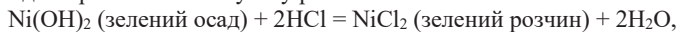
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  – чорний, також розкладається при 60 °C.

### Сполуки нікелю(II)

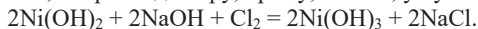
Нікель(II) оксид NiO добувають термічним розкладанням гідроксиду, карбонату, оксалату або нітрату нікелю(II). Це речовина темно-зеленого кольору, не розчиняється у воді. Є основним оксидом, легко розчиняється у кислотах та у розчині аміаку. При нагріванні може бути відновлений воднем до металу, причому легкість відновлення EO дещо збільшується по ряду Fe – Co – Ni. Сплавленням NiO з  $\text{Na}_2\text{O}$  добувають натрій нікелат  $\text{Na}_2\text{NiO}_2$  (жовто-зелений).

Нікель(II) гідроксид. Кристалічний  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – індивідуальна сполука. Нікель(II) гідроксид 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.

Нікель(II) гідроксид амфотерності практично не виявляє. Легко розчиняється у кислотах, у водних розчинах аміаку та у розчинах солей амонію:



На відміну від гідроксидів феруму(II) та кобальту(II), нікель(II) гідроксид з киснем повітря та  $\text{H}_2\text{O}_2$  не реагує. Окиснення нікель(II) гідроксиду відбувається лише при дії сильних окисників, наприклад хлору, бром,  $\text{NaOCl}$ , у лужному середовищі:



Солі нікелю(II). Всі прості солі нікелю містять іон  $\text{Ni}^{2+}$ , 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 мають головним чином октаедричну, тетраедричну і плоско-квадратну будову. Для більшості з них характерне к.ч. 6 з октаедричною будовою. Октаедричні комплекси  $\text{Ni}(\text{II})$  парамагнітні.

Відомо також багато комплексів  $\text{Ni}^{2+}$  з к.ч. 4, причому такі комплекси зі слабо взаємодіючими лігандами мають тетраедричну будову, а з сильними лігандами – плоску квадратну.

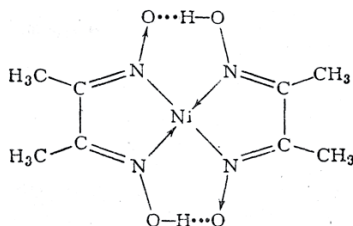
З точки зору МВЗ будова комплексів  $\text{Ni}(\text{II})$  може бути пояснена таким чином:

$\text{sp}^3\text{d}^2$ -гібридизація (зовнішньоорбітальний комплекс) –  $\text{Ni}^{2+}$  в октаедричному високоспіновому (парамагнітному) комплексі, наприклад в  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (ліганд середньої сили),

$\text{sp}^3$ -гібридизація (зовнішньоорбітальний, високоспіновий, парамагнітний комплекс) –  $\text{Ni}^{2+}$  у тетраедричному комплексі слабого поля, наприклад в  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,

$\text{dsp}^2$ -гібридизація (внутрішньоорбітальний, низькоспіновий, діамагнітний комплекс) –  $\text{Ni}^{2+}$  у квадратному комплексі сильного поля, наприклад в  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Для  $\text{Ni}(\text{II})$  дуже характерні хелатні комплекси, у т.ч. з ЕДТА. Важливе значення має комплекс нікелю з диметилгліоксимом



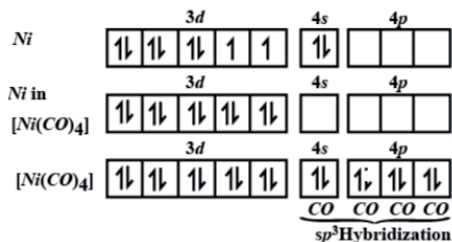
Цей комплекс забарвлений у яскраво-рожевий колір і служить для аналітичного визначення Нікелю (реакція Чугаєва). Кристалічна ґратка даного комплексу складається з стовпчиків плоских молекул.

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  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  сухим воднем при 400 °C і потім, після охолодження у струмі  $\text{H}_2$ , вводять в ту ж саму установку CO.

