

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ОСВІТИ

О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, Т. О. Кіосе

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ БІОАКТИЧНІСТЬ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Навчальний посібник
для здобувачів вищої освіти,
що навчаються за спеціальностями
226 «Фармація, промислова фармація» та 102 «Хімія»

ОЛДІПІУС

2023

Автори:

О. Е. Марцинко, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти;

І. Й. Сейфулліна, доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти;

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти.

Рецензенти:

І. Є. Барчий, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет»;

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

*Рекомендовано до друку Вченою радою
Одеського національного університету імені І.І. Мечникова
(протокол № 9 від 20 червня 2023 року)*

Марцинко О. Е.

М229 Неорганічна хімія. Біоактивність неорганічних сполук : навчальний посібник для здобувачів вищої освіти, що навчаються за спеціальностями 226 «Фармація, промислова фармація» та 102 «Хімія» / О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, Т. О. Кіосе. – Одеса : Олді+, 2023. – 330 с.

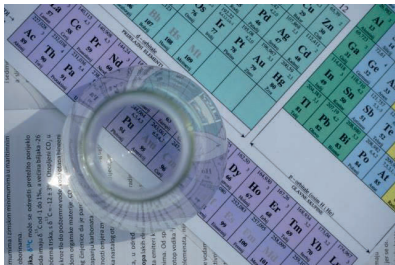
ISBN 978-966-289-742-5

В посібнику викладено теоретичний курс неорганічної хімії, який поєднано з розділами про роль хімічних сполук у біосистемах, розподіл найважливіших біогенних елементів в організмі людини та їх біологічну функцію. В розділах посібника розглянуто загальну характеристику елементів по блокам (s-, p-, d-, f-), отримання, фізичні, хімічні властивості та застосування їх сполук. Кожен розділ містить підрозділи, присвячені ролі елементів у біологічних процесах та їх застосуванню в медицині, а також контрольні завдання різного типу та ступеня складності з прикладами розв'язання.

Призначений для самостійної роботи здобувачів вищої освіти, що навчаються за спеціальностями 226 Фармація, промислова фармація та 102 Хімія. Може бути корисний для слухачів біологічного та геолого-географічного факультетів.

УДК 546(075.8)

ПЕРЕДМОВА



Навчальний посібник створений викладачами кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова на основі їхнього багаторічного досвіду і повністю відповідає вимогам підготовки здобувачів вищої освіти з курсів «Неорганічна хімія», «Біологі-

чна активність неорганічних сполук», «Біонеорганічна хімія» тощо. Мета посібника – прищепити студентам навички творчого мислення, збільшити ефективність засвоєння навчального матеріалу в процесі самостійної роботи.

В посібнику поєднано теоретичний курс неорганічної хімії з основними положеннями біонеорганічної хімії, систематично розглянуто основні питання будови неорганічних речовин, їх перетворень та ролі в живій і неживій природі. Він складається з чотирьох розділів «Роль хімічних елементів у біосистемах», «s-Елементи та їх сполуки», «p-Елементи та їх сполуки», «Найважливіші d-, f-елементи та їх сполуки», кожний розділ обов'язково містить підрозділи, присвячені біологічній ролі елементів та їх застосуванню у фармації та медицині, а також контрольні завдання різного виду та ступеня складності. Подання матеріалу розділів починається з загальної характеристики групи елементів, аналізу електронної конфігурації атомів, можливих ступенів окиснення, виявлення загальних закономірностей зміни окисно-відновних властивостей сполук. Потім наводиться опис простих сполук, оксидів, галогенідів, оксигенвмісних сполук, гідроксидів, солей та комплексів. Послідовність викладення фактичного матеріалу відносно властивостей елементів та їх сполук відповідає розташуванню груп у періодичній системі елементів.

Особливість посібника полягає в тому, що в ньому поряд з традиційним для неорганічної хімії матеріалом наведена інформація, яка звертає увагу студентів на її тісний зв'язок, інтеграцію з фармацією, медициною, біологією та екологією. Цим підкреслюється його спрямованість на підготовку майбутніх універсальних фахівців з широким світоглядом, здатних вирішувати сучасні важливі наукові та технологічні задачі на стику вказаних галузей.

1. РОЛЬ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У БІОСИСТЕМАХ

1.1. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ БІОСФЕРИ

Біосфера (від грецького *bios* – життя) займає певну область, що охоплює кілька геосфер: верхню частину літосфери, гідросферу, тропосферу і нижню частину стратосфери. Верхня межа (тропосфера) біосфери знаходиться на висоті 12-15 км, а нижня (літосфера) – на глибині до 5 км. Біосфера – найдинамічніша сфера Землі, вона населена живими організмами та піддається їхньому впливу. Вчення про біосферу тісно пов'язане з ім'ям відомого геохіміка В. І. Вернадського (1863-1945). Згідно з В. І. Вернадським живі організми беруть активну участь у перерозподілі хімічних елементів в земній корі. Прикладом *геохімічної ролі* живої речовини є кальцієва функція, яка характерна для всіх організмів, що мають кальцій-фосфатний (карбонатний) скелет. Концентруючи Кальцій у своїх тілах, живі організми енергійно витягують його з навколишнього середовища. Іншим прикладом геохімічної ролі живої речовини є утворення гірських порід, наприклад, залізних руд в результаті діяльності мікроорганізмів. Розповсюдженість хімічних елементів у *земній корі* різна (табл. 1.1).

Близько 50% її маси припадає на Оксиген, більше 25% - на Силіцій. Вісімнадцять елементів (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C, Cl, F, S, N, Mn, Ba) складають 99,8% маси земної кори, на частку всіх інших елементів припадає лише 0,2%. Дослідження В.І. Вернадським хімічного складу земної кори, ґрунту, морської води, рослин, тварин, людини показали, що в живих організмах, у тому числі і у людини, можна виявити майже всі ті ж елементи, які є в земній корі і морській воді.

Характерно, що більшу частину живих організмів складають елементи, які мають досить високу поширеність в земній корі. Однак ця закономірність зберігається не завжди. Так, у земній корі міститься багато Силіцію (27,6%), а в живих організмах його мало. Аналогічно і для Алюмінію, який у великих кількостях міститься в земній корі (7,45%) і в дуже незначних ($1 \cdot 10^{-5} \%$) - в живих організмах. Непропорційний вміст елементів в організмі і середовищі пов'язаний з тим, що на засвоєння елементів впливає розчинність їх природних сполук у воді.

Природні сполуки Силіцію та Алюмінію (SiO_2 , Al_2O_3) практично нерозчинні, тому вони не засвоюються живими організмами.

Таблиця 1.1

**Вміст хімічних елементів (масова частка, %) в земній корі, ґрун-
тах, морській воді, рослинах, тваринах (за В. І. Вернадським)**

Елемент	Земна кора	Ґрунти	Морська вода	Рослини	Тварини
O	49,4	49,0	85,82	70,0	62,4
Si	27,6	33,0	$5 \cdot 10^{-5}$	0,15	$1 \cdot 10^{-5}$
Al	7,45	7,12	$1 \cdot 10^{-6}$	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	5,0	3,8	$5 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,01
C	0,15	2,0	0,002	18	21
Ca	3,5	1,37	0,04	0,3	1,9
K	2,5	1,36	0,038	0,3	0,27
Na	2,6	0,63	1,06	0,02	0,1
Mg	2,0	0,6	0,14	0,07	0,03
Ti	0,6	0,46	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
N	0,02	0,1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,3	3,1
H	1,0	-	10,72	10	9,7
P	0,08	0,08	$5 \cdot 10^{-5}$	0,07	0,95
S	0,05	0,05	0,09	0,05	0,16
Mn	0,09	0,085	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Zr	0,04	0,62	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-
Sr	0,04	0,03	$1 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}	$1 \cdot 10^{-3}$
Ba	0,04	0,04	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	$1 \cdot 10^{-5}$
Ce	0,02	0,02	$1 \cdot 10^{-7}$	-	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	0,02	0,019	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
F	0,027	0,02	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
V	0,03	0,01	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cl	0,048	0,01	1,89	$1 \cdot 10^{-2}$	0,08
Rb	0,03	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Zn	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ni	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Co	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Li	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
B	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
J	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
Mo	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
As	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Br	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$
Cd	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Th	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-7}$
W	-	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
U	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	$1 \cdot 10^{-8}$
Se	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-
Bi	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$
Hg	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$
Ag	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$1 \cdot 10^{-9}$	-	$5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$
Au	$5 \cdot 10^{-7}$	-	$4 \cdot 10^{-10}$	-	$1 \cdot 10^{-7}$
Ra	$2 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-12}$

Спостерігається і зворотна картина: Карбон у незначних кількостях міститься в земній корі (0,35%), а за вмістом у живих організмах займає друге місце (21%). Збільшений вміст елементу в організмі порівняно з навколишнім середовищем називають біологічним концентруванням елементу. Хімічні елементи, що містяться в *живих організмах*, можна розділити на три групи:

1. Макроелементи – елементи, вміст яких в організмі вище 10^{-2} %: Оксиген, Карбон, Гідроген, Нітроген, Фосфор, Сульфур, Кальцій, Магній, Натрій та Хлор.
2. Мікроелементи – елементи, вміст яких в організмі знаходиться в межах від 10^{-3} до 10^{-5} %: Йод, Купрум, Арсен, Флуор, Бром, Стронцій, Барій, Кобальт.
3. Ультрамикроелементи – елементи, вміст яких в організмі нижче 10^{-5} %: Меркурій, Аурум, Уран, Торій, Радій та інші.

В літературі наводяться більш сучасні дані за вмістом хімічних елементів в організмі людини (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Вміст елементів в організмі людини

Масова частка ω , %	Хімічні елементи, E (масова частка, %)
10 і більше	O(62), C(21), H(10)
1 - 10	N(3), Ca(2), P(1)
0,01 - 1	K(0,23), S(0,16), Cl(0,1), Na(0,08), Mg(0,027), Fe(0,01)
10^{-3} - 10^{-2}	Zn, Sr
10^{-4} - 10^{-3}	Cu, Co, Br, Cs, Si
10^{-5} - 10^{-3}	J
10^{-5} - 10^{-4}	Mn, V, B, Cr, Al, Ba
10^{-6} - 10^{-3}	Mo, Pb, Ti
10^{-7} - 10^{-4}	Be, Ag
10^{-6} - 10^{-5}	Ni, Ga, Ge, As, Hg, Bi
10^{-7} - 10^{-5}	Se, Sb, U
10^{-7} - 10^{-6}	Th

1.2. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ОРГАНІЗМУ

На основі значущості для життєдіяльності В. В. Ковальський поділив хімічні елементи на дві групи.

1. Життєво необхідні (незамінні) біогенні елементи. Вони постійно містяться в організмі людини, входять до складу ферментів, гормонів, вітамінів: Н, О, Са, N, К, Р, Na, S, Mg, Cl, С, J, Mn, Cu, Co, Fe,

Zn, Mo, V. Їх дефіцит призводить до порушення нормальної життєдіяльності людини. З них шість елементів, що складають в організмі 97,4%, отримали назву органогенів: Карбон, Гідроген, Оксиген, Нітроген, Фосфор, Сульфур.

Органогеном номер один є Карбон. Він здатний утворювати міцні ковалентні зв'язки. Оксиген та Гідроген скоріше варто розглядати як носії окисних і відновних властивостей органічних сполук Карбону. Інші три органогени – Нітроген, Фосфор та Сульфур, а також Ферум та Магній – компоненти активних центрів ферментів. Для органогенів характерне утворення водорозчинних сполук, що сприяє їх концентруванню в живих організмах.

2. Домішкові елементи. Ці елементи постійно містяться в організмі людини і тварин: Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Ba, Ge, As, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se. Біологічна роль їх мало з'ясована або невідома. В організмі людини і тварин виявлено також такі елементи, як Sc, Tl, La, Pr, Sm, W, Re, Tb, проте дані про їх кількість і біологічну роль відсутні.

Дуже важливою є підтримка балансу макро- і мікроелементів в біологічних системах. При нестачі в ґрунті тих чи інших мікроелементів виникають характерні захворювання рослин: біла брунька кукурудзи (нестача Цинку), невизрівання злаків (нестача Купруму). Додавання в ґрунт незначних кількостей B, Cu, Mn, Zn, Co, Mo різко підвищує врожайність багатьох культур. Деякі з хімічних елементів позитивно впливають на фотосинтез, прискорюють зростання і розвиток рослин, дозрівання насіння. Відзначаються захворювання тварин при нестачі в кормах Co, Cu, Mn, Zn (деформація суглобів, пошкодження шкіри, погіршення апетиту), Fe (анемія). Тому біогенні елементи знайшли застосування в сільському господарстві.

В організмі людини підтримується баланс оптимальних концентрацій біогенних елементів – хімічний гомеостаз. Порушення цього балансу внаслідок нестачі або надлишку елемента може призводити до різних захворювань. Так, при рахіті відбувається порушення фосфорно-кальцієвого обміну, що призводить до зниження вмісту Кальцію; при нефриті через порушення електролітного обміну зменшується вміст Магнію та Калію в організмі. Дефіцит Флуору викликає карієс зубів, дефіцит Йоду – ендемічний зоб, надлишок Молібдену – ендемічну подагру.

Для організму шкідливий не лише брак, але і надлишок біогенних елементів. Так, при надходженні надлишку Мангану з їжею в плазмі

підвищується рівень Купруму (синергізм Mn і Cu), а в нирках він знижується (антагонізм). Надлишок Цинку в їжі викликає пригнічення активності ферумвмісних ферментів (антагонізм Zn і Fe). Ряд елементів (Ag, Hg, Pb, Cd, тощо) вважаються токсичними, тому що попадання їх в організм вже в мікрокількостях призводить до тяжких патологічних явищ.

Аналіз вмісту і співвідношення мікроелементів в організмі людини знаходить застосування в судово-медичній експертизі. Наприклад, у разі алкогольного отруєння під впливом етилового спирту в печінці підвищується вміст Кальцію, а Натрію і Калію стає менше. При цьому в серці та нирках, навпаки, вміст Кальцію знижується. Є дуже цікаві дані, що вміст деяких елементів в організмі людини змінюється з віком. Отже, інформація про вміст того чи іншого хімічного елемента в організмі людини важлива як для діагностики захворювання, так і для визначення напрямку його лікування.

1.3. РОЗПОДІЛ НАЙВАЖЛИВІШИХ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ОРГАНІЗМІ ЛЮДИНИ ТА ЇХ БІОЛОГІЧНА ФУНКЦІЯ

Макро- і мікроелементи нерівномірно розподіляються між різними органами і тканинами людини.

Гідроген і Оксиген – складові елементи води, вміст якої в організмі дорослої людини в середньому близько 65%. Макроелементи (C, H, O, N, S, P) входять до складу білків, нуклеїнових кислот та інших біологічно активних сполук організму. Вміст Карбону в білках становить від 51 до 55%, Оксигену від 22 до 24%, Нітрогену від 15 до 18%, Гідрогену від 6,5 до 7%, Сульфур у від 0,3 до 2,5%, Фосфору близько 0,5 %. Карбон, Гідроген і Оксиген входять також до складу вуглеводнів, вміст яких в тканинах невеликий – приблизно 2%. Ці елементи входять до складу ліпідів (жирів). Основна кількість Фосфору міститься в кістковій тканині. Кальцій також переважно концентрується в кістковій і зубній тканинах, бере участь у скороченні м'язів, структуруванні білків, передачі сигналів по нервових клітинах.

Іони Натрію (створюють позаклітинний електроліт) і Калію (створюють внутрішньоклітинний електроліт) відповідальні за осмотичний баланс і електричні потенціали на мембранах. У вигляді фторидів Натрій і Калій входять до складу кісткової і зубної тканини.

Іони Магнію сприяють включенню амінокислот при синтезі найважливіших біополімерів (ДНК, РНК, білків). Магній у вигляді фосфату $Mg_3(PO_4)_2$ міститься у твердих тканинах зуба.

Мікроелементи, входячи до складу ферментів, гормонів, вітамінів, біологічно активних речовин, беруть участь в обміні речовин, процесах розмноження, тканинному диханні, знешкодженні токсичних речовин. Деякі елементи проявляють специфічну спорідненість по відношенню до деяких органів і містяться в них у високих концентраціях. Так, Цинк концентрується в підшлунковій залозі, Йод – у щитовидній, Флуор – в емалі зубів, Алюміній, Арсен, Ванадій накопичуються у волоссях і нігтях, Кадмій, Меркурій та Молібден – у нирках, Станум – в тканинах шлунку, Стронцій – у передміхуровій залозі, кістковій тканині, Барій – у пігментній сітківці ока, Бром, Манган і Хром - в гіпофізі. Мікроелементи в організмах можуть знаходитися як в зв'язаному стані, так і у вигляді вільних іонних форм. Наприклад, Силіцій, Алюміній, Купрум, Титан в тканинах головного мозку знаходяться у складі комплексів з білками, тоді як Манган – у вигляді вільного іону.

Десять металів, життєво необхідних для живого організму, отримали назву «метали життя». Встановлено, що в організмі людини масою 70 кг вміст «металів життя» складає (в г): Кальцію – 1700, Калію – 250, Натрію – 70, Магнію – 42, Феруму – 5, Цинку – 3, Купруму – 0,2, Мангану, Молібдену і Кобальту, разом узятих – менше 0,1. На метали припадає всього 3% маси тіла людини, проте вони відіграють важливу роль у процесах, що протікають в організмі: входять до складу активних центрів ферментів, сприяють осмотичній рівновазі в клітинах, беруть участь у різних реакціях організму.

Суттєву роль металів у життєдіяльності організму можна пояснити тим, що життя вперше зародилася в морській воді, що містить розчини солей майже всіх металів періодичної системи Д. І. Менделєєва. Солі морської води живили найпростіші організми, у ході ускладнення організму вони стали входити до складу його тканин і рідин. Коли в процесі еволюції морські тварини перетворилися на наземних, їх тканинна рідина і кров зберегли приблизний сольовий склад океану. Різницю між концентрацією солей у воді сучасного океану і рідини живого організму можна пояснити тим, що води океану протягом багатьох мільйонів років збагачувалися солями, змитими ріками з земної поверхні. Життя без солей металів неможливе, що доведено дослідженнями по безсольовому харчуванню тварин: годування тварин їжею, позбавленої великої кількості солей, призводить до їх швидкої загибелі.

2. S-ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ

2.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ s-БЛОКУ

До блоку s-елементів належать 13 елементів, загальним для яких є наявність в їх атомах зовнішнього енергетичного рівня, складається тільки з s-підрівня. Електронна формула зовнішньої оболонки елементів ІА групи і Гідрогену ns^1 , а елементів ІІ-А групи і Гелію ns^2 . Отже, елементи ІА групи – лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) мають на зовнішньому енергетичному рівні по одному s-електрону, а елементи ІІА групи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) – по два s-електрони.

Хімічні властивості s-елементів ІА і ІІА груп подібні: s-елементи легко віддають валентні s-електрони, тобто вони – сильні відновники. При відриві s-електронів утворюються стабільні іони з зовнішньою електронною оболонкою попереднього їм інертного газу. У s-блоці радіуси іонів різко збільшуються в групах з підвищенням порядкового номеру елементу і зменшуються в межах одного періоду при переході від лужних до лужноземельних металів. Виняток становлять іони Li^+ і Be^{2+} , різниця радіусів яких найбільша. Особливо близькі іонні радіуси Li^+ і Mg^{2+} , а також K^+ і Ba^{2+} , цей факт відіграє важливу роль у з'ясуванні біохімії цих металів.

s-Елементи мають малі значення енергії іонізації при відносно великих радіусах атомів і іонів. В основному утворюють сполуки з іонним типом зв'язку, виняток становить Гідроген, для якого в сполуках з найбільш електронегативними елементами (наприклад, у воді) характерний ковалентний зв'язок. Частково ковалентний характер зв'язку в сполуках Li, Be, Mg. s-Елементи ІА групи схильні утворювати зв'язки з атомами Оксигену, всі вони знаходяться в розчині у вигляді гідратованого іону $\mathcal{E}^+(H_2O)_x$.

2.2. ГІДРОГЕН

2.2.1. Гідроген, водень, сполуки гідрогену

Електронна будова атома: $1s^1$; відомі ізотопи:

Протій 1_1H , Дейтерій 2_1H , Тритій 3_1H

Ступені окиснення:

-1	+1
гідриди металів	основна ступінь окиснення
CaH_2, NaH	$H_2S, NaOH, H_2SO_4$

Гідроген займає двоїсте положення у періодичній системі Д. І. Менделєєва: розміщується у ІА або VIIA групі. Гідроген виявляє деяку спільність властивостей з s-елементами І групи – лужними металами (наявність на зовнішньому електронному рівні одного електрону, здатність виявляти ступінь окиснення +1, схильність до утворення у розчині іонів H^+ , взаємодія з неметалами) та значно більше спільних ознак з р-елементами VII групи – галогенами (нестача одного електрону до завершеної електронної оболонки інертного газу гелію; утворення негативного іону H^- у сполуках з металами, двохатомність молекули та газоподібний стан простої речовини, наявність ковалентних зв'язків у молекулі H_2 та ін.). Разом з цим Гідроген – елемент особливий, в його атомі між електроном останнього енергетичного рівня і ядром немає інших електронів, а іон H^+ являє собою ядерну частинку – протон. Саме тому розміщення Гідрогену в тій чи іншій групі періодичної таблиці є, значною мірою, умовним.

Гідроген – найпоширеніший елемент космосу: на нього припадає біля половини маси Сонця та більшості зірок. На Землі Гідроген входить до складу води, кам'яного та бурого вугілля, нафти, а також присутній у рослинних та тваринних організмах. У вільному стані Гідроген існує у вигляді двохатомних молекул H_2 – водню.

Фізичні властивості. Водень – газ без кольору і запаху, практично не розчиняється у воді, добре поглинається деякими металами.

Добування. В лабораторних умовах:

- взаємодія активних металів з кислотами:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow,$$
- взаємодія алюмінію або цинку з водними розчинами лугів:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow,$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow.$$

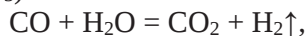
В промисловості:

- пароводяна або киснева конверсія метану при $1000^\circ C$:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2\uparrow,$$

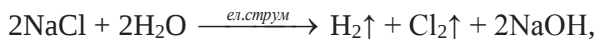
$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2\uparrow.$$

Далі CO каталітично окиснюють водяною парою (у присутності Fe_2O_3):

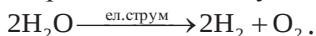


- конверсія карбону: пропускання водяної пари над розпеченим коксом при $1000^\circ C$: $C + H_2O = CO + H_2,$
- залізопаровий метод: $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow,$

- електроліз водних розчинів лугів та солей лужних металів:



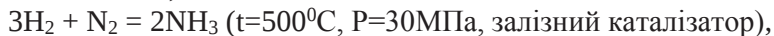
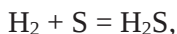
- електроліз води – добування водню високого ступеня чистоти:



Хімічні властивості. Розклад молекул H_2 на атоми відбувається при температурі біля 2000°C , цим пояснюється його порівняно низька хімічна активність за нормальних умов. При кімнатній температурі водень реагує лише зі фтором, з хлором – під дією світла (або при нагріванні):

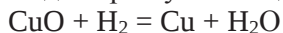


З іншими неметалами водень реагує при підвищеній температурі:

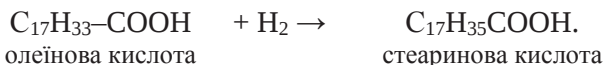
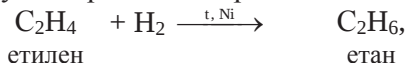


Суміш водню з киснем у співвідношенні об'ємів $\sim 2 : 1$ (гримучий газ) при підпалюванні вибухає: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

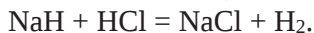
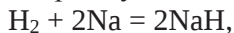
Водень реагує з оксидами деяких металів при нагріванні:



та вступає в реакцію гідрогенізації ненасичених органічних речовин:



Він взаємодіє з активними металами з утворенням гідридів, які легко гідролізуються водою та кислотами:



Застосування. Водень широко застосовується у різних галузях виробництва:

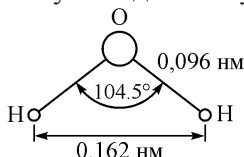
- хімічна промисловість: синтез хлороводню, метанолу, аміаку та нітратних добрив;
- металургія – відновлення ряду металів із руд;
- харчова промисловість: одержання замінювачів тваринних жирів – маргаринів;
- ракетна техніка: 1) за рахунок високої температури (2800°C) у полум'ї водню можна різати та зварювати тугоплавкі метали; 2) рідкий водень – найбільш ефективне ракетне паливо.