Молекула  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  – тетраедрична,  $d_{\text{Ni-C}} = 184$  пм, що відповідає  $\text{sp}^3$ -гібридації валентних орбіталей атома нікелю:



Хімічний зв'язок в  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  включає і донорно-акцепторну, і  $\pi$ -даєвну взаємодію. Всі CO-групи в нікель тетракарбонілі кінцеві, що забезпечує острівну структуру і відповідно високу леткість цієї сполуки.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  – безбарвна рухлива рідина,  $t_{\text{пл}} = -19,3$  °C,  $t_{\text{кип}} = +43$  °C, добре розчинний в органічних розчинниках, отруйний. Енергійно реагує з галогенами, сіркою,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PCl}_3$  тощо. При 180 °C нікель карбоніл розкладається, що використовується для добування чистого нікелю та його покриттів на металах.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  застосовується також в органічному синтезі як каталізатор. Легкість утворення  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  порівняно із кобальт карбонілом використовується для розділення нікелю і кобальту.

#### Сполуки нікелю у вищому ступені окиснення

Окисно-відновний потенціал пари  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  настільки великий ( $E^\circ = 2,1$  В), що сполуки  $\text{Ni}(\text{III})$  у водних розчинах не можуть бути добуті, якщо немає будь-якого стабілізуючого фактора. Стабілізуючий вплив може надавати, так само як і у випадку похідних  $\text{Co}(\text{III})$ , і комплексоутворення, і лужне середовище.

Нікель(III) оксид  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  добувають нагріванням карбонату або нітрату нікелю у присутності повітря при 300 °C. Є порошок сіро-чорного кольору. Є основним оксидом, має окисні властивості: розчиняється у хлоридній кислоті з виділенням хлору, а в оксигенових кислотах – з виділенням кисню.

При нагріванні перетворюється на  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  (~300 °C), а потім на  $\text{NiO}$ :



Нікель(III) гідроксид  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  можна добути лише шляхом енергійного окиснення у лужному середовищі. Він виділяється у вигляді чорного порошку. Легко розчиняється у кислотах, при цьому відбувається відновлення  $\text{Ni}$  до двовалентного стану, що супроводжується у відсутності здатних окиснюватися речовин виділенням вільного кисню.

Загалом за хімічними властивостями  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  подібний до кобальту(III) гідроксиду, але має ще більш виражені окисні властивості.

## 15.2. 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 трапляються разом, і, як правило, у самородному стані, а також у вигляді домішок у сульфідах та арсенідах перехідних металів: Нікелю, Феруму, Хрому, Купруму, Аргентуму, Ауруму. Скупчення платинових металів дуже рідкісні. Кількість платини у розсипах (аналогічних золотим) зазвичай буває набагато більше, ніж інших металів платинової групи.

Платина іноді трапляється у вигляді сполук:

$\text{PtS}$  - куперит,

$(\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}) \text{S}$  - брегит,

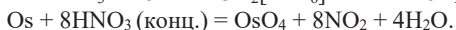
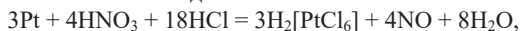
$\text{PtAs}_2$  - сперіліт.

Паладій іноді трапляється у вигляді сполук:  $\text{Pd}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Pd}_3\text{Sn}_2$ ,  $\text{PdO}$ .

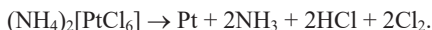
Самородна (шліхова) платина містить: 81,73 %  $\text{Pt}$ ; 3,23 %  $\text{Ir}$ ; 0,27 %  $\text{Pd}$ ; 0,74 %  $\text{Rh}$ ; 0,05 %  $\text{Ru}$ ; 0,22 %  $\text{Os}$ ; 0,41 %  $\text{Au}$  (в сумі 86,65 % мас.) у металевому (самородному) стані, домішки металевих  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ , а також окиснені метали і неметали:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ,  $\text{SiO}_2$  та ін.

Вилучення 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 у розчин переходять  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$ ,  $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ , а Осмій у вигляді нерозчинного  $\text{OsO}_4$  залишається в осаді:



Потім обробкою слабкими відновниками або нагріванням розчину елементи (крім Платини) переводять у нижчі ступені окиснення, а Платину осаджують у вигляді малорозчинного комплексу  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  (інші метали залишаються у розчині). При нагріванні цей комплекс розкладається з виділенням порошкоподібної платини:



Після виділення платини послідовно виділяють інші метали. З маткового розчину упарюванням у присутності  $\text{HNO}_3$  виділяють  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ , при термічному розкладанні якого отримують губчастий іридій. Після осадження платини та іридію з розчину, підкисленого сульфатною кислотою, виділяють паладій, рутеній та родій у вигляді металів шляхом відновлення цинком. Суміш порошкоподібних металів  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ru}$  і  $\text{Rh}$  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  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Для добування металевого паладію його солі відновлюють воднем при нагріванні, формальдегідом у лужному середовищі або піддають термічному розкладанню.

Родій з черні виділяють розчиненням у сульфатній 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  $\text{RuO}_4$  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-гратку. 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.

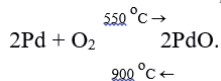
Метали сімейства Платини тугоплавкі та важколеткі, причому у горизонтальних тріадах температури плавлення зменшуються зліва направо. Важкі платиноїди мають вищі температури плавлення, ніж легкі, що вказує на більшу міцність міжатомних зв'язків у кристалах. Найбільш тугоплавким є осмій.

Для більшості платинових елементів характерна здатність поглинати різні гази, зокрема водень, який утворює з ними металеві тверді розчини. Винятковий у цьому відношенні паладій. При  $80^\circ\text{C}$  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 сприйнятливність. Один об'єм платини при  $450^\circ\text{C}$  поглинає близько 70 об'ємів  $\text{H}_2$ . 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.

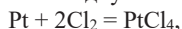
Менше від інших поглинає гази осмій, у компактному стані він практично не поглинає водню.

Хімічні властивості. Разом із золотом і сріблом платинові метали відносять до благородних металів. Вони у 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 само й у вигляді порошку, не реагує з киснем навіть при дуже сильному нагріванні. Рутеній і осмій у порошкоподібному стані взаємодіють з киснем при нагріванні, утворюючи оксиди  $\text{RuO}_2$  і  $\text{OsO}_4$ , з компактними металами реакція йде повільно. Rh, Ir і Pd при температурі червоного гартування окиснюються (швидше у порошкоподібному стані) до оксидів  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PdO}$ , проте вище температури червоного гартування ці оксиди стають термодинамічно нестійкими і метали перестають реагувати з киснем.



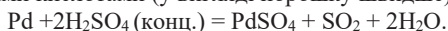
При нагріванні всі платинові метали з'єднуються зі фтором і хлором:



однак родій надзвичайно стійкий по відношенню до фтору. Рідкий бром повільно взаємодіє з платиною вже при кімнатній температурі. При нагріванні у полум'ї газового пальника платина може утворити карбід. Платинові метали при нагріванні реагують з сіркою, селеном, фосфором, арсеном, стибієм, силіцієм, свинцем, бором та іншими простими речовинами. З азотом платинові метали не реагують навіть при нагріванні.

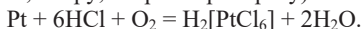
Платина і паладій взаємодіють з розплавленими лугами, оксидами лужних металів, а особливо легко - з пероксидами.

У ряді напруг платинові метали розташовані правіше водню. У компактному стані всі вони стійкі по відношенню до неокиснюючих мінеральних кислот. Платина, родій, іридій цілком стійкі до дії  $\text{HNO}_3$  і конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , решта платинових металів повільно реагують з цими кислотами (у вигляді порошку швидше).



Металеви Ru, Os, Rh та Ir, якщо вони знаходяться у компактному (злиток), а не у дрібно подрібненому стані, не розчиняються навіть у царській горілці.