Теплота згоряння водню приблизно в 3 рази більша, ніж нафти та нафтопродуктів, а в результаті згоряння утворюється вода. Саме тому водень – це екологічне паливо майбутнього, використання якого для

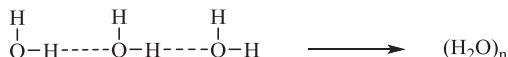
автотранспорту і в авіації дозволить вирішити ряд проблем з охорони навколишнього середовища.

Вода H_2O – найпоширеніша речовина на Землі.

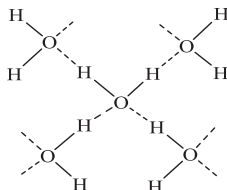
Будова молекули. Молекула води має кутову форму:



Ковалентні зв'язки О-Н у молекулі полярні, між молекулами утворюються міцні водневі зв'язки:

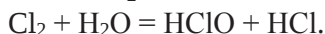
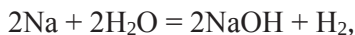


При підвищенні температури водневі зв'язки руйнуються, вода переходить у газоподібний стан. У водяній парі існують окремі молекули H_2O . У твердому стані (кристалічний лід) атом кисню кожної молекули води утворює два водневих зв'язків із сусідніми молекулами:

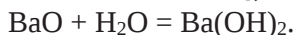


Фізичні властивості. За звичайних умов вода є прозорою рідиною без кольору і запаху.

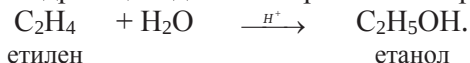
Хімічні властивості. Вода взаємодіє з активними металами та хлором:



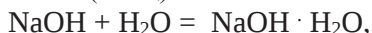
Реагує з багатьма кислотними та основними оксидами з утворенням відповідної кислоти або основи:

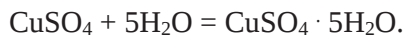


Вступає в реакцію гідратації з деякими органічними речовинами:



Вода зв'язується з солями, кислотами та основами з утворенням гідратів (рис. 2.1) та кристалогідратів:





Гідрати, як правило, неміцні і легко руйнуються при випарюванні розчинів. Однак, в деяких випадках вода залишається зв'язаною з молекулами речовини і в твердому стані – утворюються кристалогідрати, а ця вода називається кристалізаційною.

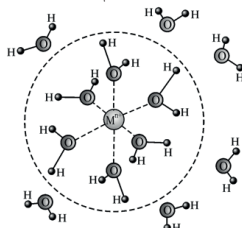


Рис. 2.1. Будова гідратованого катіона при сильній гідратації



Застосування. У сільському господарстві, побуті, хімічному виробництві, харчовій промисловості, медицині та інших галузях.

Пероксиди – речовини, в яких атоми Оксигену безпосередньо сполучені один з одним, тобто утворюють зв'язок –O–O– (рис. 2.2).

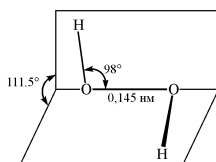
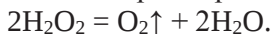


Рис. 2.2. Будова молекули H_2O_2

Фізичні властивості: Гідроген пероксид – безбарвна рідина, молекула H_2O_2 полярна, що зумовлює виникнення водневих зв'язків між молекулами.

Добування. В лабораторії гідроген пероксид добувають дією сульфатної кислоти на барій пероксид: $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$.

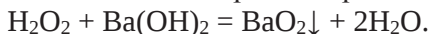
Хімічні властивості. Гідроген пероксид – нестійка сполука, легко розкладається (під дією світла або при нагріванні навіть у розчинах):



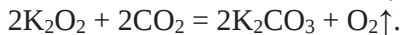
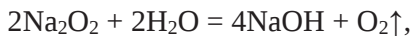
Виявляє слабкі кислотні властивості, дисоціює за двома ступенями:



З деякими основами H_2O_2 реагує з утворенням пероксидів металів, які можна розглядати як солі гідроген пероксиду:

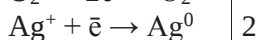
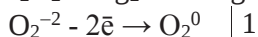
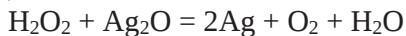


Пероксиди лужних металів розкладаються з утворенням кисню при дії різних речовин:

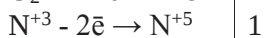
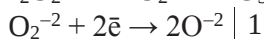
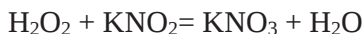


Ступінь окиснення Оксигену в пероксидах дорівнює -1. Саме тому гідроген пероксид може виявляти як окисні, так і відновні властивості.

а) відновні властивості:



б) окисні властивості:



Застосування сполук Гідрогену. H_2O_2 широко застосовується як окисник для відбілювання хутра, тканини, паперу, для дезінфекції в медицині (у вигляді 3%-го розчину). Реакція пероксидів лужних металів з вуглекислим газом лежить в основі їх використання на космічних станціях для забезпечення космонавтів киснем за рахунок його регенерації з CO_2 , що видихається.

2.2.2. Біологічна роль Гідрогену та його сполук

Гідроген є одним з найпоширеніших елементів у Всесвіті. Його концентрація в організмі людини – близько 10% (7 кг) в порівнянні з його вмістом у земній корі (1%) свідчить про виняткову роль Його здатність утворювати водневий зв'язок має вирішальну роль у підтримці просторової структури білків, у здійсненні принципу комплементарності в побудові та функціях нуклеїнових кислот (тобто в зберіганні та

реалізації генетичної інформації), у здійсненні «пізнання» на молекулярному рівні.

Гідроген у вигляді іона H^+ бере участь у найважливіших динамічних процесах і реакціях в організмі – у біологічному окисненні, що забезпечує живі клітки енергією, у фотосинтезі в рослинах, у реакціях біосинтезу, у фіксації нітрогену та бактеріальному фотосинтезі, у підтримці кислотно-лужної рівноваги та гомеостазу, у процесах мембранного транспорту. Таким чином, поряд з киснем і карбоном гідроген утворює структурну і функціональну основи явищ життя.

Біологічне значення *води* важко переоцінити. Вода – чудовий розчинник для полярних речовин. Більшість реакцій у клітині перебігає у водних розчинах. Неполарні речовини, наприклад ліпіди, не змішуються з водою і можуть розділяти водні розчини на компартаменти подібно біологічним мембранам. Гідрофобні взаємодії подібних речовин відіграють важливу роль у забезпеченні стабільності мембрани білкових молекул, нуклеїнових кислот та інших субклітинних структур.

Вода служить середовищем для транспорту різних речовин. Цю роль вона виконує в крові, лімфатичній та екскреторних системах, у травному тракті, у флоемі та ксилемі рослин.

Велика теплоємність води сприяє перебігу біохімічних процесів у вузькому інтервалі температур з більш постійною швидкістю. Вода є для багатьох клітин і організмів середовищем проживання, для якого характерна сталість умов.

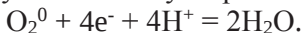
Велика теплота випаровування води використовується у тварин у разі потовиділення, теплової задишки у ссавців і рептилій, в охолодженні транспіруючого листя рослин.

Вода – єдина речовина, у якій густина у рідкому стані більше, ніж у твердому. Це дозволяє організмам виживати в зимовий період і заселяти великі глибини, так як максимальну густину вода має при $4^{\circ}C$, і переміщення шарів води забезпечує циркуляцію поживних речовин. Великий поверхневий натяг води використовують деякі дрібні організми – вода дозволяє їм ковзати по поверхні.

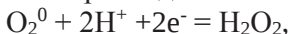
Останнім часом з'являється усе більше досліджень, що говорять про "пам'ять води". Під час взаємодії води зі структурними компонентами клітини утворюються тривимірні багатокомпонентні системи, у яких структуровані молекули води можна розглядати як інформаційну матрицю. "Пам'яттю води", наприклад, пояснюють дію гомеопатичних засобів і акупунктурних впливів.

Невелика частина Гідрогену знаходиться в організмі у вигляді іона оксонію H_3O^+ (наприклад, в шлунковому соку). Іони оксонію проявляють протимікробну (вбивають патогенні мікроорганізми, занесені в шлунок з їжею) та каталітичну дію (при їх участі гідролізуються білки, полісахариди та інші біологічні сполуки).

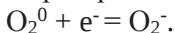
Гідроген пероксид H_2O_2 є важливою побічною сполукою метаболізму. Зазвичай в мітохондріях атоми Гідрогену, відщеплені від субстратів дегідрогеназ, передають свої електрони через ланцюг переносників кисню O_2 , який відновлюється при цьому до води (на молекулу O_2 передаються 4 електрони, з водного середовища надходять 4 іони H^+ , в результаті чого утворюються дві молекули води):



Для клітини дуже важливо, щоб, приєднавши 4 електрони, молекула кисню відновилася до двох молекул води. При неповному відновленні кисню, наприклад, у разі приєднання 2 електронів, утворюється гідроген пероксид:



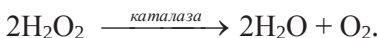
а при приєднанні 1 електрона – надпероксидний радикал:



Процес розкладу гідроген пероксиду значно прискорюється в присутності солей важких металів. Такий розклад може призводити до утворення радикалів, найбільш важливими з яких є гідроксидний $\text{HO}\bullet$ і гідропероксидний $\text{HO}_2\bullet$. Наприклад, під дією Fe^{2+} відбувається розрив зв'язку $\text{HO}-\text{OH}$:



Під дією ферменту каталази гідроген пероксид перетворюється на воду і кисень:



Кисень, що звільнився, бере участь у подальших процесах біологічного окиснення.

Гідроген пероксид (аптечна назва – перекис водню, 3%) має гарні очищувальні властивості, але не прискорює загоєння ран. Досить високі концентрації, що забезпечують антисептичний ефект, можуть продовжувати час загоєння через ушкодження прилягаючих до рани клітин і сприяти утворенню рубців. Однак як засіб для очищення глибоких ран, гнійних затьоків, флегмон, санація яких утруднена, перекис водню залишається кращим препаратом, тому що він не тільки має антисептичний ефект, але й продукує велику кількість піни під час взає-

модії з ферментом пероксидазою. Це дозволяє розм'якшити і відокремити від тканин некротизовані ділянки, згустки крові, гній, які будуть легко змиті наступним введенням у порожнину рани антисептичного розчину. Без попередньої обробки перекисом водню антисептичний розчин не зможе вилучити дані патологічні утворення, що призведе до значного збільшення часу загоєння рани і погіршить стан хворого. У вигляді 30%-го розчину гідроген пероксид застосовують у лікуванні бородавчастої форми червоного плоского лишая та для видалення юнацьких бородавок.

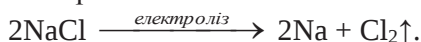
2.3. ЕЛЕМЕНТИ ІА-ГРУПИ

2.3.1. Лужні метали та їх сполуки

Електронна будова зовнішнього рівня атомів: $n s^1$ ($n = 2-7$)

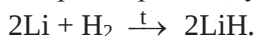
Ступінь окиснення у сполуках тільки +1.

Добування. Найважливішою природною сполукою натрію є NaCl, яка утворює поклади кам'яної солі. Калій міститься у сальвініті NaCl·KCl та карналіті KCl·MgCl₂·6H₂O. Добувають лужні метали електролізом розплавів солей:

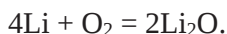


Хімічні властивості. Лужні метали – найактивніші з усіх металів, тому їх зберігають під шаром гасу. Реакційна здатність збільшується в ряду Li – Cs. Вони легко віддають електрони і тому є дуже сильними відновниками. Більшість солей лужних металів добре розчиняються у воді, за винятком Li₂CO₃, LiF, Li₃PO₄.

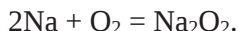
Всі лужні метали добре взаємодіють з усіма неметалами, утворюючи відповідні продукти приєднання. Лужні метали реагують з сухим воднем при нагріванні, утворюючи гідриди:



Реакційна здатність гідридів в ряду Li - Cs збільшується, а термічна стійкість зменшується. При спалюванні на повітрі тільки літій утворює оксид:

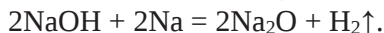


При згоранні натрію при атмосферному тиску, він перетворюється в натрій пероксид:

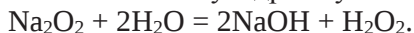


Калій, рубідій і цезій утворюють надпероксиди: $\text{K} + \text{O}_2 = \text{KO}_2$

Одержати натрій оксид можна взаємодією натрій пероксиду або натрій гідроксиду з металічним натрієм:



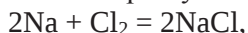
Пероксиди – це солі дуже слабкої кислоти H₂O₂, тому вони піддаються майже повному гідролізу:

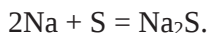


Надпероксиди реагують з водою з виділенням кисню:

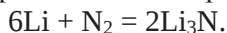


Лужні метали реагують з галогенами та сіркою (при нагріванні):

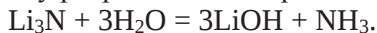




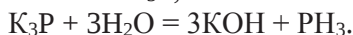
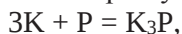
Галогеніди стійкі при нагріванні до температур плавлення і вище. З молекулярним азотом при нормальних умовах взаємодіє тільки літій з утворенням літій нітриду:



Нітриди інших лужних металів нестійкі, існують тільки в електричному розряді. Літій нітрид легко реагує з водою:



При взаємодії калію з фосфором утворюється калій *фосфід*, який теж активно реагує з водою:

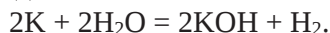


З вуглецем безпосередньо взаємодіє також тільки літій, утворюючи *ацетилід*:



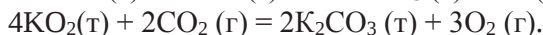
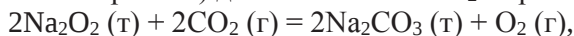
При нагріванні з силіцієм – *силіцид*: $6\text{Li} + 2\text{Si} = \text{Li}_6\text{Si}_2$.

Всі лужні метали енергійно реагують з водою при кімнатній температурі, в результаті реакцій утворюються водень і відповідний гідроксид:



Реакції з водою дуже екзотермічні. Інтенсивність взаємодії з водою збільшується, якщо рухатись по підгрупі вниз (від літію до цезію). Літій реагує з водою без плавлення, натрій плавиться і плаває на її поверхні, а калій миттєво спалахує.

Пероксиди та надпероксиди лужних металів – сильні окисники. Na_2O_2 і KO_2 застосовуються в замкнутих об'єктах (підводних човнах, космічних кораблях) для поглинання CO_2 та регенерації кисню:

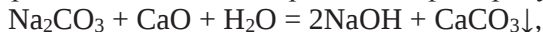


Якісною реакцією на катіони лужних металів є забарвлення полум'я: Li^+ забарвлює полум'я в червоний колір, Na^+ – у жовтий колір, K^+ , Rb^+ , Cs^+ – у фіолетовий.

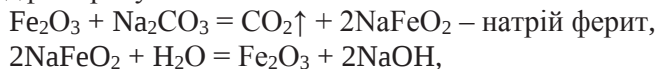
Натрій гідроксид (NaOH) і калій гідроксид (KOH) – білі, тверді кристалічні речовини, добре розчинні у воді.

Добування. В промисловості:

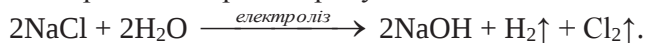
- вапняковий метод. Водний розчин соди з вапном нагрівають, а потім нерозчинний кальцій карбонат відфільтровують:



- феритний метод. Суміш соди та ферум(III) оксиду спекають при 1000°C, сплав обробляють гарячою водою, а нерозчинний Fe₂O₃ відфільтровують:

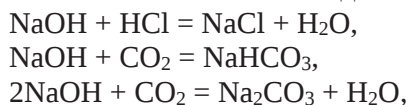


- електрохімічний метод. Пропускають електричний струм через водний розчин натрій хлориду:

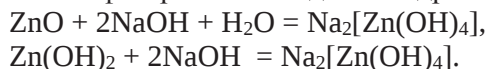


Хімічні властивості. NaOH і KOH – сильні основи, реагують з

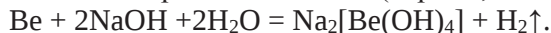
кислотами та кислотними оксидами:



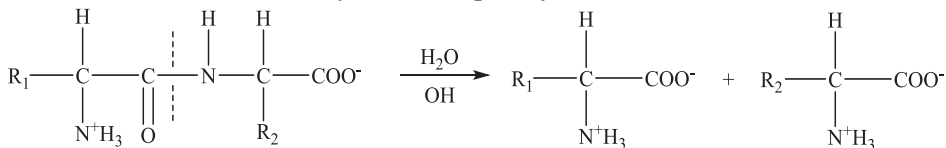
а також з амфотерними оксидами і гідроксидами:



Взаємодіють з деякими металами, що утворюють амфотерні гідроксида та гідроксокомплекси (берилій, алюміній, цинк, тощо):



Тверді луги та їх концентровані розчини роз'їдають живі тканини внаслідок зневоднення і лужного гідролізу білків:



Застосування сполук лужних металів. NaOH застосовують для очистки нафтопродуктів, для виробництва мила, штучного шовку, паперу, у побуті (каустична сода). KOH значно дорожчий, тому застосовується менше, наприклад, для виробництва рідкого мила.

2.3.2. Біологічна роль елементів ІА-групи та їх застосування у фармації та медицині

Літій широко поширений в природі, і людина щодня споживає його з їжею і водою. Його концентрація в кукурудзі і капусті становить 0.5 частини на мільйон частин (сухої ваги), в салаті – 0.3, в апельсинах – 0.2, в картоплі – 30. Абсорбований Літій легко виводиться з організму, тому цей елемент не накопичується в наших тканинах і органах. В організмі середньої дорослої людини міститься близько 7 мг Літію.

Іон Літію, що має найменший серед лужних металів радіус, у водних розчинах так сильно гідратований (у складі іоногідрату утримується 13 молекул води), що його розмір в гідратованому стані набагато перевищує радіуси гідратованих іонів Na^+ (утримує 8 молекул води) і K^+ (утримує 4 молекули води). Це перешкоджає проникненню Li^+ через іонні канали клітинних мембран. Іони Li^+ , впливають на активність деяких ферментів, регулюють іонний $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ баланс клітин кори головного мозку. Саме тому літійвмісні препарати знаходять широке застосування в психіатричній клініці. Вони мають найважливіше значення в лікуванні афективних розладів, насамперед маніакальних і гіпоманіакальних фаз, а також у профілактиці їх загострень і для лікування періодичних і резистентних депресій.

Калій та Натрій належать до так званих життєво необхідних (незамінних) біогенних елементів. Вони постійно містяться в організмі людини, їх дефіцит призводить до порушення нормальної життєдіяльності людини.

Слід зазначити, що сполуки Натрію і Калію мають багато спільних хімічних ознак, але дуже відрізняються в біохімічній поведінці. Вони не тільки виконують різні біологічні функції, але і локалізуються не в однакових областях. Іони Натрію (створюють позаклітинний електроліт) і Калію (створюють внутрішньоклітинний електроліт) відповідають за осмотичний баланс і електричні потенціали на мембранах. У вигляді фторидів Натрій і Калій входять до складу кісткової і зубної тканини.

В організмі людини *Натрій* виконує «позаклітинні» функції:

- підтримання осмотичного тиску і рН середовища;
- формування потенціалу дії шляхом обміну з іонами калію;
- транспорт вуглекислого газу;
- гідратація білків.

Всередині клітин Натрій необхідний для підтримки нервово-м'язової збудливості і роботи $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ -насосу, що забезпечують регуляцію клітинного обміну різних метаболітів. Від Натрію залежить транспорт амінокислот, цукрів, різних неорганічних і органічних аніонів через мембрани клітин. Натрій також бере участь в утворенні шлункового соку, регулює виділення нирками багатьох продуктів обміну речовин, активує ряд ферментів слинних залоз і підшлункової залози, а також більш ніж на 30% забезпечує лужні резерви плазми крові.

Вміст Натрію в тілі дорослої людини становить 0,08% (55-60 г на 70 кг маси тіла), він розподіляється по всьому організму: крові, м'язам, кісткам, внутрішнім органам і шкірі.

Основну кількість натрію (близько 80%) організм отримує при споживанні продуктів з додаванням кухонної солі. Основні прояви дефіциту Натрію – схуднення, слабкість, шкірні висипи, випадіння волосся, кишкові кольки, судомні скорочення скелетних м'язів, розлади кровообігу, пригнічення центральної нервової системи. На думку багатьох медиків, надлишковий вміст солей натрію в організмі також викликає деякі патології: схильність до підвищення артеріального кров'яного тиску та відкладення уратів натрію в різних тканинах (подагра).

Відомий в медичній практиці ізотонічний (фізіологічний) розчин 0,9%-вий NaCl для ін'єкцій вводять підшкірно та внутрішньовенно при зневодненні організму та при інтоксикаціях, а також застосовують для промивання ран, очей, слизової оболонки носа і як розчинник деяких лікарських препаратів. Натрій гідроген карбонат (питна сода) використовується при захворюваннях, що супроводжуються підвищеною кислотністю – ацидозом. Однак тривале застосування та велика доза NaHCO_3 в результаті гідролізу в організмі викликає ряд негативних наслідків і може призвести до алкалозу, який не менш небезпечний, ніж ацидоз. Натрій сульфат (глауберову сіль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ застосовують в якості послаблюючого засобу, а натрій тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – зовнішньо як антисептик.

Калій, як і Натрій, має велике значення в утворенні буферних систем, що запобігають зміні реакції середовища і забезпечують її постійність. Калій разом з Натрієм регулює вміст води всередині клітин, бере участь у підтримці електричної активності мозку, функціонуванні нервової тканини, скороченні скелетних та серцевих м'язів.

Основні функції *Калію* в організмі:

- підтримання сталості складу клітинної і міжклітинної рідини та кислотно-лужної рівноваги, водно-сольового балансу та осмотичного тиску;
- забезпечення міжклітинних контактів та біоелектричної активності клітин;
- підтримання нервово-м'язової збудливості і нормального рівня кров'яного тиску;
- участь в нервовій регуляції серцевих скорочень та в забезпеченні видільної функції нирок;
- роль каталізатора при обміні вуглеводів і білків.

Вважається, що Калій володіє захисною дією проти небажаного впливу надлишку натрію і нормалізує тиск крові. З цієї причини в деяких країнах запропоновано випускати кухонну сіль з додаванням калій хлориду. Однак і надлишок Калію по відношенню до Натрію може викликати порушення роботи серцево-судинної системи.

Вміст Калію в організмі людини масою 70 кг становить близько 160 г (0,23%). До харчових джерел Калію відносяться: картопля, хліб, кавуни, диня, соя, квасоля, горох, крупи, капуста, морква, буряк, молоко, яловичина, риба, яблука, виноград, цитрусові, ківі, банани, авокадо, сухофрукти, чай. Добова потреба в Калії складає 2 мг.