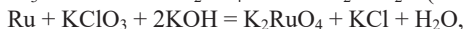
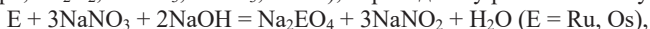
Тонкоподрібнені Ru, Rh, Ir, Pd і Pt вдається розчинити у гарячій конц.  $\text{HCl}$  у присутності окисника (кисню, хлору, натрій перхлорату):



Умови для переведення Rh та Ir у розчинні у воді похідні хлорокомплексів створюються також хлоруванням при температурі червоного гартування суміші дрібно подрібненого металу і  $\text{NaCl}$ :

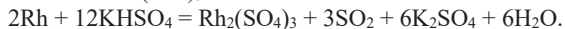


Всі платинові метали взаємодіють з розплавами лугів у присутності окисників (кисень повітря,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}$ ), переходячи у розчинні сполуки:

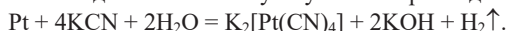


Тому в платиновому посуді не можна плавити луги; для цього можна застосовувати залізний, нікелевий та срібний посуд.

Родій при температурі червоного гартування взаємодіє з розплавом  $\text{KHSO}_4$  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 у зміні стійкості характерних ступенів окиснення у 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:

|                               |      |      |                                   |
|-------------------------------|------|------|-----------------------------------|
| Ru                            | Rh   | Pd   | Збільшення ступеня окиснення<br>↓ |
| 4                             | 3    | 2    |                                   |
| Os                            | Ir   | Pt   |                                   |
| 8                             | 3, 4 | 2, 4 |                                   |
| → Зменшення ступеня окиснення |      |      |                                   |

Тенденція до зниження найхарактерніших ступенів окиснення у 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, у VIIIВ 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.

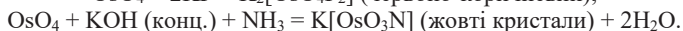
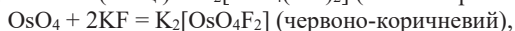
### Сполуки рутенію і осмію в ступені окиснення (VIII)

Сполуки E(VIII) відомі тільки для Осмію і Рутенію. Існують тетраоксид:  $\text{RuO}_4$  і  $\text{OsO}_4$ :

|                     | $\text{RuO}_4$                                                                                                                                                            | $\text{OsO}_4$                                                                                                                                              |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Фізичні властивості | Оранжево-жовті кристали, $t_{\text{пл}} 25^\circ\text{C}$ , $t_{\text{кип}} 100^\circ\text{C}$ , розчинний у воді, $\text{CCl}_4$ , отруйний, запах нагадує озон          | Безбарвні кристали, $t_{\text{пл}} 40^\circ\text{C}$ , $t_{\text{кип}} 101^\circ\text{C}$ , розчинний у воді, $\text{CCl}_4$ , 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 $\text{HNO}_3$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ | Окиснення порошкоподібного Os або його сполук $\text{O}_2$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$                                                   |

При розчиненні  $\text{OsO}_4$  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  $\text{OsO}_4$  проявляє при взаємодії з основними сполуками:



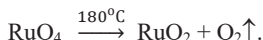
$\text{RuO}_4$  розчиняється у лугах, виділяючи кисень:



Реакція йде через проміжне утворення перрутенату, який відновлюється до рутенату:



Тетраоксиди – дуже сильні окисники, причому окисні властивості  $\text{RuO}_4$  виражені набагато виразніше. Рутеній тетраоксид окиснює концентровану хлоридну кислоту (відновлюється при цьому до  $\text{RuCl}_4$ ), зі спиртами вибухає, при нагріванні з вибухом розпадається на  $\text{RuO}_2$  і кисень:



$\text{OsO}_4$  стійкіший, за звичайних умов і без зіткнення з відновниками змінам не піддається, тоді як  $\text{RuO}_4$  може зберігатися лише у відсутності світла та вологи.

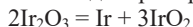
$\text{OsO}_4$  використовують як м'який окисник і каталізатор в органічному синтезі (наприклад, кортизону), для підфарбовування тваринних тканин при їх мікроскопічному дослідженні (при відновленні переходить в  $\text{OsO}_2$  чорного кольору).

### Сполуки родію(III) та іридію(III)

Сполуки E(III) найхарактерніші для Родію та Іридію. Для них відомі оксиди  $\text{E}_2\text{O}_3$ , гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_3$ , галогеніди  $\text{EG}_3$ , солі типу  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  і ряд інших сполук. У цьому ступені окиснення обидва елементи утворюють велике число катіонних,

аніонних і нейтральних октаедричних комплексів. Сполуки Ir(III) більш-менш легко окиснюються, переходячи у похідні Ir(IV). Всі сполуки Rh(III) та Ir(III) забарвлені.