При дефіциті Калію виникають: психічне виснаження, почуття втоми, зниження працездатності, м'язова слабкість; зниження адаптаційних можливостей організму; обмінні і функціональні порушення в міокарді, зміна ритму серцевих скорочень, порушення функції легенів, прискорене дихання; порушення функції нирок, сухість шкіри, ламкість волосся. Дефіцит солей калію (гіпокаліємія) пов'язаний з малим вмістом Калію в споживаних харчових продуктах, отруєнням солями барію і деякими іншими причинами. Гіпокаліємія усувається прийомом всередину різних солей калію: ацетату, оротату, аспарагілату та ін.

Близькість розмірів радіусів іонів K^+ і Tl^{3+} призводить до того, що введення солей калію при отруєнні солями талію прискорює виведення останнього з організму.

Рубідій і Цезій належать до мікроелементів (табл. 1.4). Вони постійно присутні в організмі, але їх біологічна роль ще не встановлена. Синергист Калію – Рубідій активує ті ж самі ферменти, що і Калій. Радіоактивні ізотопи ^{137}Cs і ^{87}Rb використовують в радіотерапії злоякісних пухлин, а також при вивченні метаболізму Калію.

Францій – радіоактивний елемент, який отриманий штучним шляхом. Є дані, що Францій здатний вибірково накопичуватися в пухлинах на самих ранніх стадіях їхнього розвитку. Такі спостереження можуть бути корисними при діагностиці онкологічних захворювань.

2.4. ЕЛЕМЕНТИ ІІА-ГРУПИ

Загальна характеристика. До лужноземельних металів належать кальцій (Ca), стронцій (Sr), барій (Ba) і радій (Ra). Крім них до ІІА групи періодичної системи елементів входять берилій (Be) і магній (Mg).

Електронна будова зовнішнього рівня атомів: ns^2

Ступінь окиснення у сполуках тільки +2.

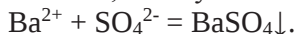
Зміну властивостей простих речовин, утворених елементами ІІА групи, а також їх оксидів і гідроксидів можна відобразити схемами:

Be	Mg	Ca	Sr	Ba
металеві властивості простих речовин підсилюються				

BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
основні властивості підсилюються				

Незважаючи на те, що число валентних електронів у атомів s-елементів ІІА групи є однаковим, властивості Магнію і особливо Берилію істотно відрізняються від властивостей лужноземельних металів. Це обумовлено насамперед відмінністю радіусів їх атомів і іонів. Відмінність властивостей Берилію пов'язана з тим, що його валентним електронам передує двохелектронна оболонка. Крім того, хімічні властивості Берилію і Магнію відрізняються від властивостей лужноземельних металів внаслідок того, що Кальцій, Стронцій, Барій і Радій мають вільні d-орбіталі, близькі по енергії до ns-орбіталей.

Якісною реакцією на катіони лужноземельних металів є забарвлення полум'я: Ca^{2+} забарвлює полум'я в темно-оранжовий колір, Sr^{2+} – в темно-червоний, а Ba^{2+} – у світло-зелений. Іони Ba^{2+} можна визначити і по випадінню білого осаду барій сульфату, який не розчиняється ні в кислотах, ні в лугах:

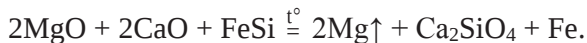


Іони Ca^{2+} теж утворюють білий осад кальцій сульфату з іонами SO_4^{2-} , але він більш розчинний у кислотах: $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4 \downarrow$.

Знаходження в природі. Найпоширенішими мінералами літосфери, що містять Кальцій і Магній, є різні силікати і алюмосилікати. Карбонатні гірські породи (вапняк і доломіт) також утворюють величезні поклади, іноді цілі гірські системи. Основний мінерал, що входить до складу вапняку – кальцит CaCO_3 . Доломіт являє собою подвійну сіль $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Магnezит MgCO_3 зустрічається рідше, ніж

подвійна сіль – доломіт, але також утворює великі скупчення. Потужні поклади утворюють гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, карналіт $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і бішофіт $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. До числа важливих мінералів Кальцію відносяться мінерали групи апатитів, що входять до складу гірських порід фосфоритів і флюориту CaF_2 . Продукти вивітрювання мінералів Кальцію і Магнію завжди присутні в ґрунті і природних водах. *Стронцій і барій* значно менш поширені, у природі вони зустрічаються в основному у вигляді карбонатів (SrCO_3 – стронціаніт і BaCO_3 – вітерит) і сульфатів (SrSO_4 – целестин і BaSO_4 – барит).

Добування. Серед металів другої групи, що мають промислове значення, найбільше виробляється магнію. Прожарюванням доломіту отримують суміш оксидів магнію і кальцію, яку потім відновлюють коксом або FeSi :

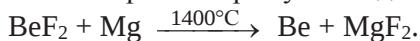


Іншим способом отримання магнію є електроліз розплаву MgCl_2 (т. пл 714°C).

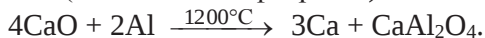
Вихідною сировиною для отримання берилію служить мінерал берил. В результаті хімічної обробки з берилу отримують берилій хлорид або фторид. BeCl_2 піддають електролізу в розплавленому стані:



3BeF_2 берилій отримують відновленням магнієм:



Лужноземельні метали отримують електролізом розплавлених хлоридів (з додаванням фторидів) або алюмотермією:



Застосування сполук металів ІІА-групи. Важливе практичне застосування має магній та його сплави з алюмінієм та деякими рідкісноземельними металами. Присутність магнію надає сплавам більшу механічну міцність, легкість та стійкість до корозії, їх використовують при будові літаків та ракет. Кальцій служить відновником в металотермії. CaO (негашене вапно) та Ca(OH)_2 (гашене вапно) широко використовуються в металургії, хімічній промисловості, при виробництві скла, цукру, паперу, відбілювачів. Сполуки Кальцію та Магнію застосовують в будівництві в якості конструкційних (вапняк), (мармур) та в'язучих (цемент, вапно) матеріалів. Найважливіший з в'язучих матеріалів – цемент, який отримують при спіканні суміші вапняку та глини (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3).

2.4.1. Берилій

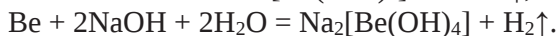
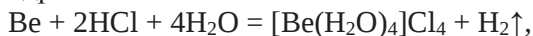
Фізичні властивості. Берилій – досить твердий метал світло-сірого кольору. При зберіганні на повітрі він покривається щільною оксидною плівкою, що захищає його від подальшого окиснення. За багатьма властивостями берилій схожий на алюміній.

Хімічні властивості. У Періодичній системі Д. І. Менделєєва Берилій і Алюміній розташовані на одній діагоналі і проявляють так звану діагональну схожість. Так, металічні берилій і алюміній пасивуються концентрованою нітратною кислотою. Обидва метали реагують з розчинами лугів з виділенням водню, їх гідроксиди також розчиняються в лугах, утворюючи комплекси:



При кімнатній температурі берилій взаємодіє з фтором, утворюючи фторид BeF_2 . При нагріванні реагує з галогенами, киснем, сіркою, азотом, вуглецем і бором з утворенням бінарних сполук BeCl_2 , BeO , BeS , Be_3N_2 , Be_2C , BeB_2 .

Берилій є амфотерним елементом: на відміну від інших елементів ПА-групи він реагує не тільки з кислотами, але і з основами, катіон Be^{2+} при цьому ніколи не утворюється. У кислих розчинах існує аквакомплекс $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а в лужних розчинах – комплексний аніон $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. У наведених сполуках координаційний поліедр берилію – тетраедр.



З металами берилій утворює інтерметалічні сполуки – *бериліди*. Галогеніди берилію в газоподібному стані являють собою лінійні молекули з sp -гібридизацією орбіталей центрального атома. Для твердих гідридів $(\text{BeH}_2)_n$ і галогенідів $(\text{BeF}_2)_n$, $(\text{BeCl}_2)_n$ характерним є утворення полімерних структур, в яких координаційне число Берилію дорівнює 4 (рис. 2.3).

Солі берилію і оксигенвмісних кислот виділяються з розчинів у вигляді кристалогідратів $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Більшість його солей розчиняються у воді; нерозчинні BeCO_3 , $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ та деякі інші.

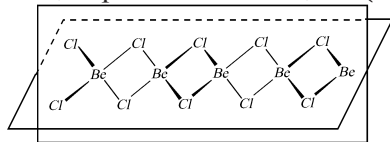
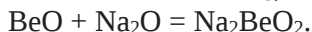
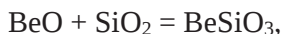


Рис. 2.3. Структура полімерного $(\text{BeCl}_2)_n$

Берилій оксид реагує з кислотними та основними оксидами при сплавленні:



Берилій гідроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$ – полімерна сполука, у воді не розчиняється, проявляє амфотерні властивості:



2.4.2. Магній

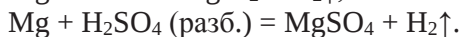
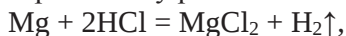
Магній істотно відрізняється від Берилію розмірами атома і іона. Від свого сусіда по періоду – Алюмінію – Магній відрізняється меншим числом валентних електронів і відносно великим розміром атома. Тому в Магнію металеві властивості проявляються сильніше, ніж у Берилію і Алюмінію. Зокрема, для Магнію менш характерним є утворення ковалентного зв'язку і більше – іонного зв'язку. У цьому відношенні він ближче до типових металевих елементів підгрупи Кальцію.

Хімічні властивості.

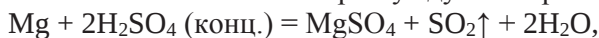
З холодною водою Mg взаємодіє дуже повільно, оскільки при цьому утворюється важкорозчинний $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Магній реагує енергійно з гарячою водою і водяною парою:



Магній легко розчиняється в кислотах-неокисниках, але не реагує з HF через низьку розчинність магній фториду.



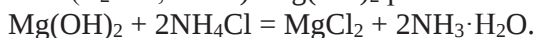
З кислотами-окисниками реагує дуже енергійно:



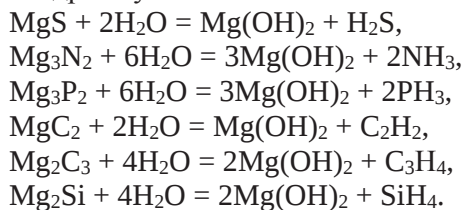
З лугами магній не реагує. Він вступає в реакцію з воднем лише при високому тиску, при цьому утворюється гідрид $(\text{MgH}_2)_x$ полімерної будови.

Магній оксид MgO (палена магнезія) отримують прожарюванням магній карбонату: $\text{MgCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{MgO} + \text{CO}_2\uparrow$.

MgO – основний оксид, повільно взаємодіє з водою, поступово перетворюючись на важкорозчинний $\text{Mg}(\text{OH})_2$, який є основою середньої сили ($K_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$). $\text{Mg}(\text{OH})_2$ розчиняється в розчині NH_4Cl :



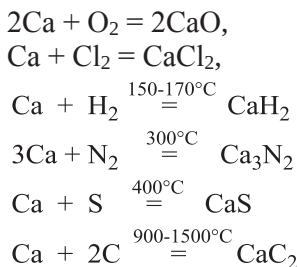
Магній сульфід, нітрид, фосфід, карбіди і силіцид при взаємодії з водою гідролізуються:



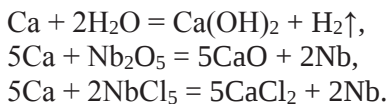
2.4.3. Кальцій та лужноземельні метали

Фізичні властивості. Кальцій, стронцій, барій та радій – сріблясто-білі у свіжому зрізі метали, які на повітрі швидко тускніють внаслідок взаємодії з O_2 та N_2 . За фізичними властивостями вони ближче до лужних металів, ніж до магнію.

Хімічні властивості. Кальцій – активний метал, сильний відновник. Він взаємодіє з неметалами за звичайних умов та при нагріванні:

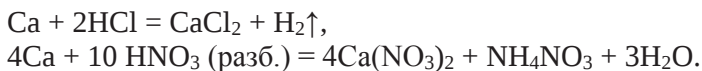


З водою, оксидами та галогенідами менш активних металів реагує активно:



Активність взаємодії з водою в ряду $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ істотно зростає.

Кальцій, також як і стронцій та барій, енергійно реагує з кислотами:

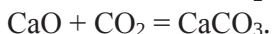
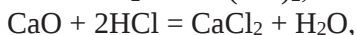


Внаслідок високої хімічної активності лужноземельні метали зберігають під гасом в запаєних склянках (кальцій, зазвичай, в щільно закритих металевих банках).

Оксиди CaO, SrO, BaO отримують термічним розкладанням карбонатів, гідроксидів або нітратів (для барію):



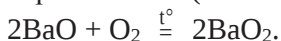
Всі оксиди взаємодіють з водою, кислотами та кислотними оксидами:



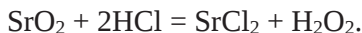
Для Барію та Стронцію отримані також *пероксиди*. Вони утворюються у вигляді гідратів при взаємодії оксиду або гідроксиду металу з H_2O_2 :



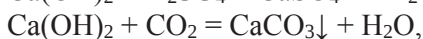
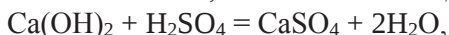
Пероксиди також можуть бути отримані в безводному вигляді при нагріванні SrO (300-350°C) або BaO (550-600°C) в кисні:



При взаємодії всіх пероксидів з кислотами виділяється гідроген пероксид:



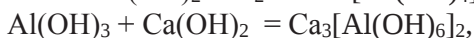
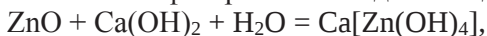
Гідроксиди лужноземельних металів – сильні основи, за силою поступаються лише гідроксидам s-елементів ІА-групи. В ряду Ca(OH)_2 – Sr(OH)_2 – Ba(OH)_2 посилюється основний характер сполук, в цьому ж напрямку зростає розчинність і термічна стійкість. Гідроксиди взаємодіють з кислотами, кислотними оксидами:



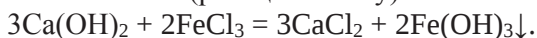
при подальшому пропусканні вуглекислого газу осад розчиняється:



а також з амфотерними оксидами і гідроксидами:



та деякими солями (реакція обміну):



2.4.4. Жорсткість води

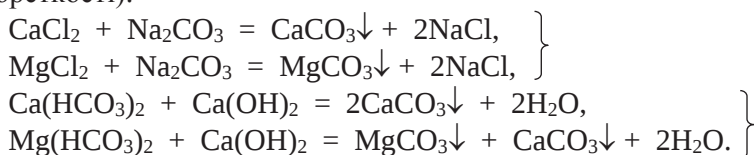
Природна вода завжди містить різні домішки. Якщо в ній є солі Кальцію та Магнію, вода називається жорсткою. В такій воді не піняться мило, під час її кип'ятіння утворюється накип.

Жорсткість води може бути *тимчасовою* та *постійною*. *Тимчасова* жорсткість води зумовлена наявністю в ній кальцій і магній гідрогенкарбонатів $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (карбонатна жорсткість). При кип'ятінні гідрогенкарбонати розкладаються з утворенням карбонатів:



Постійна або *некарбонатна* жорсткість зумовлена вмістом у воді переважно кальцій і магній хлоридів і сульфатів. Сума тимчасової та постійної жорсткості води зумовлює загальну жорсткість води.

М'яку воду можна добути додаванням соди Na_2CO_3 (усуває постійну жорсткість), та гашеного вапна $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (для усунення тимчасової жорсткості):

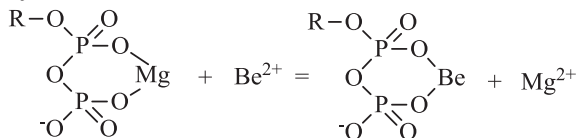


2.4.5. Біологічна роль елементів ПА-групи та їх застосування у фармації та медицині

s-Елементи ПА групи входять до складу біомолекул, зв'язуючись через атом Оксигену з аніонами (А) поліфосфатів, фосфатів, карбонатів, карбонових кислот, утворюючи комплекси:



В ряду Be^{2+} - Mg^{2+} - Ca^{2+} - Sr^{2+} - Ba^{2+} стійкість таких комплексних сполук зменшується:



Саме здатність іону *Берилію* Be^{2+} утворювати комплексні сполуки з оксигенвмісними лігандами, фторидами та ін., що присутні в живих

організмах, обумовлює токсичну дію цього катіону. Розчинні і особливо леткі сполуки Берилію дуже токсичні. Іон Берилію характеризується найменшим радіусом і утворює міцні зв'язки з О-донорами. Тому він інгібує численні ферменти, особливо лужні фосфатази. Берилієві токсикози лікуються із застосуванням детоксикантів – лігандів, що містять О-донорні атоми.

Магній утворює з білками і нуклеїновими кислотами сполуки, що містять зв'язок Mg–N. Подібність фізико-хімічних характеристик іонів Be^{2+} і Mg^{2+} обумовлює їх взаємозамінність. Іон Be^{2+} пригнічує активність багатьох ферментів, які активуються іоном Mg^{2+} , в результаті заміщення іонів Магнію в його комплексах з ферментами, нуклеїновими кислотами та іншими біолігандами. Mg і Be є антагоністами, тому при отруєнні солями берилію вводять надлишок солей магнію.

Комплексні сполуки Магнію грають величезну роль в життєдіяльності рослинних і тваринних організмів. Так, іон Mg^{2+} є комплексоутворювачем у пігменті зелених рослин – хлорофілі – біонеорганічній сполуці, що приймає участь у процесі фотосинтезу.

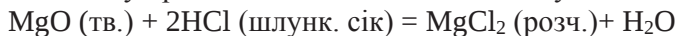
Добова потреба людини в Магнії звичайно задовольняється за рахунок питної води і раціональної дієти, що дуже важливо, оскільки іони Магнію активують численні ферменти (фосфатази, кінази та ін.), фіксують конформації протеїнів і взагалі відіграють важливу роль у життєдіяльності організму. Не випадково солі магнію (сульфат, аспарагінат, карбонат, глюконат та ін.) входять до складу багатьох медичних препаратів.

Суттєві відмінності спостерігаються в біохімічному відношенні між Магнієм і *Кальцієм*. Іон Ca^{2+} зазвичай буває антагоністом іону Mg^{2+} в біохімічних процесах. При тривалому надходженні в організм надлишкових кількостей солей Магнію спостерігаються посилене виділення Кальцію з кісткової тканини і деяких білків. Синергізм іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} спостерігаються в активації деяких ферментів, однак у більшості випадків іон Mg^{2+} є активатором внутрішньоклітинних ферментів, а іон Ca^{2+} – позаклітинних.

Сполуки Кальцію входять до складу кісток і деяких сполучних тканин, а також позаклітинних рідин. Надлишок кальцію в більш зрілому віці призводить до появи відкладень в різних частинах організму, зокрема, до утворення каменів. При бурхливому зростанні кісток і взагалі при швидкому розвитку організму дітям приписують внутрішньо різні солі Кальцію у вигляді його розчинних солей – глюконату, хлориду, лактату. Надлишок Кальцію виводять за допомогою хелатуючих

агентів (солей етилендіамінтетраоцтової кислоти та її аналогів), дотримуючись обережності, щоб уникнути гіпокальцемії.

Багато солей Магнію та Кальцію знаходять застосування в медичній практиці. Магній оксид та гідроксид застосовують в якості антацидного засобу при підвищеній кислотності шлункового соку:

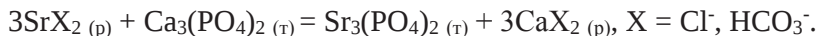


Антацидною та легкою проносною дією володіє сполука $\text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (біла магнезія); магній сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – заспокоюючий засіб, який в залежності від дози проявляє седативний, снодійний або наркотичний ефект.

MgO та CaO входять до складу пломбуючих матеріалів. Кальцій сульфат $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (палений гіпс) застосовують для виготовлення гіпсових пов'язок при переломах, а також в якості матеріалу при протезуванні зубів.

Подібність у розмірах іонів Кальцію і Стронцію призводить до наявності постійних домішок Стронцію в організмі. Саме близькість властивостей *Кальцію, Стронцію і Барію* визначає їх здатність замінювати один одного в біосистемах. У живих організмах з іонів Кальцію і фосфат-іонів утворюється кристалічний мінерал гідроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – основна речовина кісткової і зубної тканин.

Іони Стронцію та Барію за своїми фізико-хімічними характеристиками подібні з Кальцієм. Тому, потрапляючи в організм, вони можуть замінювати іони Кальцію в кістковій тканині. Таке заміщення має місце внаслідок того, що розчинність фосфатів лужноземельних металів зменшується в ряду $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ і рівновага реакції зміщується праворуч:



Стронцій належить до домішкових мікроелементів. Його вміст в організмі $10^{-3}\%$. Концентрується Стронцій у кістках, частково замінюючи Кальцій. Важливу роль грає стронцій в процесах кісткоутворення (остеогенезу). При введенні в організм радіоактивного ізотопу ^{90}Sr встановлено, що він найбільшою мірою накопичується в тих місцях, де відбувається інтенсивний остеогенез. Визначення вмісту стронцію в плазмі та еритроцитах використовують для діагностики та прогнозування захворювань на лейкоз. Утворений при ядерних вибухах радіоактивний ізотоп ^{90}Sr викликає променеву хворобу. Він вражає кісткову тканину, особливо кістковий мозок. Накопичення ^{90}Sr в атмосфері і ор-

ганізмі людини сприяє розвитку лейкемії і раку кісток. Разом з тим радіоактивні ізотопи ^{89}Sr і ^{90}Sr застосовують в променевій терапії при лікуванні кісткових пухлин.

Біогенна роль Барію вивчена поки що мало. Всі розчинні у воді і кислотах солі Барію дуже отруйні. Механізм дії іонів Барію полягає в тому, що вони конкурують з іонами Калію (іони Калію мають близький за величиною радіус) і викликають гіпокаліємію. Іони Барію можуть проникати і в кісткові тканини, викликаючи ендемічні захворювання. Нерозчинний у воді і кислотах барій сульфат добре поглинає рентгеновські промені, і тому його застосовують з метою дослідження шлунково-кишкового тракту людини.

Радій, так само як стронцій і барій, належить до домішкових елементів. Препарати ^{226}Ra раніше використовувалися для лікування злоякісних пухлин, однак зараз їх замінили більш дешевими ізотопами кобальту і цезію.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. Суміш, що складається з 5 л кисню та 5 л водню, вибухнула. Який об'єм рідкої води утворився? Який газ залишиться після вибуху? Розрахувати його об'єм.

Рішення

Рівняння реакції: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

1. Розрахуємо кількість речовини водню та кисню, що містяться у суміші:

$$\nu(\text{H}_2) = \nu(\text{O}_2) = \frac{V(\text{газу})}{V_m(\text{газу})} = \frac{5 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,22 \text{ моль}; \quad V_m(\text{газу}) = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$2. \text{ З рівняння реакції: } \frac{\nu(\text{O}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{O}_2) = \frac{\nu(\text{H}_2)}{2} = \frac{0,22}{2} = 0,11 \text{ моль}$$

Тобто, щоб прореагував весь водень (0,22 моль), достатньо 0,11 моль кисню, тобто половина кисню залишиться: $V(\text{O}_2)_{\text{залиш}} = \frac{5 \text{ л}}{2} = 2,5 \text{ л}$

3. З рівняння реакції маємо: $\nu(\text{H}_2\text{O}) = \nu(\text{H}_2) = 0,22 \text{ моль}$

Розрахуємо масу і об'єм води, що утворилась:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \nu \cdot M = 0,22 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 4 \text{ г}; \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$$

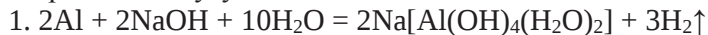
$$V(\text{H}_2\text{O}) = m/\rho = \frac{4 \text{ г}}{1 \text{ г/мл}} = 4 \text{ мл}; \quad \rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$$

Відповідь. Утворилось 4 мл води. Залишилось 2,5 л кисню.

Задача 2. При обробці зразку суміші алюмінію і заліза хлоридною кислотою виділилось 0,896 л водню, а при дії розчину лугу на такий же зразок суміші – 0,448 л водню. Визначити масові частки компонентів суміші.

Рішення

З двох металів суміші з хлоридною кислотою будуть реагувати обидва, а з розчином лугу – тільки алюміній.



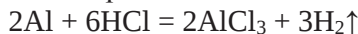
Розрахуємо кількість речовини водню, що виділився в результаті цієї реакції:

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л / моль}} = 0,02 \text{ моль}, \text{ тоді з рівняння реакції:}$$

$$\frac{\nu(\text{Al})}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu(\text{Al}) = \frac{2 \cdot \nu(\text{H}_2)}{3} = \frac{2 \cdot 0,02}{3} = 0,013 \text{ моль}$$

$$M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}; m(\text{Al}) = \nu \cdot M = 0,013 \text{ моль} \cdot 27 \text{ г/моль} = 0,36 \text{ г}$$

2. З хлоридною кислотою алюміній реагує за рівнянням:



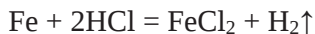
$$\frac{\nu(\text{Al})}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu(\text{H}_2) = \frac{3 \cdot \nu(\text{Al})}{2} = \frac{3 \cdot 0,013}{2} = 0,02 \text{ моль}$$

Тоді, у реакції HCl з алюмінієм виділилось водню:

$$V(\text{H}_2) = \nu \cdot V_m = 0,02 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 0,448 \text{ л}$$

3. В результаті реакції заліза з HCl виділилось $0,896 - 0,448 = 0,448$ л водню.

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{0,448 \text{ л}}{22,4 \text{ л / моль}} = 0,02 \text{ моль}$$



З рівняння реакції: $\nu(\text{Fe}) = \nu(\text{H}_2) = 0,02$ моль

$$M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}; m(\text{Fe}) = \nu \cdot M = 0,02 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 1,12 \text{ г}$$

$$4. m(\text{суміш}) = m(\text{Al}) + m(\text{Fe}) = 0,36 + 1,12 = 1,48 \text{ г}$$

$$\omega(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m(\text{суміш})} \cdot 100\% = \frac{0,36}{1,48} \cdot 100\% = 24\%$$

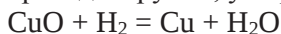
$$\omega(\text{Fe}) = 100\% - 24\% = 76\%$$

Відповідь. 24% Al; 76% Fe.

Задача 3. Надлишком хлоридної кислоти подіяли на суміш порошоків алюмінію і магнію масою 30 г. Водень, що утворився, пропустили при 400°C крізь трубку з порошком CuO, а потім крізь трубку з P₂O₅. В результаті маса другої трубки збільшилась на 27 г. Визначити масову частку алюмінію в суміші.

Рішення

1. Розрахуємо кількість водню, що утворився. При його пропусканні крізь дві трубки, у першій і другій відбуваються, відповідно, реакції:

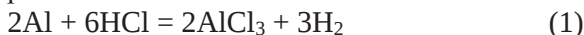


Якщо маса другої трубки збільшилась на 27 г, це означає, що P_2O_5 поглинув 27 г води.

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{27\text{г}}{18\text{г/моль}} = 1,5 \text{ моль}; M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$$

З рівняння реакції у першій трубці: $v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{H}_2) = 1,5 \text{ моль}$

2. При дії хлоридної кислоти на суміш відбуваються реакції за рівняннями:



В результаті реакцій (1) і (2) загалом виділилось $v_{\text{заг}}(\text{H}_2) = 1,5 \text{ моль}$

Позначимо $m(\text{Al}) = x \text{ г}$, тоді $m(\text{Mg}) = (30 - x) \text{ г}$

$$v(\text{Al}) = \frac{m}{M} = \frac{x}{27} \text{ моль}; M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$$

$$v(\text{Mg}) = \frac{30 - x}{24} \text{ моль}; M(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль}$$

Позначимо $v_1(\text{H}_2)$ – кількість речовини водню, що виділився по реакції (1); $v_2(\text{H}_2)$ – по реакції (2).

$$\text{З рівняння (1): } \frac{v(\text{Al})}{v_1(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow v_1(\text{H}_2) = \frac{3 \cdot v(\text{Al})}{2} = \frac{3 \cdot x}{2 \cdot 27} = \frac{x}{18} \text{ моль}$$

$$\text{З рівняння (2): } v_2(\text{H}_2) = v(\text{Mg}) = \frac{30 - x}{24}$$

$$v_1(\text{H}_2) + v_2(\text{H}_2) = v_{\text{заг}}(\text{H}_2)$$

Отримаємо рівняння:

$$\frac{x}{18} + \frac{30 - x}{24} = 1,5 \times 72$$

$$4x + 3(30 - x) = 108$$

$$4x - 3x = 108 - 90$$

$$x = 18; \text{ тобто } m(\text{Al}) = 18 \text{ г}$$

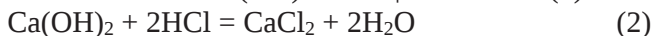
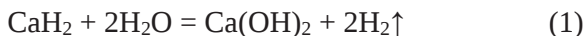
$$\omega(\text{Al}) = \frac{m(\text{Al})}{m(\text{суміш})} \cdot 100\% = \frac{18}{30} \cdot 100\% = 60\%$$

Відповідь. $\omega(\text{Al}) = 60\%$.

Задача 4. На нейтралізацію розчину, що отримали взаємодією кальцій гідриду з водою, витратили розчин об'ємом 43,67 мл з масовою часткою HCl 29,2% ($\rho = 1,145 \text{ г/мл}$). Який об'єм водню (н.у.) виділився при розкладі гідриду?

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, які відбуваються:



2. Розрахуємо кількість речовини хлоридної кислоти, яку витратили на нейтралізацію Ca(OH)_2 .

$$m(\text{HCl}) = m_{\text{розчину}} \cdot \omega(\text{HCl}) = V \cdot \rho \cdot \omega = 43,67 \text{ мл} \cdot 1,145 \text{ г/мл} \cdot 0,292 = 14,6 \text{ г};$$

$$v(\text{HCl}) = \frac{m}{M} = \frac{14,6\text{г}}{36,5\text{г/моль}} = 0,4 \text{ моль}; M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$3. \text{ З рівнянь (1) і (2): } v(\text{H}_2) = v(\text{HCl}) = 0,4 \text{ моль}$$

Тобто при розкладі гідриду виділилось водню:

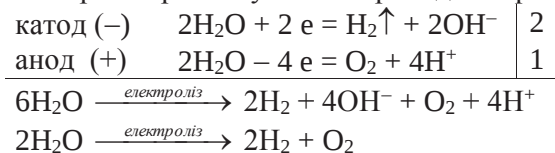
$$V(\text{H}_2) = V_m \cdot v = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,4 \text{ моль} = 8,96 \text{ л}$$

Відповідь. Виділилось 8,96 л водню.

Задача 5. Через електролізер, що містить 375 мл 25%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho=1,28 \text{ г/мл}$) пропустили електричний струм. Через деякий час струм вимкнули. Розрахувати концентрацію NaOH у розчині після вимкнення електричного струму, якщо в результаті електролізу на аноді виділилось 56 л газу?

Рішення

1. При електролізі розчину NaOH проходять процеси:



$$2. \quad v(\text{O}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{56\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 2,5 \text{ моль}$$

$$3 \text{ рівняння реакції: } v(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot v(\text{O}_2) = 2 \cdot 2,5 = 5 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = v \cdot M = 5 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 90 \text{ г}; M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$$

$$\text{До електролізу маса розчину складала: } m_{\text{р-ну}} = V \cdot \rho = 375 \text{ мл} \cdot 1,28 \text{ г/мл} = 480 \text{ г}; m(\text{NaOH}) = m_{\text{р-ну}} \cdot \omega = 480 \text{ г} \cdot 0,25 = 120 \text{ г}$$

$$\text{Після електролізу } m_{\text{р-ну}} = m_{\text{р-ну}} - m(\text{H}_2\text{O}) = 480 - 90 = 390 \text{ г}$$

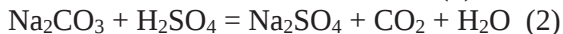
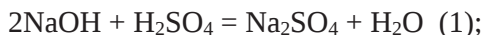
$$\text{Маса NaOH не змінилась, тоді: } \omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\% = \frac{120}{390} \cdot 100\% = 30,76\%$$

Відповідь. $\omega(\text{NaOH}) = 30,76 \%$.

Задача 6. До 1200 г розчину натрій гідроксиду додали 490 г 40%-го розчину сульфатної кислоти. Для нейтралізації отриманого розчину знадобилось 53 г натрій карбонату. Обчислити концентрацію вихідного розчину натрій гідроксиду.

Рішення

1. Відбуваються реакції:



2. На дві реакції пішло H_2SO_4 : $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{р-ну}} \cdot \omega = 490 \text{ г} \cdot 0,4 = 196 \text{ г}$

$$\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{196 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}; M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$3. \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{53 \text{ г}}{106 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}; M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$$

3 реакції (2): $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \text{ моль}$

4. Отже, на реакцію (1) пішло $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 - 0,5 = 1,5 \text{ моль}$

$$3 (1): \nu(\text{NaOH}) = 2 \cdot \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1,5 = 3 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = \nu \cdot M = 3 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 120 \text{ г}; M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$5. \omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\% = \frac{120}{1200} \cdot 100\% = 10\%$$

Відповідь. $\omega(\text{NaOH}) = 10 \%$.

Задача 7. Кристалогідрат містить 56% кристалізаційної води та 44% солі, яка забарвлює полум'я в жовтий колір та утворює з розчином барій хлориду білий осад, що не розчиняється у воді та кислотах. Вивести формулу кристалогідрату.

Рішення

1. Сіль, що входить до складу кристалогідрату – це натрій сульфат (іони натрію забарвлюють полум'я в жовтий колір, а сульфат іон утворює з Ba^{2+} білий нерозчинний осад).

2. Візьмемо 100 г кристалогідрату, тоді він містить:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{100 \cdot 44\%}{100\%} = 44 \text{ г}; \quad m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \cdot 56\%}{100\%} = 56 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) : \nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)} : \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{44}{142} : \frac{56}{18} = 1 : 10$$

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}; M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$$

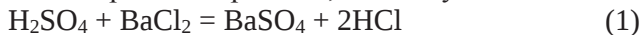
Склад кристалогідрату $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

Відповідь. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$.

Задача 8. До 200 г розчину сульфатної кислоти додали 1040 г 10%-го розчину барій хлориду. Осад, який випав, відфільтрували. Для повної нейтралізації фільтрату знадобилось 250 мл 25%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,28 \text{ г/мл}$). Розрахувати масову частку сульфатної кислоти у вихідному розчині.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються:



Нейтралізація фільтрату:



Якщо у фільтраті залишилась сульфатна кислота, то відбувається реакція:



2. Розрахуємо кількість речовини BaCl_2 , що вступив в реакцію (1):

$$m(\text{BaCl}_2) = \frac{m_{\text{р-ну}} \cdot \omega}{100\%} = \frac{1040\text{г} \cdot 10\%}{100\%} = 104\text{г}$$

$$\nu(\text{BaCl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{104\text{г}}{208\text{г/моль}} = 0,5\text{моль}; M(\text{BaCl}_2) = 208\text{ г/моль}$$

В реакцію (1) вступило $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{BaCl}_2) = 0,5\text{ моль}$, а також утворилось $\nu(\text{HCl}) = 2 \cdot \nu(\text{BaCl}_2) = 2 \cdot 0,5 = 1\text{ моль}$.

3. Загальна кількість речовини NaOH , що пішла на нейтралізацію дорівнює:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{р-ну}} \cdot \omega}{100\%} = \frac{V \cdot \rho \cdot 10\%}{100\%} = \frac{250\text{мл} \cdot 1,28\text{г/мл} \cdot 25\%}{100\%} = 80\text{г}$$

$$\nu(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{80\text{г}}{40\text{г/моль}} = 2\text{моль}; M(\text{NaOH}) = 40\text{ г/моль}$$

До реакції (2) вступило $\nu(\text{NaOH}) = \nu(\text{HCl}) = 1\text{ моль}$, тобто

$\nu(\text{NaOH}) = 2 - 1 = 1\text{ моль}$ пішло на реакцію (3).

3 рівняння (3): $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\nu(\text{NaOH})}{2} = \frac{1}{2} = 0,5\text{моль}$

4. Загальна кількість речовини H_2SO_4 , що вступила в реакції (1) і (3):

$\nu_{\text{заг}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 + 0,5 = 1\text{ моль}$;

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu \cdot M = 1\text{ моль} \cdot 98\text{ г/моль} = 98\text{ г}$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{ г/моль}$

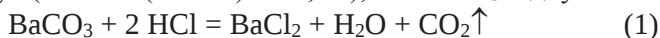
$$5. \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\% = \frac{98\text{г}}{200\text{г}} \cdot 100\% = 49\%$$

Відповідь. Масова частка H_2SO_4 в розчині 49%.

Задача 9. Барій сульфат, що містить домішки барій карбонату, обробили хлоридною кислотою. При цьому отримали 60,6 г нерозчинного осаду та виділився газ, який при взаємодії з кальцій гідроксидом утворює 16,2 г кальцій гідрокарбонату. Обчислити відсотковий склад вихідної суміші солей.

Рішення

1. При обробці суміші BaSO_4 та BaCO_3 хлоридною кислотою BaSO_4 не реагує (тобто $m(\text{BaSO}_4) = 60,6\text{ г}$), а з BaCO_3 відбуваються реакції:



$$2. \nu(\text{Ca(HCO}_3)_2) = \frac{m}{M} = \frac{16,2\text{г}}{162\text{г/моль}} = 0,1\text{моль}; M(\text{Ca(HCO}_3)_2) = 162\text{ г/моль}$$

З реакцій (1) та (2):

$$\nu(\text{BaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 2 \cdot \nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ моль};$$

$$m(\text{BaCO}_3) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 197 \text{ г/моль} = 39,4 \text{ г};$$

$$M(\text{BaCO}_3) = 197 \text{ г/моль};$$

3. Маса суміші солей барію дорівнює:

$$m_{\text{сум}} = 60,6 + 39,4 = 100 \text{ г}$$

$$\omega(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{60,6}{100} \cdot 100\% = 60,6\%; \quad \omega(\text{BaCO}_3) = 100\% - 60,6\% = 39,4\%$$

Відповідь. 60,6% BaSO_4 ; 39,4% BaCO_3 .

Задача 10. Для окиснення 2,17 г сульфїту, який був утворений металом з постійним ступенем окиснення +2, додали хлорну воду, що містить 1,42 г хлору. До отриманої суміші додали надлишок калій бромїду, при цьому виділилось 1,6 г брому. Визначити метал та масу осаду у суміші.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються, позначивши невідомий метал буквою М:



З усіх вказаних речовин з KBr з утворенням брому реагує тільки хлор:



2. Загальна кількість речовини хлору у хлорній воді:

$$\nu_{\text{заг}}(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,42 \text{ г}}{71 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль}; \quad M(\text{Cl}_2) = 71 \text{ г/моль}$$

$$3. \quad \text{За реакцією (2): } \nu_2(\text{Cl}_2) = \nu(\text{Br}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,6 \text{ г}}{160 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль};$$

$$M(\text{Br}_2) = 160 \text{ г/моль}.$$

У реакції (1) прийняло участь: $\nu_1(\text{Cl}_2) = \nu_{\text{заг}}(\text{Cl}_2) - \nu_2(\text{Cl}_2) = 0,02 - 0,01 = 0,01 \text{ моль}$

$$4. \quad 3(1): \quad \nu(\text{MSO}_3) = \nu(\text{Cl}_2) = 0,01 \text{ моль}; \quad M(\text{MSO}_3) = \frac{m}{\nu} = \frac{2,17 \text{ г}}{0,01} = 217 \text{ г}$$

$$\text{Ar}(\text{M}) = x \Rightarrow x + 32 + 3 \cdot 16 = 217; \quad x = 137$$

Метал – барій.

5. Осад, що утворився в суміші – це BaSO_4 ; $\nu(\text{BaSO}_4) = \nu_1(\text{Cl}_2) = 0,01 \text{ моль};$

$$m(\text{BaSO}_4) = \nu \cdot M = 0,01 \text{ моль} \cdot 233 \text{ г/моль} = 2,33 \text{ г};$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}$$

Відповідь. Метал – барій; $m(\text{BaSO}_4) = 2,33 \text{ г}.$

Задача 11. Жорстка вода містить кальцій гідрогенкарбонат (0,015%) та магній гідрогенкарбонат (0,005%). Яку масу кальцій гідроксиду треба додати до 10 л такої води, щоб видалити жорсткість ($\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ кг/л}$)?

Рішення

1. Жорсткість усувається в результаті хімічних реакцій:



2. Маса взятої води дорівнює:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho \cdot V = 1 \text{ кг/л} \cdot 10 \text{ л} = 10 \text{ кг} = 10^4 \text{ г}$$

$$m(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{\omega(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{100\%} = \frac{0,015\% \cdot 10^4 \text{ г}}{100\%} = 1,5 \text{ г};$$

$$\nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,5 \text{ г}}{162 \text{ г/моль}} = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \quad M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 162 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{\omega(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{100\%} = \frac{0,005\% \cdot 10^4 \text{ г}}{100\%} = 0,5 \text{ г};$$

$$\nu(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{m}{M} = \frac{0,5 \text{ г}}{146 \text{ г/моль}} = 3,42 \cdot 10^{-3} \text{ моль}; \quad M(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = 146 \text{ г/моль}$$

3. З реакції (1): $\nu_1(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 9,26 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$

3 реакції (2): $\nu_2(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2 \cdot \nu(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) = 2 \cdot 3,42 \cdot 10^{-3} = 6,84 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$

$$\nu_{\text{заг}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \nu_1(\text{Ca}(\text{OH})_2) + \nu_2(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 9,26 \cdot 10^{-3} + 6,84 \cdot 10^{-3} = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

$$4. m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \nu_{\text{заг}} \cdot M = 1,61 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 74 \text{ г/моль} = 1,19 \text{ г};$$

$$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ г/моль}.$$

Відповідь. 1,19 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Завдання для самостійної роботи

1. Які кристалічні ґратки має водень у твердому стані? Чому за звичайних умов водень знаходиться в газоподібному стані?
2. Як добувають атомарний водень? Які його властивості?
3. Охарактеризуйте механізм взаємодії водню з хлором при освітленні.
4. Наведіть приклади сполук Гідрогену з ковалентним типом зв'язку. Як впливають водневі зв'язки на фізичні властивості деяких з них? Які з цих сполук містяться в живих організмах?
5. У яких гідридах реалізується іонний тип зв'язку, а в яких ковалентний? Чи можна отримати їх водні розчини?
6. 3%-вий розчин гідроген пероксиду стійкий протягом тривалого часу. Однак при обробці відкритої рани розчином гідроген пероксид дуже швидко розкладається. Чим можна пояснити цей факт?
7. Охарактеризувати взаємозв'язок між радіусом атомів лужних металів і їх відновними властивостями.

8. Описати, як змінюється зовнішній електронний рівень атома лужного металу при його взаємодії з хлором?
9. Який загальний спосіб одержання лужних металів? Навести конкретний приклад.
10. Яка біологічна роль іонів Li^+ , Na^+ , K^+ в організмі?
11. Які сполуки Натрію і для чого застосовують в медичній практиці?
12. Охарактеризувати будову зовнішніх електронних оболонок елементів ІІА групи і поясніть, чому Берилій і Магній не відносять до лужноземельних металів.
13. Чому металічний магній можна зберігати в звичайних умовах, а кальцій ні?
14. Чому вапняна вода при стоянні на повітрі мутніє, а калій гідроксид – ні?
15. Застосування якого з препаратів – NaHCO_3 або MgO – супроводжується меншими побічними ефектами при лікуванні підвищеної кислотності шлунку?
16. Чому при отруєнні солями Берилію необхідним при лікуванні є застосування надлишку солей Магнію?
17. Іони Барію токсичні для організму. Чому при рентгенівському дослідженні шлункового тракту без побоювань внутрішньо застосовують контрастний засіб – барій сульфат?
18. Запропонувати можливі способи переходів за наступними схемами:
 а) $\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}$;
 б) $\text{KCl} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KHCO}_3 \rightarrow \text{KCl}$;
 в) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2$;
 г) $\text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$;
19. Які з наведених речовин будуть взаємодіяти з барій гідроксидом: CO_2 , PbO_2 , CuCl_2 , H_2SO_4 , SO_3 , HNO_3 , Zn(OH)_2 . Написати відповідні рівняння реакцій та графічні формули солей (вихідних та утворених).
20. Здійснити послідовні перетворення:
 а) $\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$;
 б) $\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2$;
 в) $\text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
 г) $\text{Ba} \rightarrow \text{BaH}_2 \rightarrow \text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4$.
21. При обробці 40 г суміші порошоків алюмінію та міді розчином натрій гідроксиду одержали 7,6 дм³ водню (н. у.). Обчислити масову частку міді (у %) у суміші. (84,5%).

22. При дії хлоридної кислоти на суміш заліза з алюмінієм масою 16,6 г виділився водень об'ємом 10,13 л. Об'єм вимірювали при 0°C та тиску 112 кПа. Знайти масову частку заліза у суміші. (67,5%).
23. При обробці 8,93 г п्लомбум (II) оксиду воднем утворилось 0,54 г води. Розрахувати масу оксиду, що відновився, і масу отриманого твердого залишку. (6,696 г PbO ; 8,45 г *твердого залишку*).
24. Скільки літрів водню при 20°C та тиску 99,7 кПа виділиться при взаємодії 168 г заліза з 900 г розчину хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 30%? (73,3 л).
25. Який об'єм водню (н. у.) виділиться при дії на цинк масою 32,4 г розчину об'ємом 200 мл з масовою часткою KOH 30% і густиною 1,29 г/мл? (11,2 л).
26. Скільки $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ у грамах треба взяти для приготування 1 л розчину з концентрацією 0,3 моль/л? (85,8 г).
27. При взаємодії 11,6 г суміші натрій та калій гідроксидів з сульфатною кислотою утворилося 28,05 г сульфатів. Визначити відсотковий склад суміші. (48,28% KOH ; 51,72% $NaOH$).
28. Зразок металічного натрію масою 0,5 г розчинили у воді. На нейтралізацію отриманого розчину витратили 29,2 г 1,5%-го розчину HCl . Скільки грамів натрію містилося у розчині? (0,276 г).
29. Зразок кухонної солі масою 10 г обробили сульфатною кислотою. Хлороводень, що виділився, розчинили у воді і отримали 50 г 10,95%-го розчину. Визначити масову частку $NaCl$ у зразку. (87,75%).
30. Суміш натрій карбонату та натрій гідрогенкарбонату масою 30 г нагріли до припинення виділення газу, після чого маса стала дорівнювати 26,9 г. Визначити масову частку натрій карбонату у суміші. (72%).
31. Яку масу (г) металічного натрію треба взяти, щоб при його взаємодії з 1 л води ($\rho=1$ г/мл) утворився 2,0%-вий розчин натрій гідроксиду? Густина розчину натрій гідроксиду прийняти за 1 г/мл. (11,6 г)
32. Розчинність $CaCO_3$ за температури 35°C дорівнює $6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Розрахувати $DP(CaCO_3)$.
33. Чи випаде осад $CaSO_4$ при змішуванні рівних об'ємів розчинів кальцій хлориду і натрій сульфату, якщо молярні концентрації еквіваленту цих розчинів дорівнюють 0,2 моль/л? $DP(CaSO_4)=6 \cdot 10^{-5}$.
34. При термічному розкладі 16,72 г суміші кальцій та магній карбонатів виділилось 4,032 л газу. Визначити маси речовин у вихідній суміші. ($m(CaCO_3)=10$ г; $m(MgCO_3)=6,72$ г).