Оксиди  $E_2O_3$  чорного кольору виходять при нагріванні гідроксидів  $E(OH)_3$ . Родій оксид  $Rh_2O_3$  при високих температурах розкладається з утворенням оксиду RhO і виділенням  $O_2$ . Іридій(III) оксид при 400 °C диспропорціонує:



і при температурах вище 800 °C розкладається з виділенням  $O_2$ :



Гідроксиди  $E(OH)_3$  (точніше  $E_2O_3 \cdot xH_2O$ ) можуть бути добуті 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) у мінеральній кислоті на холоді, 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 із вмістом менш 0,1 М кислоти утворюється гідроксокомплекс  $[Rh(H_2O)_5OH]^{2+}$ .

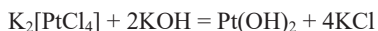
Для іридію(III) гексаакваіон не характерний.

### 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, у кристалах PdO і PtO атоми металу оточені чотирма атомами Оксигену 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 окиснення +2 найстійкіша як для комплексних, так само і для простих сполук.

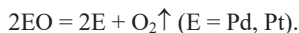
PdO - єдиний стабільний оксид паладію - утворюється при нагріванні дисперсного паладію у струмені кисню до темно-червоного гартування. PtO добувають висушуванням платина гідроксиду  $Pt(OH)_2$ , що утворюється за реакцією



за відсутності кисню повітря.  $Pd(OH)_2$  добувають, наприклад, гідролізом паладій(II) нітрату.

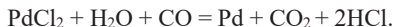
Оксиди та гідроксиди Pd(II) і Pt(II) чорного кольору, у воді не розчиняються. Безводні PdO і PtO нерозчинні і в кислотах. Гідроксиди ж  $Pd(OH)_2$  і  $Pt(OH)_2$  легко взаємодіють з кислотами.

Паладій оксид PdO розпадається на метал і кисень при 800 °C, а платина оксид PtO - при 550 °C:



З простих сполук  $\text{Pd}^{2+}$  найважливіші його солі.  $\text{PdCl}_2$  добувають дією хлору на паладієву чернь при температурі червоного гартування або розчиненням  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  у хлоридній кислоті. В останньому випадку утворюється кристалогідрат  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Подібними реакціями добувають паладій сульфат  $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , паладій нітрат  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , паладій перхлорат  $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Всі ці солі забарвлені у червонувато-бурий колір, розпливаються на повітрі і гідролізуються водою, тому їхні водні розчини можна отримати лише у присутності кислот. Розчини цих солей легко відновлюються різними відновлюючими агентами до металевого паладію:

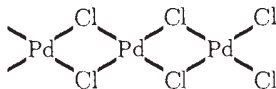


Дану реакцію використовують для виявлення  $\text{CO}$  у газових сумішах.  $\text{PdCl}_2$  використовується також як каталізатор деяких окисно-відновних реакцій.

Для платини(II) аквакомплекс і солі оксокислот нестійкі. Відомі  $\text{PtF}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ .

$\text{PtCl}_2$  добувають нагріванням платинової черні у струмені хлору при  $500^\circ\text{C}$  або краще термічним розкладанням  $\text{PtCl}_4$ . Кристали  $\text{PtCl}_2$  складаються з октаедричних кластерних угруповань  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$  і мають вигляд бурого порошку, що не розчиняється у воді, але розчиняється у хлоридній кислоті з утворенням кислоти  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ .

Кристали ж  $\text{PdCl}_2$  мають ланцюгову будову з квадратною структурною одиницею:



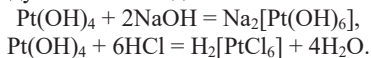
$d(\text{Pd}-\text{Cl}) = 231 \text{ пм}.$

#### Сполуки платини(IV)

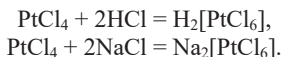
Для Платини ступінь окиснення  $+4$  найстійкіший. Відомі коричневі (різних відтінків) оксид  $\text{PtO}_2$ , гідроксид  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  (правильніше  $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), галогеніди  $\text{PtF}_4$ , сульфід  $\text{PtS}_2$  і численні похідні його катіонних, нейтральних та аніонних комплексів.

Бінарні сполуки  $\text{Pt}(\text{IV})$  добувають прямою взаємодією простих речовин при температурі червоного гартування 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  $\text{PtF}_4$  дуже характерна взаємодія з галогеноводневими кислотами і основними галогенідами з утворенням комплексів типу  $[\text{PtF}_6]^{2-}$  ( $\text{F} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ):



З сполук  $\text{Pt}^{+4}$  часто використовують гексахлороплатину(IV) кислоту  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , яку добувають розчиненням платини у царській горілки з подальшим

упарюванням отриманого розчину або випарюванням розчинів продуктів взаємодії  $\text{PtCl}_4$  з хлоридною кислотою. Вона може бути добута також розчиненням платини в насичений хлором хлоридній кислоті:



Гексахлороплатинова кислота  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - червоно-коричневі кристали, що розплавляються 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 йонів  $\text{Cl}^-$  в аніоні  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  на йони  $\text{OH}^-$ . При надлишку лугу утворюються світло-жовті солі  $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ :



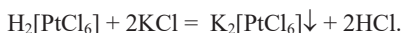
Подкисленням розчину  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  мінеральною кислотою можна добути білий осад гексагідроксоплатинової кислоти:



При кип'ятінні розчину, що містить  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , випадає осад  $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

При  $360^\circ\text{C}$   $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  втрачає воду і  $\text{HCl}$  і перетворюється на червоно-коричневі кристали  $\text{PtCl}_4$ .

Добуто багато солей  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ; малорозчинні у воді солі  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , вони виділяються у вигляді жовтих осадів, що використовується для відкриття цих йонів в аналітичній практиці:



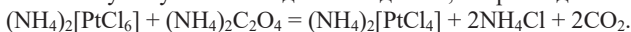
Солі цієї кислоти з багатозарядними катіонами розчинні.

Амонійну сіль  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  використовують для виділення платини з розчинів, оскільки її термоліз призводить до отримання металевої платини у вигляді дрібнодисперсного чорного порошку із сильно розвиненою поверхнею - так званої платинової черні.

#### Будова і властивості комплексів платини(II) і (IV)

Платина, як у ступені окиснення +2, так само і в ступені окиснення +4, утворює дуже велике число комплексних сполук. В обох ступенях окиснення Платина може входити як до комплексного аніону (ацидокомплексів), так само і до катіону, дуже різноманітні і нейтральні комплекси. К.ч.  $\text{Pt}^{2+}$  дорівнює 4, будова комплексів плоско-квадратна, вони діаманітні. Для  $\text{Pt}^{4+}$  к.ч. дорівнює 6, що відповідає октаедричній конфігурації комплексів, вони також діаманітні.

Комплекси  $\text{Pt}^{4+}$  можуть бути легко відновлені до  $\text{Pt}^{2+}$ , наприклад:

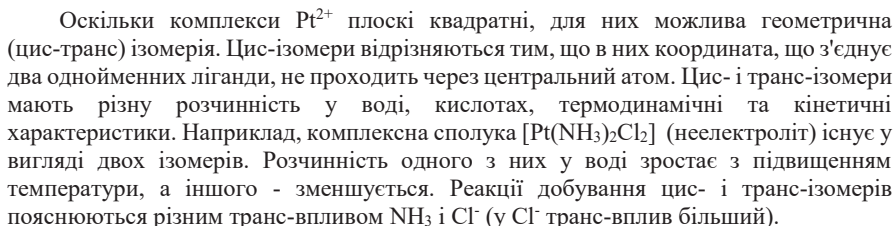
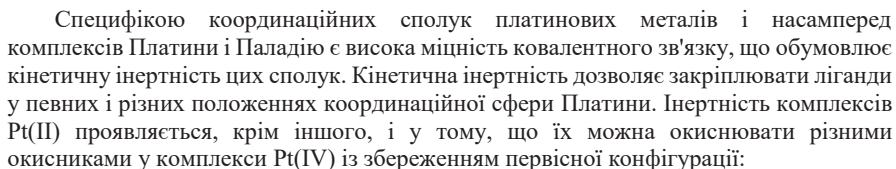


З катіонних комплексів  $\text{Pt(II)}$  дуже стійкі й легко утворюються амінокомплекси. Так, для  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   $\text{pK}_{\text{н}} = 38$ . З аніонних комплексів  $\text{Pt(II)}$  найстійкіший тетраціаноплатінат(II)  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $\text{K}_{\text{ст}} = 1 \cdot 10^{41}$ .