35. 1,97 г карбонату двовалентного металу прожарили при 800°C. Білий порошок, що утворився, бурхливо прореагував з водою. До утвореного розчину додали надлишок розчину калій сульфату. Промитий та підсушений осад важить 2,33 г. Визначити метал. (*барій*)

36. Питну соду масою 25 г прожарили і залишок розчинили в 200 г води. Розрахувати масову частку отриманої солі у розчині. (7,31% Na_2CO_3).

3. *р-ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ*

3.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ р-БЛОКУ

До р-блоку відносять 30 елементів IIIA-VIIIA груп періодичної системи. р-Елементи входять у другий і третій малі періоди, а також у великі: четвертий – шостий періоди. У елементів IIIA групи з'являється перший електрон на р-орбіталі, в IVA-VIIIA групах відбувається послідовне заповнення р-підрівня до 6 електронів.

У періодах зліва направо атомні та іонні радіуси р-елементів зі збільшенням заряду ядра зменшуються, енергії іонізації і спорідненості до електрону в цілому зростають, електронегативність збільшується, окисна активність елементарних речовин і неметалічні властивості посилюються.

У групах радіуси атомів і однотипних іонів, загалом, збільшуються. Енергія іонізації при переході від 2р- до 6р-елементів зменшується, тому що при зростанні числа електронних оболонок посилюється екранування заряду ядер електронами, що знаходяться до зовнішніх електронів.

Із збільшенням порядкового номера р-елементу в групі неметалічні властивості слабшають, а металічні – посилюються. На властивості р-елементів та їх сполук впливають як поява нових підрівнів на зовнішній електронній оболонці, так і заповнення підрівнів внутрішніх електронних оболонок. р-Елементи другого періоду В, С, N, О, F різко відрізняються від елементів інших періодів. Так, починаючи з третього періоду, з'являється низькорозташований вільний d-підрівень, на який можуть переходити електрони з р-підрівня при збудженні атомів. Повністю заповнений 3d-підрівень у р-елементів четвертого періоду (Ga, Ge, As, Se, Br) обумовлює відмінність їх властивостей від елементів третього періоду. Максимальне заповнення 4f-підрівня в шостому періоді аналогічно позначається на відмінності властивостей р-елементів шостого і п'ятого періодів.

Зовнішня електронна оболонка елементів VI періоду характеризується підвищеною стійкістю, тому що $6s^2$ електронам передують два шари непроникаючих електронів $4f^{14}5d^{10}$. Іони типу nd^{10} і особливо типу $nd^{10}(n+1)s^2$ (Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{2+} , Bi^{3+}) взаємодіють тільки з лігандами, що містять донорні атоми Оксигену та Сульфору, але не реагують з N-донорними лігандами. Звідси деяка подібність іонів K^+ і Tl^+

(приблизно однакові розміри), а також деяка подібність біохімічної поведінки Pb^{2+} та іонів лужноземельних металів.

Уздовж періоду у р-елементів знижується здатність до утворення позитивно заряджених іонів із зарядом, що відповідає номеру групи, а здатність до утворення негативно заряджених іонів із зарядом, рівним різниці (8 – номер групи) зростає.

р-Елементи другого періоду (N, O, F) мають виражену здатність брати участь в утворенні водневих зв'язків. Елементи третього і наступних періодів цю здатність втрачають.

При переході від р-елементів другого періоду до третього і наступних зберігаються всі типи зв'язків, характерні для елементів другого періоду і з'являються нові. Збільшується схильність елементів до утворення комплексних сполук і підвищуються координаційні числа. Так, якщо р-елементи другого періоду мають у сполуках координаційні числа 2, 3, 4, то р-елементи наступних періодів можуть мати координаційні числа 5, 6, 7, 8 і навіть 12.

При переході вниз по А-групах стійкість максимального позитивного ступеня окиснення у р-елементів зменшується і зростає стійкість нижчих ступенів окиснення. Так, наприклад, у Карбону стійкий ступінь окиснення +4, а для Плюмбуму +2; для Алюмінію +3, а для Талію +1.

Таким чином, у р-елементів відмінності у властивостях сусідніх елементів як всередині групи, так і по періоду, виражені значно сильніше, ніж у s-елементів. р-Елементи утворюють численні сполуки між собою і з s-, d-, f-елементами. Більшість відомих на Землі сполук – це сполуки р-елементів.

3.2. ЕЛЕМЕНТИ ІІІА-ГРУПИ

До ІІІА-групи належать *Бор, Алюміній, Галій, Індій та Талій*. На зовнішньому електронному рівні цих елементів знаходиться по три електрони (s^2p^1). Особливістю елементів ІІІА групи є те, що в збудженому стані в них неспарений тільки р-електрон, тому в сполуках ці елементи можуть проявляти ступінь окиснення +1, однак, за винятком Талію, для них більш характерний ступінь окиснення +3.

Вони легко віддають ці електрони. Для Бору і Алюмінію характерні сполуки тільки з ступенем окиснення +3, вони мають амфотерні властивості. У елементів підгрупи Галію (Галій, Індій, Талій) на зовнішньому електронному рівні також знаходиться по три електрони, але

вони розміщені після 18-електронного шару. Тому, на відміну від Алюмінію, Галій має неметалічні властивості. Ці властивості в ряду Ga, In, Tl слабшають, а металічні – посилюються.

Зі збільшенням радіуса атома участь s^2 -електронів в утворенні зв'язків зменшується. Особливо інертна електронна пара $6s^2$, тому Талій у сполуках, зазвичай, проявляє ступінь окиснення +1.

В організмі сполуки IIIA груп перебувають в ступені окиснення +3. Металеві властивості р-елементів IIIA-групи виражені значно слабше, ніж у відповідних елементів IIA і IA-груп. У Бору переважають неметалічні властивості. Від Бору до Алюмінію радіус атома значно зростає, і металеві властивості різко збільшуються. На властивостях Ga, In, Tl позначається заповнення d-орбіталей. Від Al до Ga радіус атома (d-стиснення) зменшується, а енергія іонізації збільшується. При переході від In до Tl відбувається лише незначне збільшення радіусу атома (лантанідне стиснення) і навіть деяке зростання енергії іонізації. В результаті Талій різко відрізняється за властивостями від інших елементів групи.

Наявність вільних d-орбіталей у зовнішній електронній оболонці у атомів Al, Ga, In, Tl позначається на здатності цих елементів проявляти більш високі координаційні числа порівняно з Бором. Для Бору характерно координаційне число 4 (sp^3 -гібридизація; утворюється, наприклад, аніон $[B(OH)_4]^-$). Для Al, Ga, In, Tl окрім координаційного числа 4, типово координаційне число 6 (sp^3d^2 -гібридизація; утворюється, наприклад, аніон $[Al(OH)_6]^{3-}$).

3.2.1. Бор

Будова молекули. Елементний бор існує в декількох алотропних модифікаціях. Всі вони складаються із структурних одиниць, що мають форму правильного двадцятигранника (ікосаедра) (рис. 3.1), утвореного з дванадцяти атомів бору.

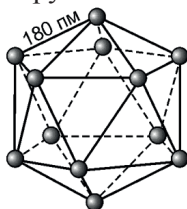
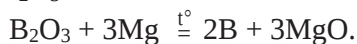


Рис. 3.1. Структура бору (елементарна комірка – ікосаедр)

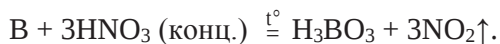
Фізичні властивості. Кристалічний бор має металевий блиск і проявляє напівпровідникові властивості.

Добування. Отримання елементного бору здійснюють відновленням B_2O_3 металевим магнієм:

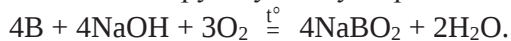


Хімічні властивості. Елементний бор хімічно інертний і за звичайних умов взаємодіє тільки зі фтором. При сильному нагріванні бор окиснюється хлором, киснем, сіркою і азотом з утворенням відповідних бінарних сполук (BCl_3 , B_2O_3 , B_2S_3 , BN). У результаті реакції з розплавленим магнієм бор відновлюється, утворюючи магній борид MgB_2 .

На чистий елементний бор не діють киплячі хлоридна і фторидна кислоти. Гарячі кислоти-окисники, концентровані нітратна і хромова кислоти, а також «царська горілка» повільно окиснюють бор до борної кислоти.

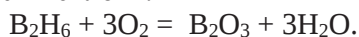


При сплавленні бору з лугами утворюються борати.

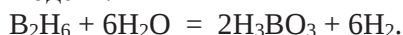


З воднем бор не взаємодіє, тому отримання бор гідридів (боранів) прямим синтезом є неможливим. Бор гідрид, що відповідає простій формулі BH_3 , за звичайних умов не існує. Відомо кілька десятків більш складних сполук Бору з Гідрогену, найпростіша з яких, диборан, відповідає формулі B_2H_6 .

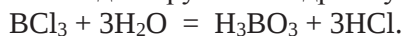
При нагріванні без доступу повітря борани розкладаються на бор і водень, що використовується для отримання чистого елементного бору. На повітрі вони спалахують і згоряють з виділенням великої кількості теплоти:



При взаємодії боранів з водою утворюється борна кислота і виділяється водень:



Галогеніди бору знаходяться в різних агрегатних станах: фторид BF_3 і хлорид BCl_3 – гази, бромід BBr_3 – рідина, йодид BI_3 – тверда речовина. Всі галогеніди бору легко гідролізуються:



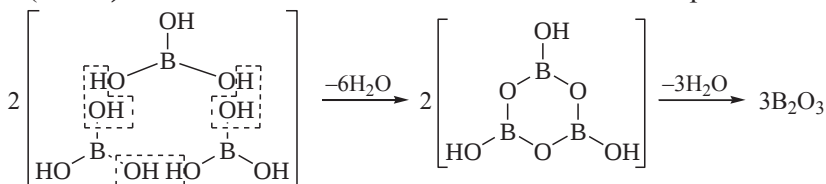
Бор оксид B_2O_3 – зазвичай склоподібна, безбарвна речовина, що важко кристалізується. Кристали B_2O_3 утворені структурними елементами двох типів: плоскими трикутниками BO_3 та тетраедрами BO_4 .

Фрагменти В-О-В легко руйнуються під дією води, тому B_2O_3 – гігроскопічна речовина, що утворює з водою борну кислоту:



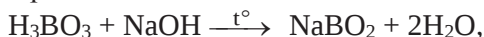
Борна кислота (ортоборна, ортоборатна, боратна кислота) H_3BO_3 – біла кристалічна речовина, малорозчинна у воді при кімнатній температурі, значно більше – у гарячій воді. Багатошарова структура кристалів борної кислоти з sp^2 -гібридизованим бором обумовлена утворенням водневих зв'язків.

Борна кислота є слабкою одноосновною кислотою ($K=7,3 \cdot 10^{-10}$). При її зневодненні спочатку утворюється полімерна метаборатна кислота $(HBO_2)_n$ і тільки після повного видалення води – бор оксид:

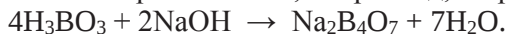


Зворотний процес (розчинення бор оксиду) йде через проміжні стадії.

При нейтралізації ортоборної кислоти утворюються не орто-, а метаборати:



або солі поліборних кислот, наприклад, тетраборат:



Найбільше практичне значення має натрій тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура). При сплаві з солями або оксидами металів утворює забарвлене скло – перли:

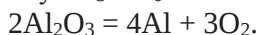


Застосування сполук Бору. Бура входить до складу флюсів для зварювання і плавки металів, засобів захисту від корозії і гниття, шихти для емалей і глазури.

3.2.2. Алюміній

Фізичні властивості. Алюміній – сріблясто-білий метал, має високу тепло- і електропровідність. Поверхня металу покрита тонкою, але міцною плівкою оксиду Al_2O_3 , яка перешкоджає взаємодії з водою, концентрованими HNO_3 та H_2SO_4 .

Добування. Електроліз розплаву оксиду Al_2O_3 у присутності криоліту Na_3AlF_6 :

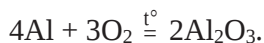


Для одержання особливо чистого алюмінію технічний алюміній нагрівають в парах AlF_3 .

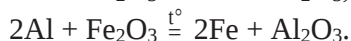
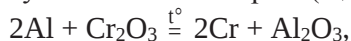
Хімічні властивості. В окисно-відновних реакціях алюміній є відновником. Алюміній – метал з амфотерними властивостями, реагує як з кислотами, так і з лугами. Амфотерні властивості мають і сполуки алюмінію (оксид та гідроксид).

Амальгований (без оксидної плівки) алюміній взаємодіє з водою за звичайних умов: $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\uparrow$.

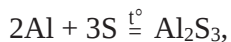
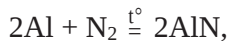
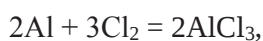
Реакція горіння на повітрі відбувається з виділенням великої кількості тепла:



Велика спорідненість Алюмінію до Оксигену знайшла своє застосування в алюмотермії (відновлення металів з їх оксидів):



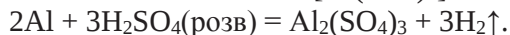
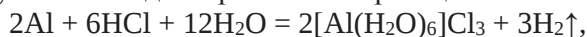
Алюміній взаємодіє з галогенами, при нагріванні – з сіркою, азотом та карбоном:



Алюміній сульфід і карбід повністю гідролізуються:



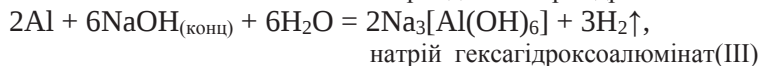
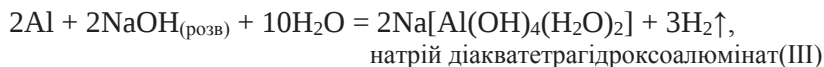
Розчинення в хлоридній та розведений сульфатній кислотах відбувається згідно з рівняннями реакцій:



З розведеною нітратною кислотою реакція іде з виділенням NO :



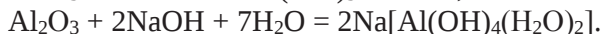
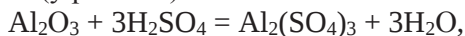
Як метал з амфотерними властивостями алюміній взаємодіє з лугами у розчині:



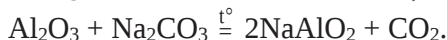
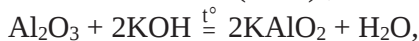
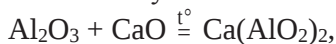
при сплавленні: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\uparrow$.

Алюміній оксид Al_2O_3 – біла речовина з $t_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$. В лабораторних умовах його добувають прожарюванням алюміній гідроксиду: $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Al_2O_3 має амфотерні властивості, він взаємодіє з кислотами та лугами (у розчині):

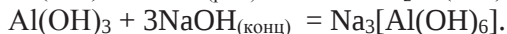


При сплавленні з основними оксидами, лугами або карбонатами лужних металів утворюються алюмінати:

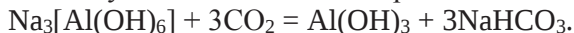


Алюмінати розглядають як солі метаалюмінатної кислоти HAlO_2 , але іони складу AlO_2^- реально не існують ні в твердих алюмінатах, ні в розчинах. При розчиненні у воді алюмінати гідролізуються з утворенням $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Алюміній гідроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ – біла речовина, практично нерозчинна у воді, при нагріванні розкладається. $\text{Al}(\text{OH})_3$ також має амфотерні властивості:

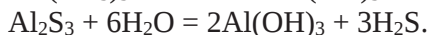
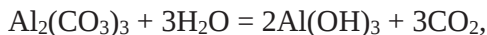


При слабкому підкисленні гексагідроксоалюмінати розкладаються:



Солі алюмінію і оксигенвмісних кислот можуть бути отримані в результаті розчинення металевого алюмінію, його оксиду або гідроксиду у відповідній сильній кислоті або сплавленням оксидів. З водних підкислених розчинів солі сильних кислот виділяються у вигляді кристалогідратів, наприклад, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. У промисловості використовують подвійні солі, що містять у кристалічній ґратці поряд з катіоном алюмінію ще й однозарядний катіон (NH_4^+ , Na^+ , K^+). Такі солі називають *галунами*. Галуни мають загальну формулу $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, наприклад, алюмокалієві галуни $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Солі алюмінію у водних розчинах зазнають гідроліз по катіону. Внаслідок гідролізу солі алюмінію і багатоосновних слабких кислот не можуть бути отримані з водних розчинів і просто не сумісні з нею. Отримані іншим шляхом, ці солі при контакті з водою повністю гідролізуються:



У воді не розкладаються, а розчиняються тільки солі сильних кислот або кислот, аніони яких утворюють з катіоном алюмінію комплекси.

Завдяки малому радіусу і великому позитивному заряду, катіон Al^{3+} є добрим комплексоутворювачем. Якщо донорні атоми невеликі (O, F, N), то алюміній проявляє координаційне число 6, наприклад, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[AlF_6]^{3-}$. При значних радіусах донорних атомів в розплавах і в неводних розчинниках утворюються тетраедричні аніони типу $[AlCl_4]^-$ і $[AlBr_4]^-$:



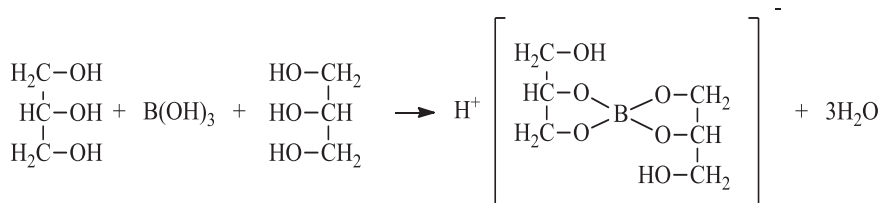
Подібні комплекси нестійкі у водних розчинах, значення констант їх стійкості невеликі.

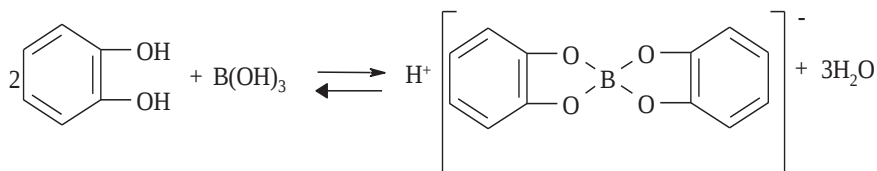
Застосування сполук Алюмінію. Металічний алюміній використовується в машинобудівництві, авіаційній промисловості, для виготовлення кабелю, для добування інших металів (алюмотермія).

3.2.3. Біологічна роль елементів ІІІА-групи та їх застосування у фармації та медицині

Зі сполук елементів ІІІА-групи найбільший інтерес в біології та медицині представляють як звичайні, так і комплексні оксигеномісні сполуки Бору та Алюмінію.

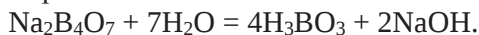
Бор належить до домішкових мікроелементів і концентрується в печінці, легенях, щитоподібній залозі, мозку, селезінці, нирках і серцевому м'язі. Надлишок бору шкідливий для людини, тому що порушує обмін вуглеводів і білків, що призводить до виникнення кишкових захворювань. Є дані, що великий надлишок Бору пригнічує амілази, протеїнази, зменшує активність адреналіну. Зниження активності адреналіну, який є похідним поліфенолу, пов'язане з його взаємодією з ортоборною кислотою. У водному розчині з багатоатомними спиртами і поліфенолами борна кислота реагує за схемами:





Давно відомо, що бор необхідний вищим рослинам, однак дані про його біологічну роль суперечливі. Дослідження, проведені в останні роки, показали, що бор є необхідним елементом для деяких тварин. Встановлено, що бор бере участь у вуглеводно-фосфатному обміні, взаємодіє з рядом біологічно активних сполук (вуглеводами, ферментами, вітамінами, гормонами). Разом з тим, вживання харчових продуктів з великим вмістом бору порушує в організмі обмін вуглеводів і білків, що призводить до виникнення ендемічних кишкових захворювань – ентеритів.

Ортоборатну (борну) кислоту та натрій тетраборат (буру) застосовують як антисептик. Фармакологічна дія бури обумовлена її гідролізом з утворенням борної кислоти:



У результаті відбувається денатурація білків цитоплазми мікроорганізмів і їх загибель. Як антисептик використовують також буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Перспективне використання вищих боранів, збагачених ізотопом ^{10}B , для лікування ракових пухлин головного мозку в бор-нейтронозахватній терапії. При введенні в організм речовина вибірково накопичується в ракових клітках. Ізотоп ^{10}B має високу імовірність захоплення ядром теплових нейтронів. У результаті ядерної реакції утворюються нерадіоактивні частинки з високою втратою енергії в тканинах і із пробігом, порівняним з розміром клітини. Таким чином, досягається радіаційний ефект руйнування ракових клітин без ушкодження сусідніх здорових тканин.

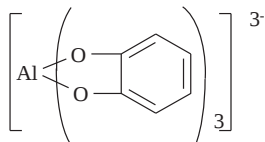
Алюміній, як і Бор, відносять до домішкових мікроелементів. Він впливає на розвиток епітеліальної і сполучної тканин, на регенерацію кісткових тканин, впливає на обмін фосфору та ферментативні процеси. Добове споживання Алюмінію людиною становить 47 мг. У більшості випадків катіон Al^{3+} заміщує іони Mg^{2+} або Ca^{2+} – активатори ферментів Е, наприклад:



Така взаємозаміна є можливою внаслідок подібності ряду властивостей іонів Al^{3+} і Mg^{2+} (Ca^{2+}). Так, іони Al^{3+} і Mg^{2+} мають близькі радіуси, однакові координаційні числа – 6; іони Al^{3+} і Ca^{2+} характеризуються близькими енергіями іонізації ($\Delta E_{\text{іон}} = 12,2$ кДж/моль).

Надлишок Алюмінію в організмі гальмує синтез гемоглобіну, завдяки досить високій комплексоутворюючій здатності він блокує активні центри ферментів, що беруть участь у кровотворенні. Є дані, що Алюміній може каталізувати реакцію трансамінування (перенесення NH_2 -групи).

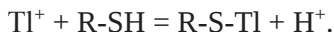
Солі Алюмінію і оксигенвмісних кислот розчиняються у воді. Виняток становить алюміній фосфат AlPO_4 . Утворення малорозчинного фосфату відіграє важливу роль у життєдіяльності організмів. Засвоєння фосфору організмом зменшується в присутності катіонів Al^{+3} внаслідок утворення в кишечнику малорозчинного алюміній фосфату. У живих організмах з біолігандами (оксикислотами, поліфенолами, вуглеводами, ліпідами) Алюміній утворює хелатні комплексні сполуки через атоми Оксигену. Наприклад, при взаємодії Al^{3+} з поліфенолами утворюються комплексні сполуки складу:



Галуни – $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2$ застосовують для полоскань, промивань і примочок при запальних захворюваннях слизової і шкіри, як кровоспинний засіб при порізах, у вигляді присипок при пітливості ніг. Гідроксид алюмінію використовується при підвищеній кислотності шлунка. Оксид алюмінію є складовою частиною зуболікарських цементів.

Галій - домішковий мікроелемент. Біологічна роль елементів групи *галію* не з'ясована, їх сполуки не застосовують у медицині. Сполуки галію не виявляють сильної токсичності. *Індій* більш токсичний, може викликати ураження легенів, печінки і селезінки. Сильно токсичні сполуки *талію*, вони викликають ушкодження нервової системи, нирок, шлунка. Специфічна особливість впливу проявляється у випадінні волосся. Іони K^+ і Tl^+ є аналогами. Подібно іону калію іон Tl^+ здатний накопичуватися в еритроцитах і заміщати K^+ у каталітичному центрі ферментів.

Іон *Талію* Tl^+ схильний утворювати стійкі сполуки з сульфурвмісними лігандами:



Внаслідок цього він дуже токсичний, пригнічує активність ферментів, що містять сульфгідрильні групи $-SH$. Сполуки Талію при попаданні в організм навіть в незначній кількості викликають випадіння волосся. Як протиотруту при отруєнні іонами Tl^+ використовують сульфурвмісний ліганд цистеїн $HSCH_2CH(NH_2)COOH$.

Внаслідок близькості радіусів K^+ і Tl^+ мають подібні властивості і здатні замінювати один одного у ферментах. Іони K^+ і Tl^+ є синергістами. Їх синергізм проявляється в тому, що подібно іонам K^+ , іони Tl^+ накопичуються в еритроцитах.

Слід зазначити, що біологічна роль р-елементів IIIA-групи вивчена недостатньо. Проте можна стверджувати, що їх біологічних активність пов'язана головним чином зі здатністю до утворення комплексних сполук з оксигенвмісними лігандами і нерозчинних фосфатів.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. Взяли 16 грамів суміші порошків заліза, алюмінію та міді. До половини суміші додали надлишок концентрованого розчину калій гідроксиду, при цьому отримали 3,36 л водню (н. у.). До другої половини додали надлишок розчину хлоридної кислоти. В цьому випадку виділився водень об'ємом 4,48 л (н.у.). Визначити масові частки металів у суміші.

Рішення

1. З металів, що містяться в суміші, з розчином лугу реагує лише алюміній:



$$\nu(H_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{3,36\text{ л}}{22,4\text{ л/моль}} = 0,15\text{ моль}$$

$$\frac{\nu(Al)}{\nu(H_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu(Al) = \frac{2 \cdot \nu(H_2)}{3} = \frac{5 \cdot 0,15}{3} = 0,1\text{ моль}$$

$$m(Al) = \nu \cdot M = 0,1\text{ моль} \cdot 27\text{ г/моль} = 2,7\text{ г}; M(Al) = 27\text{ г/моль}$$

2. З хлоридною кислотою реагує Al та Fe:



$$\text{З реакції (1): } \frac{\nu_1(H_2)}{\nu(Al)} = \frac{3}{2} \Rightarrow \nu_1(H_2) = \frac{3 \cdot \nu(Al)}{2} = \frac{3 \cdot 0,1}{2} = 0,15\text{ моль}$$

Загальна кількість водню, що виділився за реакціями (2), (3):

$$\nu_{\text{заг}}(H_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{4,48\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 0,2\text{моль}$$

За реакцією (3) виділилось $0,2 - 0,15 = 0,05$ моль водню.

$\nu(Fe) = \nu(H_2) = 0,05\text{моль}$; $m(Fe) = \nu \cdot M = 0,05\text{моль} \cdot 56\text{г/моль} = 2,8\text{г}$; $M(Fe) = 56\text{г/моль}$

3. Отже, в половині суміші (8 г) міститься 2,7 г Al; 2,8 г Fe, залишок – Cu.

$$\omega(Al) = \frac{m(Al)}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{2,7\text{г}}{8\text{г}} \cdot 100\% = 33,75\%;$$

$$\omega(Fe) = \frac{m(Fe)}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{2,8\text{г}}{8\text{г}} \cdot 100\% = 35\%;$$

$$\omega(Cu) = 100 - (33,75 + 35) = 31,25\%.$$

Відповідь. Склад суміші 33,75% Al; 35% Fe; 31,25% Cu.

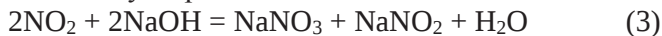
Задача 2. При прожарюванні суміші натрій нітрату з нітратом металу (ступінь окиснення +3, у ряду напруг стоїть між Mg та Cu) утворилось 27,3 г твердого залишку та виділилось 34,72 л газів (н. у.). Після пропускання газів крізь розчин натрій гідроксиду утворилось дві солі, а об'єм газів став 7,84 л. Визначити метал.

Рішення

1. Відбуваються реакції:



Із продуктів реакцій (1) та (2) тільки NO_2 буде реагувати з натрій гідроксидом з утворенням двох солей:



Об'єм NO_2 складає $34,72 - 7,84 = 26,88\text{л}$;

$$\nu(\text{NO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{26,88\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 1,2\text{моль}$$

2. З реакції (2):

$$\frac{\nu(\text{M}_2\text{O}_3)}{\nu(\text{NO}_2)} = \frac{2}{12} = \frac{1}{6} \Rightarrow \nu(\text{M}_2\text{O}_3) = \frac{\nu(\text{NO}_2)}{6} = \frac{1,2}{6} = 0,2\text{моль}$$

$$\frac{\nu_2(\text{O}_2)}{\nu(\text{NO}_2)} = \frac{3}{12} = \frac{1}{4} \Rightarrow \nu_2(\text{O}_2) = \frac{\nu(\text{NO}_2)}{4} = \frac{1,2}{4} = 0,3\text{моль}$$

Загальна кількість газів, що виділилась за (1) та (2):

$$\nu(\text{загів}) = \frac{V}{V_m} = \frac{34,72\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 1,55\text{моль}$$

3. В реакції (1) виділилось кисню:

$$\nu_1(\text{O}_2) = \nu(\text{газів}) - \nu(\text{NO}_2) - \nu_2(\text{O}_2) = 1,55 - 1,2 - 0,3 = 0,05\text{моль}$$

$$\nu(\text{NaNO}_2) = 2 \nu_1(\text{O}_2) = 2 \cdot 0,05 = 0,1\text{моль}$$

Твердий залишок складається з NaNO_2 та M_2O_3 .

$m(\text{NaNO}_2) = \nu \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 69 \text{ г/моль} = 6,9 \text{ г}$; $M(\text{NaNO}_2) = 69 \text{ г/моль}$
Отже, $m(\text{M}_2\text{O}_3) = 27,3 - 6,9 = 20,4 \text{ г}$.

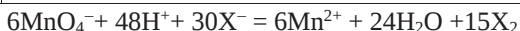
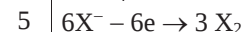
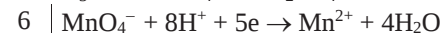
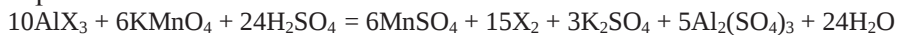
$$4. M(\text{M}_2\text{O}_3) = \frac{m}{\nu} = \frac{20,4\text{г}}{0,2\text{моль}} = 102\text{г/моль}; M(M) = \frac{102 - 3 \cdot 16}{2} = 27\text{г/моль}; \text{метал} - \text{Al}.$$

Відповідь. Невідомий метал – алюміній.

Задача 3. Для окиснення 4,08 г алюміній галогеніду у підкисленому розчині знадобилось 15 мл розчину калій перманганату з концентрацією 0,4 моль/л. Який галогенід окиснюється?

Рішення

1. Складаємо рівняння окисно-відновної реакції, позначивши галоген через X:



$$2. \nu(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{р-ну}} = 0,4 \text{ моль/л} \cdot 0,015 \text{ л} = 0,006 \text{ моль}$$

$$3 \text{ рівняння реакції: } \frac{\nu(\text{AlX}_3)}{\nu(\text{KMnO}_4)} = \frac{10}{6} = \frac{5}{3} \Rightarrow \nu(\text{AlX}_3) = \frac{5 \cdot \nu(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{5 \cdot 0,006}{3} = 0,01 \text{ моль}$$

$$3. M(\text{AlX}_3) = \frac{m}{\nu} = \frac{4,08\text{г}}{0,01\text{моль}} = 408\text{г/моль}; Ar(X) = \frac{408 - 27}{3} = 127$$

Невідомий галоген – йод.

Відповідь. Окиснили AlI_3 .

Задача 4. Який мінімальний об'єм розчину з масовою часткою калій гідроксиду 22% ($\rho=1,2 \text{ г/мл}$) потрібний для розчинення суміші масою 200 г, яка складається з алюмінію (масова частка 21,6%), алюміній оксиду (10,4%) та алюміній гідроксиду (68%).

Рішення

1. Запишемо реакції розчинення компонентів суміші в КОН:



2. Знаходимо маси всіх компонентів суміші:

$$m(\text{Al}) = 200 \text{ г} \cdot 0,216 = 43,2 \text{ г}; \quad m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 200 \text{ г} \cdot 0,104 = 20,8 \text{ г}$$

$$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 200 \text{ г} \cdot 0,68 = 136 \text{ г}$$

$$\nu(\text{Al}) = \frac{m}{M} = \frac{43,2\text{г}}{27\text{г/моль}} = 1,6\text{моль}; M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{20,8\text{г}}{102\text{г/моль}} = 0,2\text{моль}; M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{136\text{г}}{78\text{г/моль}} = 1,74\text{моль}; \quad M(\text{Al}(\text{OH})_3) = 78 \text{ г/моль}$$

$$3. \text{З рівняння (1): } \nu_1(\text{KOH}) = \nu(\text{Al}) = 1,6 \text{ моль}$$

$$3(2): \nu_2(\text{KOH}) = 2 \cdot \nu(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль}$$

$$3(3): \nu_3(\text{KOH}) = \nu(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1,74 \text{ моль}$$

$$\nu_{\text{зар}}(\text{KOH}) = 1,6 + 0,4 + 1,74 = 3,74 \text{ моль}$$

$$m(\text{KOH}) = \nu \cdot M = 3,74 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 209,44 \text{ г}; \quad M(\text{KOH}) = 69 \text{ г/моль.}$$

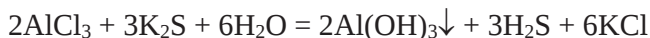
$$4. m_{p-\text{тв}}(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{\omega(\text{KOH})} \cdot 100\% = \frac{209,44}{22\%} \cdot 100\% = 952\text{г}; \quad V_{p-\text{тв}} = \frac{m_{p-\text{тв}}}{\rho} = \frac{952\text{г}}{1,2\text{г/мл}} = 793\text{мл.}$$

Відповідь. Об'єм розчину KOH 793 мл.

Задача 5. До водного розчину, що містить 32 г алюміній хлориду, додали розчин, в якому міститься 33 г калій сульфід. Який склад осаду, що утворюється? Розрахувати його масу.

Рішення

1. В результаті змішування розчинів AlCl_3 та K_2S не утворюється Al_2S_3 , тому що ця сіль піддається у воді повному гідролізу. Відбувається реакція:



Утворюється осад алюміній гідроксиду.

$$2. \nu(\text{AlCl}_3) = \frac{m}{M} = \frac{32\text{г}}{133,5\text{г/моль}} = 0,24\text{моль}; \quad \nu(\text{K}_2\text{S}) = \frac{m}{M} = \frac{33\text{г}}{110\text{г/моль}} = 0,3\text{моль}$$

$$3 \text{ рівняння реакції: } \frac{\nu(\text{AlCl}_3)}{\nu(\text{K}_2\text{S})} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu(\text{AlCl}_3) = \frac{2 \cdot \nu(\text{K}_2\text{S})}{3} = \frac{2 \cdot 0,3}{3} = 0,2\text{моль}$$

Отже, AlCl_3 – у надлишку.

$$3. \frac{\nu(\text{Al}(\text{OH})_3)}{\nu(\text{K}_2\text{S})} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{2 \cdot \nu(\text{K}_2\text{S})}{3} = \frac{2 \cdot 0,3}{3} = 0,2\text{моль}$$

$$m(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0,2\text{моль} \cdot 78\text{г/моль} = 15,6 \text{ г.}$$

Відповідь. Маса осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ 15,6 г.



Завдання для самостійної роботи

1. Чому для елементів IIIA-групи більш характерним є ступінь окиснення +3, а не +1?
2. Написати рівняння гідролізу натрій тетраборату. Чи пов'язаний цей процес з фармакологічною дією препарату?
3. Поліфеноли є інгібіторами росту рослин. Чому при введенні в ґрунт бору пригнічується дія поліфенолів?
4. Як довести, що алюміній гідроксид амфотерний? Відповідь обґрунтувати.

5. Який осад утворюється при взаємодії розчинів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і Na_2S ? Написати рівняння в молекулярній і іонно-молекулярній формах.
6. Описати процеси, які відбуваються у водному розчині алюміній хлориду. Яка реакція середовища в цьому розчині?
7. З чим пов'язаний вплив іону Al^{3+} на ферментні процеси?
8. Пояснити, чому іони K^+ і Ti^+ є синергістами.
9. Написати в молекулярній і іонно-молекулярній формі рівняння наступних реакцій і пояснити їх механізм:
 - а) $\text{AlCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} =$
 - б) $\text{AlCl}_3 + \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO} + \dots$
10. Скласти в молекулярній та іонно-молекулярній формі рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:
 - а) $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
 - б) $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{NaAlO}_2$
11. 1,54 г суміші алюмінію та карбонату невідомого двовалентного металу розчинили у хлоридній кислоті. При цьому виділилось 0,896 л газу, який пропустили крізь розчин барій гідроксиду та отримали 1,97 г осаду. Карбонат якого металу містився у вихідній суміші. Визначити склад цієї суміші. ($\omega = 35,07\%$; $\omega(\text{CaCO}_3) = 64,93\%$).
12. При обробці 10 г суміші алюмінію та магнію розчином натрій гідроксиду виділилось 3,36 л (н. у.) газу. Визначити масову частку магнію у вихідній суміші та кількість (в молях) луку, що витратили на реакцію. ($73\% \text{ Mg}$; $0,1 \text{ моль NaOH}$).
13. Після обробки 23,7 г суміші алюмінію та прожареного (хімічно пасивного) алюміній оксиду надлишком концентрованого розчину натрій гідроксиду зібрали 16,8 л (н. у.) газу. Визначити масову частку оксиду у вихідній суміші. (43%).

3.3. ЕЛЕМЕНТИ ІВА-ГРУПИ

До елементів ІВА-групи належать *Карбон, Силіцій, Германій, Станум* та *Плюмбум*. В основному стані їх атоми мають електронну конфігурацію ns^2np^2 . Атомні радіуси в ряду С - Si - Ge - Sn - Pb збільшуються. Нерівномірність їх зміни при переході від Si до Ge і від Sn до Pb обумовлена впливом внутрішніх (3d і 4f) електронних оболонок, електрони яких слабо екранують заряд ядер атомів. Це призводить до стиснення електронних оболонок Ge і Pb через підвищення ефективного заряду ядра.

В хімічних сполуках елементи ІВА-підгрупи проявляють ступені окиснення $-4, 0, +2, +4$. Стійкість сполук з вищим ступенем окиснення максимальна для Силіцію і поступово знижується в ряду Ge - Sn - Pb. Навпаки, стійкість речовин зі ступенем окиснення $+2$ зростає, тому неорганічні сполуки Pb(IV) виявляються сильними окисниками, в той час як сполуки Si(IV) практично не виявляють окисних властивостей.

Сполуки Si(II), Ge(II), Sn(II) є сильними відновниками, тоді як для Pb(II) відновні властивості не характерні. При русі зверху вниз по групі відбувається послідовний перехід від елементів-неметалів до елементів-металів, окисні властивості сполук з вищим ступенем окиснення посилюються, а відновні властивості сполук з низьким ступенем окиснення слабшають.

Карбон, Силіцій та Плюмбум – поширені елементи земної кори, але їх вміст різний. В природі Карбон зустрічається у вигляді простих речовин (графіт, алмаз), оксидів CO_2 і CO, карбонатів $CaCO_3$ (мармур), $MgCO_3$ (магнезит), $FeCO_3$ (сидерит), палива (вугілля, нафта, газ). У геохімії Силіцій грає настільки ж важливу роль, як Карбон в біосфері. Він утворює близько п'ятисот силікатів – найчисленніший клас мінералів, маса яких становить близько 75% маси земної кори.

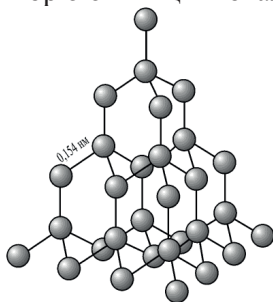
Германій та Станум – рідкісні елементи. Германій майже не утворює власних мінералів і є розсіяним елементом. Плюмбум входить до складу поліметалічних руд, основна свинцова руда – галеніт PbS.

3.3.1. Карбон

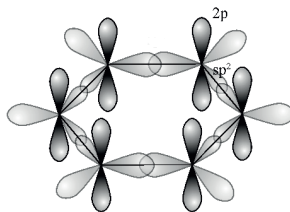
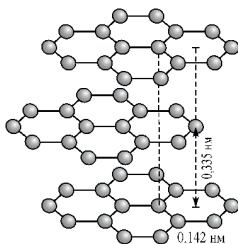
Ступені окиснення Карбону в різноманітних сполуках (неорганічних і органічних) можуть бути від -4 до $+4$ (враховуючи і дробові), наприклад:

-4	-3	-2	-1	0	+2	+3	+4
CH ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ OH	C ₂ H ₂	C, CH ₂ O	CO, HCOOH	H ₂ C ₂ O ₄	CO ₂ , Na ₂ CO ₃
метан	етан	метанол	ацетилен	формальдегід	мурашина кислота	щавлева кислота	

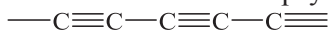
Фізичні властивості простих речовин. Карбон має три основні алотропні модифікації. *Алмаз* – безбарвна кристалічна речовина з атомною решіткою, тверда. Атоми карбону в кристалах перебувають у стані sp^3 -гібридизації і утворюють міцні ковалентні σ -зв'язки:



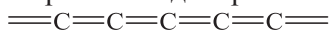
Графіт – темно-сіра кристалічна речовина із слабким металічним блиском, їй властиві електро- та теплопровідність. Атоми карбону перебувають в sp^2 -гібридизації і розташовані в паралельних шарах:



Карбін (*поліін* – α -карбін та *полікумулен* – β -карбін) – дрібнокристалічний порошок чорного кольору. Поліін і полікумулен отримані синтетично і мають структуру паралельно розташованих лінійних ланцюгів з sp -гібридизацією орбіталей атомів вуглецю з подвійними зв'язками або з чергуванням потрійних і одинарних зв'язків:



поліін (α -карбін)



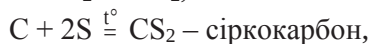
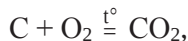
полікумулен (β -карбін)

Добування. Карбон добувають переробкою та очисткою природних речовин: бурого та кам'яного вугілля, сланців, торфу, нафти, деяких мінералів.

Хімічні властивості простої речовини. Карбон у звичайних умовах досить інертний, його хімічна активність виявляється лише при високих температурах.

Відновні властивості:

- взаємодія з неметалами.

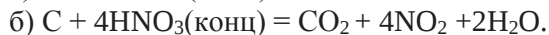
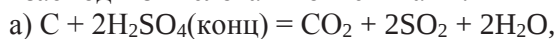


- нагрівання у присутності карбон(IV) оксиду:



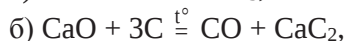
- відновлення металів з їх оксидів: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{t^\circ} 4\text{Fe} + 3\text{CO}_2$,

- взаємодія з кислотами-окисниками:



Окисні властивості:

- взаємодія з деякими металами та їх оксидами (утворення карбідів):



- взаємодія з воднем (нікелевий каталізатор):



Карбіди. Склад карбідів не підкоряється простим правилам валентності, а хімічний зв'язок змінюється від іонного і ковалентного до типово металічного. Іонні карбіди, що містять іони C^{4-} (Al_4C_3 , Be_2C), формально є продуктами заміщення Гідрогену в метані на метал і називаються метанідами. При їхньому гідролізі утворюється метан:



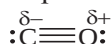
До металічних відносяться карбіди d-елементів. Вони хімічно інертні, виявляють металічні властивості (блиск, високу електро- і теплопровідність), мають високу твердість, жароміцність, а за температурою плавлення істотно перевершують вихідні метали: наприклад, титан плавиться при 1670°C , а його карбід – при 3150°C .

Галогеніди. Найпростіші галогеніди Карбону аналогічні метану за геометричною будовою тетрагалогеніди CF_4 , CCl_4 , CBr_4 і CI_4 . У

цьому ряду міцність зв'язків Карбону з Галогеном швидко зменшується і термодинамічно стійкими є тільки тетрафторид і тетрахлорид.

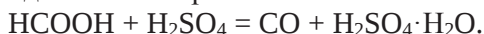
Існують два оксиди Карбону: монооксид (карбон(II) оксид або чадний газ) CO і діоксид (карбон(IV) оксид або вуглекислий газ) CO₂.

Карбон(II) оксид має електронну будову, аналогічну будові ізоелектронної йому молекули N₂. Молекула CO має потрійний зв'язок, енергія якого дуже велика: 1072 кДж/моль. Це більше, ніж енергія потрійного зв'язку молекули азоту. На відміну від неполярної молекули N₂, молекула CO має невеликий електричний дипольний момент:

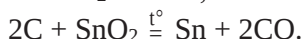
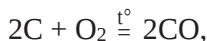


Через те, що електричний дипольний момент CO малий, диполь-дипольна взаємодія молекул CO слабка, а температури кипіння (-192 °C) і плавлення (-204 °C) цієї речовини дуже низькі. За звичайних умов CO є газом без кольору, запаху і смаку, погано розчинним у воді. Карбон(II) оксид дуже отруйний. Він називається чадним газом тому, що утворює з залізом гемоглобін у крові міцну комплексну сполуку, що перешкоджає переносу кисню.

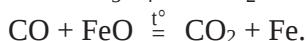
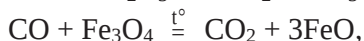
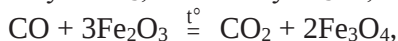
У лабораторіях CO отримують з мурашиної кислоти, впливаючи водовіднімаючими речовинами:



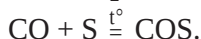
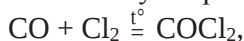
CO утворюється при неповному окисненні вуглецю сильними окисниками:



Оскільки найстійкіший ступінь окиснення Карбону дорівнює +4, CO має властивості сильного відновника. При підвищених температурах він відновлює оксиди металів. В основі доменного виробництва чавуну лежать реакції високотемпературного відновлення червоного залізняку Fe₂O₃, магнетиту Fe₃O₄, «закису» заліза FeO:

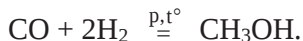


При невеликому нагріванні CO взаємодіє з хлором і сіркою:

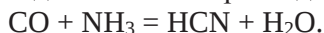


Утворені отруйні речовини фосген COCl_2 і карбон тіооксид COS – напівпродукти для отримання пестицидів, барвників та інших органічних сполук.

Валентна ненасиченість Карбону в CO проявляється в реакціях приєднання, які використовуються у виробництві багатьох органічних продуктів. Так, у присутності каталізатора при високих тисках і температурах CO взаємодіє з воднем з утворенням метанолу CH_3OH , перспективного синтетичного палива для двигунів внутрішнього згорання.

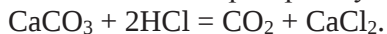


Взаємодія з аміаком призводить до утворення ціановодню:



Невеликий негативний заряд, незв'язуюча електронна пара атома Карбону і можливість заповнення вакантних розпушуючих π -орбіталей надає молекулі CO властивості ліганда, в якому Карбон є донорним атомом. З d -металами CO утворює комплексні сполуки, які називають карбонілами. Багато з них мають в координаційних сферах не тільки CO , а й інші ліганди. До числа простих карбонілів відносяться $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$. Всі карбоніли отруйні.