Досить різноманітні нейтральні комплекси  $\text{Pt(II)}$   $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ , де  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-$ .

Для  $\text{Pt}^{4+}$  відомі комплексні аміакати  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{G}_4$ , ацидокомплекси  $[\text{PtG}_6]^{2-}$ , де  $\text{G} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ ,  $[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$ , гідроксокомплекси  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ , нейтральні комплекси  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{G}_4]$ .

Відомі також сполуки, в яких Pt(II) входить одночасно до складу і катіону, і аніону, наприклад:



$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  (червоний) +  $2\text{NH}_3$  = цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (оранжево-жовтий), +  $2\text{KCl}$ ,  
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  (безбарвний) +  $2\text{HCl}$  = транс- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (яскраво-жовтий) +  $2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Цис-ізомер (сіль Пейроне) має дипольний момент, відмінний від нуля, і на відміну від транс-ізомеру має яскраво виражену протиракову фізіологічну активність. Транс-вплив, який визначає стереохімію реакцій за участю плоских комплексів  $\text{Pd}^{2+}$  і  $\text{Pt}^{2+}$ , зберігає своє значення і для реакцій заміщення в октаедричних комплексах  $\text{Pt}^{4+}$ ; з урахуванням транс-впливу можна вести стереоспецифічний синтез.

### Список літератури

1. Загальна та неорганічна хімія / О. М. Степаненко та ін. : у 2 част. Київ : Пед. преса, 2000. Част. II. 784 с.
2. Григор'єва В. В., Самійленко В. М., Сич А. М. Загальна хімія. Київ : Вища шк., 1991. 431 с.
3. Сейфулліна І. І., Марцинко О. Е. Неорганічна хімія. Хімія s-, p- та d-елементів, їх роль у природі та біологічних процесах. Одеса : ОНУ, 2015. 256 с.
4. Яворський В. Т. Неорганічна хімія. Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2016. 324 с.
5. Кокшарова Т. В. Хімія перехідних елементів : курс лекцій для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної та заочної форм навчання. Одеса : Астропринт, 2021. 92 с.
6. Кокшарова Т.В. Лекції з неорганічної хімії (Хімія елементів). Електронний варіант. <http://dspace.onu.edu.ua:8080/handle/123456789/9712>
7. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry. Fifth Edition / P. W. Atkins et al. Oxford : Oxford University Press, 2010. 861 p. [https://docs.google.com/file/d/0Bx-8YQWYX4EKRU9UR1Y0LUNMcHM/edit?resourcekey=0-CrJqcKQPn69x\\_IoojhfGBQ](https://docs.google.com/file/d/0Bx-8YQWYX4EKRU9UR1Y0LUNMcHM/edit?resourcekey=0-CrJqcKQPn69x_IoojhfGBQ)
8. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. 2nd edition. Butterworth-Heinemann, 1997. 1340 p. <https://www.sciencedirect.com/book/9780750633659/chemistry-of-the-elements?via=ihub=: doi.org/10.1016/C2009-0-30414-6>.

*Навчальне видання*

**КОКШАРОВА Тетяна Володимирівна**

## **НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

**Навчальний посібник**

Для студентів факультету хімії та фармації  
спеціальностей 102 «Хімія»  
і 014 «Середня освіта (Хімія)»

Надруковано в авторській редакції  
з готового оригінал-макета

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 18,37.  
Тираж 300 прим. Зам. № 174 (17).

Видавництво і друкарня «Екологія»  
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 23/1  
*Тел.: (048) 7-855-855; (0482) 33-07-17, 37-14-25*  
**e-mail: [astro\\_print@ukr.net](mailto:astro_print@ukr.net); [www.astroprint.ua](http://www.astroprint.ua)**

Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1873 від 20.07.2004 р.