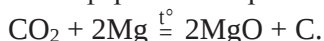
Карбон(IV) оксид має лінійні молекули $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ з двома σ - і двома π -зв'язками, валентні орбіталі атома Карбону в них знаходяться в sp -гібридизованому стані. CO_2 за звичайних умов – безбарвний газ, без запаху, зі слабким кислуватим смаком. Випаровування рідкого CO_2 призводить до охолодження і утворення твердого діоксиду, відомого під назвою «сухий лід». При -78°C твердий CO_2 сублімує без плавлення. Отримання CO_2 в лабораторних умовах здійснюють за реакцією:



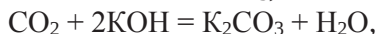
У промисловості CO_2 отримують випалюванням вапняку:



Карбон(IV) оксид проявляє слабкі окисні властивості. Як окисник, він взаємодіє тільки з дуже сильними відновниками, наприклад, у його атмосфері може горіти магній:



CO_2 – кислотний оксид, тому він реагує з основними оксидами і основами з утворенням солей карбонатної кислоти:



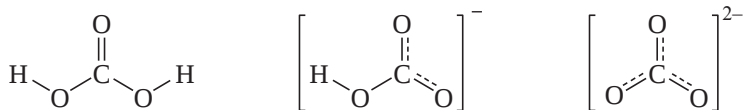
Діоксид карбону слабо розчинний у воді: в 1 л води при 20°C розчиняється 0,9 л CO₂. Взаємодія з водою, тобто кислотоутворююча здатність, у CO₂ виражена слабо: тільки одна молекула CO₂ з 600 перетворюється у водних розчинах в H₂CO₃. Основна ж маса розчиненого у воді CO₂ залишається в молекулярному стані.

Карбонатна кислота H₂CO₃ утворюється при розчиненні у воді карбон(IV) оксиду, при цьому в розчині існують рівноваги:



Карбонатна кислота дуже слабка, існує тільки у водному розчині, нестійка і легко розкладається.

Молекули карбонатної кислоти, іони HCO₃⁻ і CO₃²⁻ мають пласку трикутну будову:

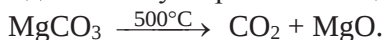


Як двохосновна кислота, H₂CO₃ утворює два типи солей: середні (карбонати, K₂CO₃) і кислі (гідрокарбонати, KHCO₃). Гідрокарбонати лужних металів при температурі біля 100°C розкладаються з утворенням карбонатів:



питна сода кальцинована сода

Температури розкладу карбонатів значно вищі, розкладаються тільки після плавлення. Карбонати лужноземельних та d-металів менш стійкі, розкладаються з утворенням оксидів:



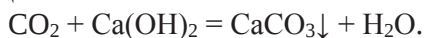
Гідрокарбонати реагують з вуглекислим газом:



Якісну реакцію на карбонат-іони проводять наступним чином:



Газ, що виділяється, пропускають через вапняну воду (насичений розчин Ca(OH)₂), яка каламутніє внаслідок осадження карбонату кальцію:



При подальшому пропусканні осад розчиняється з утворенням кальцій гідрокарбонату.

Поряд з простими карбонатами в природі поширені і карбонати більш складної будови: малахіт CuCO₃·Cu(OH)₂, доломіт MgCO₃·CaCO₃.

Сполуки Карбону з Нітрогеном. Неорганічні сполуки, які мають зв'язки C–N, C=N і C≡N, нечисленні. *Диціан* C₂N₂ має лінійну структуру N≡C–C≡N. Це безбарвний отруйний газ, при температурі -21°C перетворюється на безбарвну рідину. Він термодинамічно нестійкий. Його отримують термічним розкладанням аргентум(I) ціаніду:



Продукт реакції диціану з воднем – дуже отруйний *ціановодень* HCN, що являє собою безбарвну рідину з низькою температурою кипіння (+26°C) і високою летючістю, яка змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. У водних розчинах HCN – слабка *ціанідна (синильна)* кислота

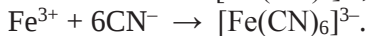
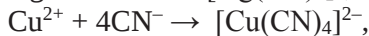
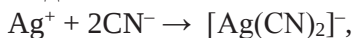


з константою дисоціації $5 \cdot 10^{-10}$. Нейтралізація HCN сильними основами призводить до отримання добре розчинних у воді ціанідів:



У водних розчинах ціаніди лужних і лужноземельних металів сильно гідролізуються.

Ціанід-іон дуже активний C-донорний ліганд, ізоелектронний молекулам CO і N₂. Наявність негативного заряду надає його численним комплексним сполукам з катіонами d-елементів аніонний характер, наприклад:

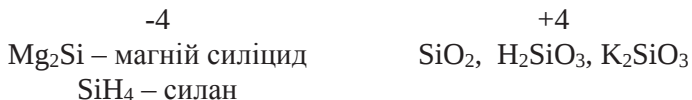


Міцність таких комплексів, як гексаціаноферрати(II) і (III) [Fe(CN)₆]⁴⁻ і [Fe(CN)₆]³⁻, настільки висока, що їх розчини не отруйні, бо рівноважні концентрації ціанід-іонів CN⁻ мізерно малі.

Застосування сполук Карбону. Натрій гідрогенкарбонат (питна сода) використовується в харчовій промисловості, побуті. Натрій карбонат (кальцинована сода) застосовується в кольоровій металургії, у скловиробництві та інших галузях промисловості. Найбільш широке застосування в хімічній промисловості, різних виробництвах та побуті мають органічні сполуки Карбону.

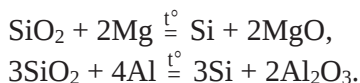
3.3.2. Силіцій

Ступені окиснення:



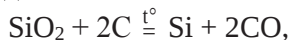
Фізичні властивості. У елементному стані силіцій має алмазоподібну структуру з sp³-гібридизацією орбіталей атомів Si. Він існує у вигляді двох алотропних модифікацій: кристалічний – речовина темно-сірого кольору із металевим блиском та аморфний – бурий порошок, більш реакційноздатний ніж кристалічний.

Добування. В лабораторних умовах: відновлення SiO₂ магнієм чи алюмінієм:



В промисловості:

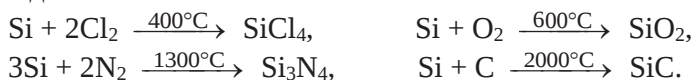
- відновлення SiO₂ коксом в електричних печах



- особливо чистий силіцій для напівпровідників одержують відновленням тетрахлориду силіцію парою цинку чи розкладом силану:



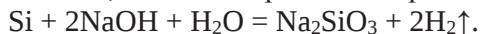
Хімічні властивості. За звичайних умов силіцій досить інертний. З простими речовинами взаємодіє при нагріванні, проявляючи найчастіше відновні властивості:



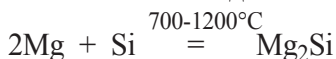
Силіцій у кислому середовищі покривається нерозчинною плівкою SiO₂ і пасивується. Він розчиняється в суміші концентрованих кислот HNO₃ + HF, при цьому HNO₃ грає роль окисника, а HF – комплексоутворюючого реагенту:

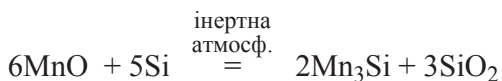


Силіцій, особливо дрібнодисперсний, розчиняється в лугах:

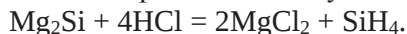


Окисна активність кремнію проявляється по відношенню лише до деяких металів та оксидів:





Силіциди розчиняються у кислотах:



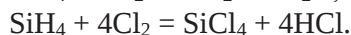
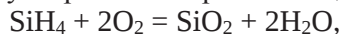
Гідриди. Силіцій безпосередньо з воднем не реагує. Відомо шість силанів із загальною формулою $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, де $n \leq 6$. Силіцій у силанах має sp^3 -гібридизацію атомних орбіталей. Силани – легколетючі отруйні безбарвні речовини. Моносилан SiH_4 і дисилан Si_2H_6 – гази, трисилан Si_3H_8 – рідина, решта силанів – тверді речовини. Отримання найпростішого з них - моносилану SiH_4 здійснюють наступним чином:



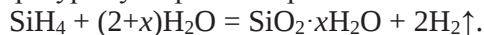
Хімічні властивості силанів подібні властивостями боранів. Вони є дуже реакційноздатними відновниками:



На повітрі силани самозаймаються. З галогенами швидко реагують, утворюючи тетрагалогеніди:



З водою силани вступають в реакцію, що проходить при звичайній температурі з утворенням кремнієвих кислот невизначеного складу:

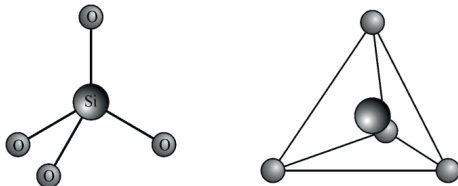


Гідроліз силанів істотно прискорюється лугами:



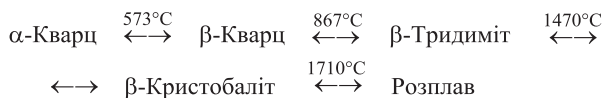
Галогеніди. Термодинамічно стійкі всі бінарні тетрагалогеніди силіцію: SiF_4 , SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 . Орбіталі атома Силіцію у тетраедричних за структурою тетрагалогенідах проявляють sp^3 -гібридизацію. SiF_4 – безбарвний газ, SiCl_4 і SiBr_4 – безбарвні рідини, SiI_4 – безбарвна кристалічна речовина.

Силіцій(IV) оксид кристалізується в атомну ґратку. Відомо вісім кристалічних модифікацій SiO_2 , що відрізняються взаємним розташуванням структурних одиниць – силіційоксигенових тетраедрів SiO_4 :

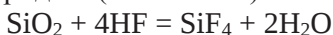


SiO_2 – тверда тугоплавка речовина, розповсюджена в природі у декількох видозмінах: кристалічний SiO_2 (у вигляді мінералу α -кварцу

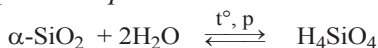
і його різновидів) та аморфний (мінерал опал складу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та штучний силікагель). Взаємні перетворення чотирьох стійких при звичайних тисках модифікацій SiO_2 характеризуються такими температурами взаємних перетворень:



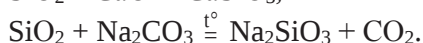
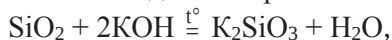
Кристалічний кварц хімічно дуже інертний. При звичайних температурах він взаємодіє тільки з газоподібним F_2 і з водним розчином флуоридної (плавигової) кислоти з утворенням SiF_4 і H_2O :



З водою кристалічний α -кварц не взаємодіє, але аморфні форми при звичайних температурах, а дрібнокристалічні при температурах вище 150°C і високому тиску дуже повільно розчиняються у воді з утворенням *ортосилікатної* кислоти:

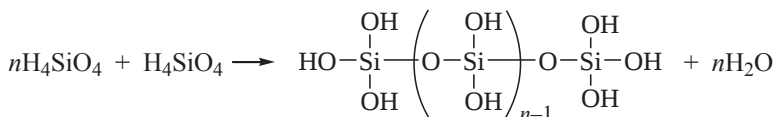
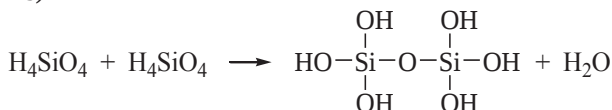


Силіцій(IV) оксид вступає в реакцію сплавлення з твердими лугами, основними оксидами і карбонатами:

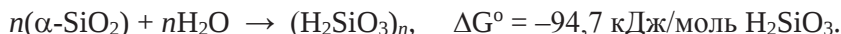


Метасилікатна кислота H_2SiO_3 є найпростішою серед різноманітних полісилікатних кислот, склад яких, зазвичай, подають формулою $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

У водних розчинах поступово йде конденсація *ортосилікатної кислоти* H_4SiO_4 , в результаті якої утворюються *полісилікатні кислоти* $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$:

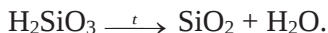
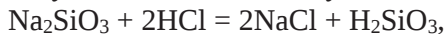


Підсумкову реакцію розчинення аморфних форм α -кварцу можна записати так:

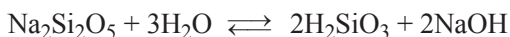
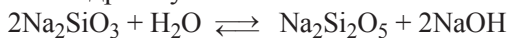


З підвищенням концентрації H_4SiO_4 при повільному упарюванні спочатку утворюються мутні колоїдні розчини полісилікатних кислот – золі, а далі драглисті осади – гелі. Висушуванням і прожарюванням концентрованих гелів отримують тверді *силікагелі* – прозорі зернисті мікропористі речовини. Силікагелі мають сильну адсорбуючу здатність, їх широко застосовують для вилучення різноманітних молекулярних сполук з розчинів або з газової фази.

Штучний силікагель добувають з натрій силікату:

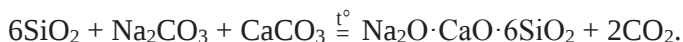


У воді розчинні тільки силікати лужних металів і амонію. У розчині вони гідролізуються:



Це одна з причин руйнування силікатів в природі.

Желеподібні розчини натрієвих солей полікремнієвих кислот, відомі під назвою «*рідке скло*», широко застосовують як «силікатний клей» і як консервант деревини. При контакті з повітрям розчини рідкого скла поглинають CO_2 . Оскільки H_2CO_3 набагато сильніша, ніж силікатні кислоти, вони при цьому випадають в осад і утворюють ізолюючу плівку. Сплавленням натрій карбонату, кальцій карбонату і SiO_2 отримують *скло*, яке є переохолодженим взаємним розчином солей полісилікатних кислот:

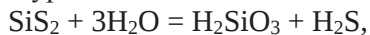


У хімії солей силікатних кислот – *силікатів* – зважаючи на складність їх складу, традиційним є запис формули силікату як змішаного оксиду. У випадку різних типів скла це повністю виправдано і тим, що вони аморфні і не мають регулярної структури. Основною технологічною цінною якістю скла є його пластичність, що при високих температурах дозволяє певними прийомами формувати з нього вироби різних призначень і форм. Пластичність скла – наслідок його аморфної будови і деякої гнучкості ланцюгів $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

Добавки оксидів інших елементів, зокрема перехідних металів, надають склу різноманітні цінні властивості: твердість, жаростійкість, стійкість до вилугування і дії хімічних реактивів. Добавка B_2O_3 , наприклад, надає склу тугоплавкість і жароміцність, добавки BaO і B_2O_3 – хімічну стійкість, добавки PbO і оксидів перехідних металів – висо-

кий показник заломлення і різні забарвлення. Особливо цінуються оптичні властивості – прозорість, коефіцієнт заломлення, колір, що перетворюють скло в матеріал для виготовлення красивих речей і посуду.

Одержуваний синтезом з елементів *силіцій сульфід* SiS_2 – безбарвна кристалічна речовина, що має в якості структурної одиниці своєї будови тетраедри SiS_4 . Тетраедри SiS_4 утворюють ланцюги, в яких вони пов'язані двома вершинами. SiS_2 легко гідролізується при кімнатній температурі:



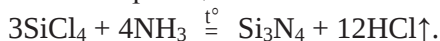
Силіцій нітрид Si_3N_4 – кристалічна речовина білого кольору (т. пл. 1930°C), побудована з тетраедрів SiN_4 і характеризується винятковою інертністю. До 1000°C на нього не діє кисень і вода, кислоти, луги. Si_3N_4 повільно розкладається лише розплавленими лугами:



і гарячою плавиковою кислотою:

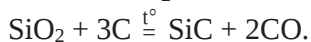


Силіцій нітрид отримують взаємодією простих речовин вище 1300°C або за реакцією:

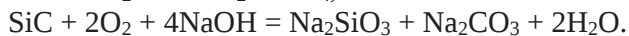
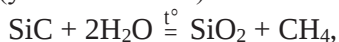


Si_3N_4 широко застосовується в мікроелектроніці в якості діелектрика, але особливо перспективний як жаростійка легка конструкційна кераміка.

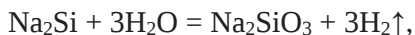
Силіцій карбід SiC (карборунд) – ще більш термостійка і хімічно інертна речовина, ніж Si_3N_4 . Структура його кристалів алмазоподібна, але карборунд поступається по твердості алмазу. Його широко застосовують як абразивний матеріал для виготовлення шліфувальних дисків і як вогнетрив в металургії. Отримання карборунду здійснюють сплавленням SiO_2 з коксом:



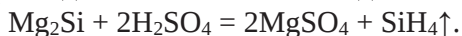
При високих температурах SiC гідролізується і окиснюється киснем (у сплаві NaOH):



Бор *силіциди* (B_3Si , B_4Si) хімічно дуже інертні і застосовуються як термостійкі і вогнетривкі матеріали. Силіциди лужних і лужноземельних металів за властивостями більш схожі на бориди (діагональна схожість). В них реалізується переважно іонний зв'язок, хімічно найбільш активні, легко руйнуються водою з виділенням водню:



або розведеними кислотами з виділенням SiH_4 та інших силанів:



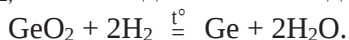
Багато силіцидів перехідних металів мають металеву провідність. Їх використовують для отримання жароміцних, кислототривких сплавів і високотемпературних напівпровідникових матеріалів (CrSi_2 , ReSi_2). Силіциди лантанідів застосовують як поглиначі нейтронів в атомній енергетиці.

Застосування сполук Силіцію. Силікатні породи широко застосовуються як будівельні матеріали, є сировиною для виробництва скла, кераміки, цементу. З силікатів виготовляють наповнювачі для паперу, фарб, гуми. Слюду (силікати, що містять алюміній) використовують як термо- та електроізолятори. Природні і штучні алюмосилікати, що мають пухку структуру і здатні до йонного обміну, застосовують для пом'якшення води, а деякі з них – як носії каталізаторів. До того ж, коштовні камені (смарагд, топаз, аквамарин) є кристалами природних силікатів.

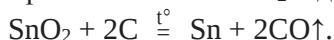
3.3.3. Підгрупа Германію

Германій, Станум, Плюмбум – повні електронні аналоги (ns^2np^2).

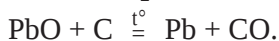
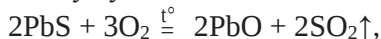
Добування. Германій отримують з природних сполук у вигляді GeO_2 , а потім відновлюють воднем:



Для отримання олова SnO_2 відновлюють вугіллям:



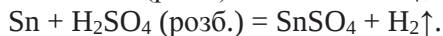
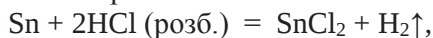
Свинець виділяють з PbS шляхом його випалу з наступним відновленням оксиду вугіллям:



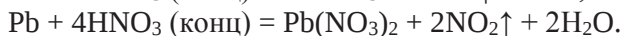
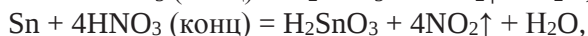
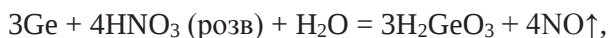
Фізичні властивості. В ряду $\text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ посилюються металічні властивості простих речовин. Германій утворює крихкі блискучі сріблясто-білі кристали зі структурою типу алмазу. Олово поліморфно. Існують α -, β -, γ -модифікації олова. У звичайних умовах існує β -модифікація (біле олово), стійке вище $13,2^\circ\text{C}$. Нижче $13,2^\circ\text{C}$ олово переходить в α -модифікацію (сіре олово). Перехід $\beta \rightarrow \alpha$ супроводжується збільшенням об'єму (більш ніж на 25%), у зв'язку з чим олово розсипається в порошок. Свинець – синьо-сірий ковкий метал, м'який і пластичний.

Хімічні властивості. Реакційна здатність простих речовин в ряду Ge – Sn – Pb зростає в міру зменшення енергії зв'язку між атомами. Германій та олово по відношенню до повітря та води в звичайних умовах стійкі. Свинець покривається оксидною плівкою.

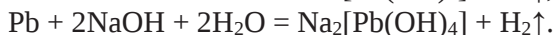
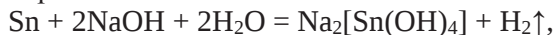
При нагріванні германій, олово і свинець взаємодіють з киснем, галогенами, сіркою, азотом. З воднем вони безпосередньо не взаємодіють. В ряду напруг германій розташований після водню, а олово і свинець – безпосередньо перед воднем. Германій з розведеними хлоридною та сульфатною кислотами не реагує. Свинець також стійкий до дії розведеної хлоридної та сульфатної кислот через утворення на його поверхні PbCl_2 і PbSO_4 – нерозчинних солей. Олово дуже повільно розчиняється в розбавлених кислотах:



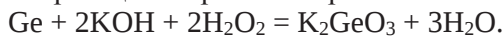
Проходять реакції з розведеною та концентрованою нітратною кислотою:



Олово і свинець реагують з концентрованими розчинами лугів при нагріванні:



Подібна реакція з германієм протікає лише у присутності окисників:

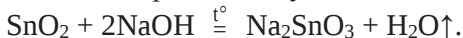


Сполуки з Оксигеном. В оксидах і гідроксидах елементи підгрупи германію проявляють ступінь окиснення +2, +4. В ряду Ge – Sn – Pb зі збільшенням розміру атома знижується міцність зв'язку М-О, слабшають кислотні і посилюються основні властивості:

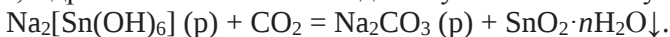


Діоксид германію GeO₂ – біла кристалічна речовина, її отримують окисненням германію киснем або зневодненням гідратів.

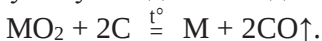
Діоксид стануму SnO₂ – біла тугоплавка речовина зі структурою типу рутила, амфотерна з переважанням основних властивостей, нерозчинна у воді і розведених розчинах кислот і лугів. Легко розчиняється в розплавлених гідроксидах лужних металів, утворюючи станати:



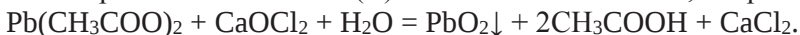
При обробці водою станат Na₂SnO₃ перетворюється на розчинний гексагідроксостанат(IV) Na₂[Sn(OH)₆]. Такі сполуки сильно гідролізуються, гідроліз можна посилити дією вуглекислого газу:



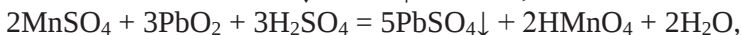
Діоксиди GeO₂, SnO₂, як і PbO₂, мають слабкі окисні властивості і можуть бути відновлені до металу вуглецем:



Діоксид плюмбуму PbO₂ – кристалічна речовина темно-бордового кольору зі структурою типу рутила. Отримують його електролізом або окисненням розчинних солей Pb(II) сильними окисниками, наприклад:



У воді, розбавлених кислотах HCl, HNO₃, H₂SO₄ і лугах PbO₂ не розчиняється. З концентрованими кислотами PbO₂ взаємодіє як сильний окисник, наприклад:



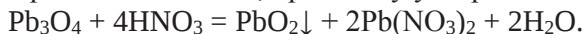
Для Стануму та Плюмбуму відомі оксиди зі змішаними ступенями окиснення, наприклад, Pb₃O₄ – свинцевий сурик, довгий час використовувався в якості червоного пігменту. Сурик отримують окисненням свинцю на повітрі при 500°C. Він також утворюється при прожарюванні вищого плюмбум(IV) оксиду:



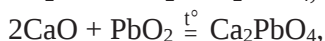
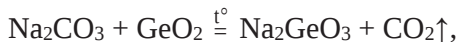
Присутність у сурику атомів Плюмбуму в різних ступенях окиснення можна довести, обробляючи його крижаною оцтовою кислотою, внаслідок чого утворюється суміш ацетатів Pb(II) і Pb(IV):



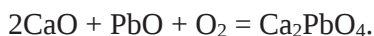
або нітратною кислотою, при цьому утворюється осад діоксиду:



Склад вищих *гідроксидів германію, стануму та плюмбуму* не відповідає простим формулам H_2MO_3 або $\text{M}(\text{OH})_4$. Вони являють собою гідратовані діоксиди $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, властивості яких визначаються кількістю приєднаної води (найбільш помітно це для стануму). Подібно H_2SiO_3 метагерманатна кислота утворює колоїдні розчини, але на відміну від метасилікатної кислоти, трохи розчинна у воді. Її розчини мають кислу реакцію і електропровідність. Гідрати $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (особливо германію та стануму) амфотерні і утворюють відповідні аніонні форми. Аніонні форми, наприклад, германати Na_2GeO_3 , K_4GeO_4 , станати Na_2SnO_3 , K_4SnO_4 і плюмбати Ca_2PbO_4 отримують сплавленням твердих речовин:



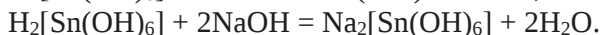
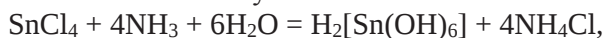
або окисненням:



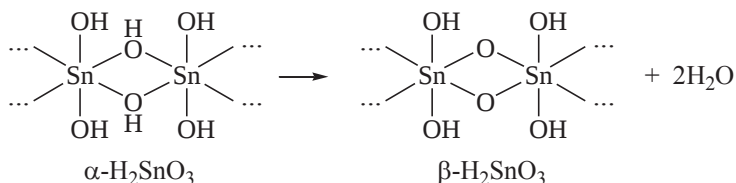
При обробці цих сполук нітратною кислотою утворюється осад діоксиду:



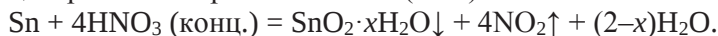
При гідролізі SnCl_4 в присутності NH_3 утворюється гідрат $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Отриманий осад $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ (*α-станатна кислота*) розчиняється в кислотах і лугах:



Після відстоювання або слабого нагрівання *α-станатна кислота* перетворюється на *β-станатну*, яка розчиняється тільки в розплавлених лугах. Знижена реакційна здатність *β-станатної кислоти* пояснюється процесами конденсації, що призводить до зменшення числа поверхневих активних OH-груп в результаті утворення міцних зв'язків $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$:



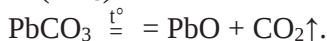
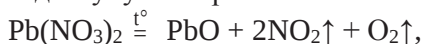
β -станатну кислоту можна отримати також при розчиненні олова в концентрованій нітратній кислоті (60%):



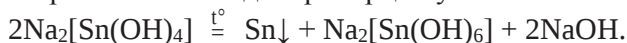
Монооксид германію утворюється в результаті взаємодії Ge з GeO_2 при високій температурі і може бути виділений у твердому вигляді тільки при швидкому охолодженні газової фази:



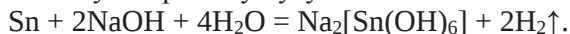
Оксиди Sn(II) і Pb(II) утворюються в результаті термічного розкладання ряду солей або гідратованих станум(II) та плумбум(II) оксидів без доступу повітря:



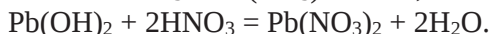
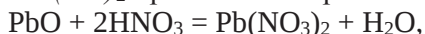
Станум(II) оксид і гідроксид є амфотерними – при розчиненні їх у лугах утворюються гідроксостанати(II), наприклад, $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$. У гарячих розчинах вони диспропорціонують:



Саме цим пояснюється утворення сполук стануму(IV) при розчиненні металу в гарячому лузі:



На відміну від монооксиду і гідроксидів германію та стануму, PbO і $\text{Pb}(\text{OH})_2$ проявляють переважно основні властивості:



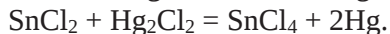
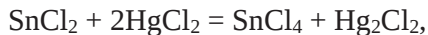
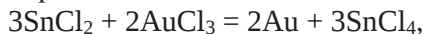
Галогеніди. Серед тетрагалогенідів істотну роль відіграють тетрахлориди. Рідкий GeCl_4 , отриманий дією Cl_2 на германій, використовують для одержання особливо чистого напівпровідникового германію. Із SnCl_4 дією концентрованої HCl отримують гексахлоростанатну кислоту:



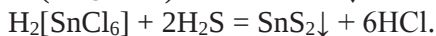
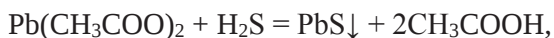
Тетрахлорид плумбуму PbCl_4 – сильний окисник. Він нестійкий і розкладається при нагріванні:



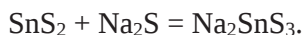
Дигалогеніди стануму та плюмбуму – безбарвні кристалічні солі, їх одержують розчиненням металів або оксидів в концентрованій HCl. Станум(II) хлорид у воді сильно гідролізується з виділенням основної солі $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$. SnCl_2 – відновник, широко застосовується в неорганічній та органічній хімії.



Сульфіди. Сульфіди германію, стануму і плюмбуму отримують взаємодією простих речовин або осадженням сірководнем з водних розчинів:



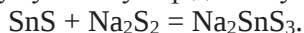
Дисульфіди германію та стануму мають більшу кислотність, ніж моносольфіди, тому вони розчиняються в надлишку сульфідів лужних металів або амонію з утворенням аніонних сульфідних комплексів – тіосолей:



Підкислення отриманих розчинів знову призводить до виділення осаду дисульфиду:



Тіосолі утворюються також при окисненні моносольфіду германію та стануму полісульфідами лужних металів і амонію:



Нітриди. Нітриди германію Ge_3N_4 і стануму Sn_3N_4 отримують нагріванням металів або їх діоксидів в NH_3 при 730°C . Це світло-сірі тверді речовини, стійкі на повітрі і вологій атмосфері.

Застосування сполук Германію, Стануму та Плюмбуму. Германій застосовують в радіоелектроніці і електротехніці як напівпровідник, в ядерній техніці, приладобудуванні, машинобудуванні та металургії. Діоксид стануму використовується як матеріал для отримання кераміки, скла, емалей, барвників (наприклад, рожевий $\text{SnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$). Тонкі плівки SnO_2 прозорі для видимого світла, мають високу електропровідність, яка залежить від навколишньої атмосфери. Це дозволяє використовувати їх при створенні газових сенсорів для експрес-аналізу забруднень атмосфери, в якості компонентів антикригових покриттів літаків і автомобілів, люмінесцентних екранів телевізорів, а також нагрівальних систем. Свинець відіграє важливу роль як компонент

припійних сплавів: із самого початку масового виробництва електроніки олов'яно-свинцеві припої є досить поширеними в електротехнічній та приладобудівній галузях завдяки своїй низькій вартості, зручності використання та гарним фізичним характеристикам.

3.3.4. Біологічна роль елементів IVA-групи та їх застосування у фармації та медицині

З біологічної точки зору *Карбон* є органогеном номер 1. Карбон(II) оксид – чадний газ – продукт неповного окислення вуглецю. Як це не парадоксально, одним з джерел CO є сама людина, організм якого виробляє і виділяє в зовнішнє середовище (з повітрям, що видихається) за добу близько 10 мл CO. Це так званий ендогенний карбон(II) оксид, який утворюється в процесі кровотворення.

Проникаючи з повітрям в легені CO швидко проходить через альвеолярно-капілярну мембрану, розчиняється в плазмі крові, дифундує в еритроцити і вступає в оборотну хімічну взаємодію як з окисненим гемоглобіном HbO_2 , так і з відновленим Hb:



Утворений карбонілгемоглобін не здатний приєднувати до себе кисень. Внаслідок цього стає неможливим перенесення кисню від легенів до тканин. Висока хімічна спорідненість карбон(II) оксиду до двовалентного феруму є основною причиною взаємодії CO з гемоглобіном. Можна вважати, що й інші біонеорганічної сполуки, що містять іони Fe^{2+} , повинні реагувати з цією отрутою.

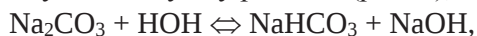
Оскільки реакція взаємодії оксигемоглобіну з чадним газом оборотна, то підвищення в дихальному середовищі парціального тиску O_2 буде прискорювати дисоціацію карбонілгемоглобіну і виділення CO з організму (рівновага зміщується вліво за принципом Ле Шательє):



В даний час є лікувальні препарати, які використовують у якості антидотів при отруєнні організму CO. Наприклад, введення препаратів відновленого феруму різко прискорює видалення CO з організму у вигляді, очевидно, пентакарбонілу феруму(II). Дія цього препарату базується на здатності CO виступати в якості ліганда в різних комплексах.

Діоксид карбону CO_2 постійно утворюється в тканинах організму в процесі обміну речовин і відіграє важливу роль в регуляції дихання і кровообігу. CO_2 є фізіологічним стимулятором дихального центру. Ве-

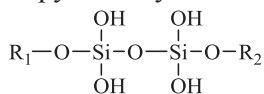
ликі концентрації CO_2 (понад 10%) викликають сильний ацидоз – зниження рН крові, бурхливу задишку і параліч дихального центру. Розчин CO_2 у воді являє собою вугільну кислоту, розчини солей якої внаслідок гідролізу мають лужну реакцію ($\text{pH} > 7$), наприклад:



Гідрокарбонатна буферна система ($\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$) служить головною буферною системою плазми крові, що забезпечує підтримку кислотно-основного гомеостазу, постійного значення рН крові близько 7,4. З огляду на те, що при гідролізі карбонатів та гідрогенкарбонатів утворюється лужне середовище, їх застосовують в медичній практиці в якості антацидних засобів при підвищеній кислотності шлункового соку.

Розчинні ціаніди KCN , NaCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, які дисоціюють в розчинах з утворенням ціанід-іону CN^- , входять до числа найсильніших отрут. Механізм їх дії – дуже швидке інгібування цитохромоксидази (ферменту, який переносить електрони на молекулу O_2) і, як наслідок, припинення клітинного дихання.

Силіцій відноситься до домішкових мікроелементів. Оскільки природний діоксид силіцію погано розчинний у воді, то в організм людини він потрапляє не стільки через травний тракт, скільки повітряним шляхом через легені у вигляді пилоподібного SiO_2 . При вдиханні пилу, що містить SiO_2 , виникає силікоз. З порушенням обміну Силіцію пов'язують виникнення гіпертонії, ревматизму, виразки, некровів'я. Нещодавно було встановлено, що Силіцій знаходиться в шкірі, хрящах, зв'язках ссавців і входить до складу мукополісахаридів, де міцно пов'язаний ефірними зв'язками, що виникають при взаємодії ортосилікатної кислоти з гідроксильними групами вуглеводів:



На відміну від Карбону в складі біомолекул Силіцій зв'язаний тільки з атомами Оксигену (зв'язок Si—O), енергія цього зв'язку істотно вище енергії зв'язків Si—H , Si—C , Si—S і т. д.

Метаболізм сполук Силіцію та Германію в живих організмах має тонкий взаємний вплив, що пов'язано з близькою аналогією цих елементів у хімічній поведінці. *Германій* може виступати в ролі самостійного біомікроелементу, оскільки розвиток життя на Землі відбувався за умов тісної взаємодії з елементами земної кори. Однак, у процесі

геохімічної еволюції земної кори відбулося вимивання значної кількості Германію з материків в океани, де він необоротно зв'язався в силікатних опалах. У зв'язку з цим не виключено, що ряд живих організмів відчують певний недолік Германію. Серед структурно подібних сполук Силіцію і Германію останні майже завжди менш токсичні. Відносно багаті Германієм соєві боби, чай, алое, женьшень. Чимало Германію в ряді цілющих трав, особливо тих, які здавна використовуються в народній медицині Сходу. Тому було висловлено припущення, що існує певний зв'язок між вмістом Германію в рослинах і їх корисними фармакологічними властивостями. Відзначений широкий спектр біологічної дії ряду сполук Германію: нейротропну, гіпотензивну, фунгіцидну, бактерицидну, протівірусну, антирадіаційну та протипухлинну.

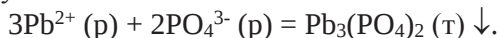
За змістом в організмі людини *Станум* відноситься до мікроелементів. Відомості про його біологічну роль суперечливі. Цей елемент потрапляє в організм людини з кислими продуктами, консервованими в жерстяних банках, покритих шаром олова. У кислому середовищі олово розчиняється і у формі солі надходить у кров, проявляючи токсичну дію:



Однак у дослідях на щурах встановлено, що Станум у малих кількостях стимулює зростання щурів. Це дає підставу припускати його необхідність і для людини. Безумовно, з'ясування біологічної ролі цього мікроелементу потребує додаткового вивчення.

В медичній практиці станум застосовують при виготовленні матеріалів для пломб, станум(II) фторид входить до складу засобів проти карієсу.

Плюмбум та його сполуки, особливо органічні, дуже токсичні. Вони впливають на синтез білка, енергетичний баланс клітини та її генетичний апарат. Встановлено, що Плюмбум – один з елементів, присутність яких в продуктах харчування впливає на розвиток карієсу. Існують численні докази поступового накопичення Плюмбуму в рослинах і тканинах тварин і людини в результаті повсякденного забруднення навколишнього середовища. З їжею, водою, атмосферним повітрям людина щодоби поглинає до 100 мкг Плюмбуму. Елемент депонується в основному в скелеті (до 90%) у формі важкорозчинного фосфату:



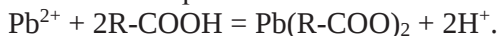
Масова частка Плюмбуму в організмі людини $10^{-6}\%$. Безпечним для людини вважають добове надходження 0,2 - 2 мг.

Іони Pb^{2+} є сильними комплексоутворювачами порівняно з катіонами інших р-елементів ІVА-групи. Вони утворюють міцні комплекси з біолігандами. Іони Pb^{2+} здатні взаємодіяти і блокувати сульфгідрильні (-SH) групи білків в молекулах ферментів, що беруть участь у синтезі порфіринів, які регулюють синтез гема та інших біомолекул:



Часто іони Pb^{2+} витісняють природні іони M^{2+} , інгібуючи металоферменти EM^{2+} : $\text{EM}^{2+} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{EPb}^{2+} + \text{M}^{2+}$.

Вступаючи в реакції з цитоплазмою мікробних клітин і тканин, іони Плюмбуму утворюють гелеподібні альбумінати. У невеликих дозах солі Плюмбуму чинять в'язучу дію, викликаючи гелефікацію білків. Утворення гелів ускладнює проникнення мікробів всередину клітин і знижує запальну реакцію. На цьому заснована дія свинцевих примочок. У міру збільшення концентрації іонів Pb^{2+} утворення альбумінатів набуває незворотного характеру, накопичуються альбумінати білків R-COOH поверхневих тканин:



Тому препарати плюмбуму(ІІ) призначають виключно для зовнішнього застосування, оскільки, всмоктуючись у шлунково-кишковому тракті або дихальних шляхах, вони проявляють високу токсичність.

Таким чином, р-елементи ІVА-групи різко відрізняються як за вмістом в організмі людини, так і за біологічною дією. Макроелемент Карбон відіграє основну роль у життєдіяльності організмів; мікроелемент Силіцій, ймовірно, є життєво необхідним; мікроелемент Германій, виконує важливу фізіологічну роль в організмі, в той час як Станум і особливо Плюмбум токсичні і є домішковими елементами. Проте, встановлена антисептична дія сполук стануму. Слід зазначити закономірність: токсичність сполук елементів ІVА-групи із зростанням атомної маси елемента підвищується.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. При кип'ятінні водного розчину питної соди утворюється водний розчин натрій карбонату. Розрахувати масову частку натрій гідрогенкарбонату у вихідному розчині, якщо після кип'ятіння отримали 10%-вий розчин Na_2CO_3 .

Рішення

1. При кип'ятінні розчину питної соди (натрій гідрогенкарбонату) відбувається реакція: $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{t} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$.

2. Припустимо, одержали 100 г 10%-го розчину Na_2CO_3 . Тоді

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{р-ну}} \cdot \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{100\%} = \frac{100\text{г} \cdot 10\%}{100\%} = 10\text{г}$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{10\text{г}}{106\text{г/моль}} = 0,094\text{моль}; \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106\text{ г/моль}.$$

3. З рівняння реакції: $\nu(\text{NaHCO}_3) = 2 \cdot \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 0,094 = 0,188\text{ моль}$

$$m(\text{NaHCO}_3) = 0,188\text{моль} \cdot 84\text{ г/моль} = 15,79\text{ г}; \quad M(\text{NaHCO}_3) = 84\text{ г/моль}$$

4. Отже, у вихідному розчині 15,79г NaHCO_3 .

Маса вихідного розчину дорівнює: $m_{\text{вих. р-ну}} = m_{\text{одерж. р-ну}} + m(\text{CO}_2)$;

$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,094\text{ моль};$$

$$m(\text{CO}_2) = \nu \cdot M = 0,094 \cdot 44\text{г/моль} = 4,14\text{ г}; \quad M(\text{CO}_2) = 44\text{ г/моль}$$

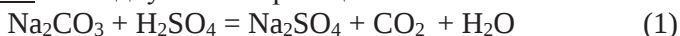
$$m_{\text{вих. р-ну}} = 100 + 4,14 = 104,14\text{ г}$$

$$5. \quad \omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{m(\text{NaHCO}_3) \cdot 100\%}{m_{\text{вих. р-ну}}} = \frac{15,79\text{г} \cdot 100\%}{104,14\text{г}} = 15,16\%$$

Відповідь. Масова частка NaHCO_3 15,16%.

Задача 2. При обробці 9,28 г суміші натрій карбонату і гідрогенкарбонату сульфатною кислотою одержано 9,94 г безводного натрій сульфату. Визначити склад вихідної суміші

Рішення 1. Відбуваються реакції :



2. Визначимо загальну кількість речовини Na_2SO_4 за реакціями (1) і (2):

$$\nu_{\text{заг}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{9,94\text{г}}{142\text{г/моль}} = 0,07\text{моль}; \quad M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142\text{ г/моль}$$

3. Позначимо $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = x\text{ (г)}$, тоді $m(\text{NaHCO}_3) = 9,28 - x\text{ (г)}$

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{x}{106} (\text{моль}); \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106\text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{9,28 - x}{84} (\text{моль}); \quad M(\text{NaHCO}_3) = 84\text{ г/моль}$$

4. Визначаємо кількість речовини Na_2SO_4 , що утворюється в реакціях (1) і (2):

$$\nu_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{x}{106} (\text{моль});$$

$$\nu_2(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{\nu(\text{NaHCO}_3)}{2} = \frac{9,28 - x}{2 \cdot 84} = \frac{9,28 - x}{168} (\text{моль})$$

5. Складаємо рівняння балансу: $\nu_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) + \nu_2(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \nu_{\text{заг}}(\text{Na}_2\text{SO}_4)$

$$\frac{x}{106} + \frac{9,28 - x}{168} = 0,07$$

$$168x + 106(9,28 - x) = 0,07 \cdot 106 \cdot 168$$

$$168x + 983,68 - 106x = 1246,56$$

$$62x = 262,88$$

$$x = 4,24; \text{ тобто, } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 4,24 \text{ г.}$$

6. Відсотковий склад суміші :

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_{\text{суміші}}} \cdot 100\% = \frac{4,24}{9,28} \cdot 100\% = 45,7\%$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = 100\% - \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100\% - 45,7\% = 54,3\%$$

Відповідь. $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 45,7\%$; $\omega(\text{NaHCO}_3) = 54,3\%$.

Задача 3. Зразок крейди містить кальцій карбонат, магній карбонат, та некарбонатні домішки. Масова частка цих домішок складає 3%. При дії надлишку хлоридної кислоти на зразок крейди масою 51,98 г отримали газ об'ємом 11,31 л (н. у.). Обчислити масу кальцій карбонату у взятому зразку крейди.

Рішення

1. При обробці крейди хлоридною кислотою відбуваються реакції:



2. Визначимо масу суміші CaCO_3 та MgCO_3 :

$$m_{\text{домішок}} = \frac{m_{\text{крейди}} \cdot 3\%}{100\%} = \frac{51,98 \cdot 3\%}{100\%} = 1,56 \text{ г}$$

$$m(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3) = m_{\text{крейди}} - m_{\text{домішок}} = 51,98 - 1,56 = 50,42 \text{ г}$$

3. Знайдемо загальну кількість речовини CO_2 , що виділився за обома реакціями:

$$\nu_{\text{газ}}(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{11,31 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,505 \text{ моль.}$$

4. Позначимо $m(\text{CaCO}_3) = x$ (г), тоді $m(\text{MgCO}_3) = 50,42 - x$ (г)

$$\nu(\text{CaCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{x}{100} (\text{моль}); \quad M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{MgCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{50,42 - x}{84} (\text{моль}); \quad M(\text{MgCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$$

$$5. \text{ З (1): } \nu_1(\text{CO}_2) = \nu(\text{CaCO}_3) = \frac{x}{100} (\text{моль}); \text{ з (2): } \nu_2(\text{CO}_2) = \nu(\text{MgCO}_3) = \frac{50,42 - x}{84} (\text{моль})$$

Складаємо рівняння балансу

$$\nu_1(\text{CO}_2) + \nu_2(\text{CO}_2) = \nu_{\text{газ}}(\text{CO}_2)$$

$$\frac{x}{100} + \frac{50,42 - x}{84} = 0,505$$

$$84x + 100(50,42 - x) = 0,505 \cdot 84 \cdot 100$$

$$84x + 5042 - 100x = 4242$$

$$16x = 800$$

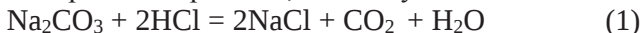
$$x = 50; \text{ тобто, } m(\text{CaCO}_3) = 50 \text{ г}$$

Відповідь. Маса CaCO_3 50 г.

Задача 4. 200 г суміші Na_2CO_3 та NaOH обробили надлишком хлоридної кислоти. Газ, що виділився, повністю поглинули надлишком розчину кальцій гідроксиду. Оксид, який випав, прожарили до постійної маси при 1000°C . Маса осаду склала 28 г. Визначити масу NaOH у суміші.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються:



2. Виходячи з рівняння (4), $m(\text{CaO}) = 28$ г.

$$\nu(\text{CaO}) = \frac{m}{M} = \frac{28\text{г}}{56\text{г/моль}} = 0,5\text{моль}; \quad M(\text{CaO}) = 56 \text{ г/моль}$$

3. З рівнянь (1) – (4) :

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{CaCO}_3) = \nu(\text{CaO}) = 0,5\text{моль};$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \nu \cdot M = 0,5\text{моль} \cdot 106\text{г/моль} = 53\text{г}; \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$$

4. $m(\text{NaOH}) = m_{\text{сум}} - m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 200 - 53 = 147$ г

Відповідь. Маса NaOH 147 г.

Задача 5. При обробці 19 г суміші натрій карбонату і гідрогенкарбонату хлоридною кислотою виділилось 5,06 л газу при температурі 27°C і тиску 98658,28 Па. Скільки грамів натрій карбонату і гідрогенкарбонату було у вихідній суміші?

Рішення

1. При обробці суміші хлоридною кислотою відбуваються реакції:



2. Розрахуємо за н.у. загальну кількість речовини карбон(IV) оксиду, що виділився, використавши рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$PV = \nu RT \Rightarrow \nu = \frac{PV}{RT}$$

$T = 273 + 27 = 300 \text{ К}; \quad R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \quad V(\text{CO}_2) = 5,06 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$

$$\nu_{\text{газ}}(\text{CO}_2) = \frac{98658,28 \text{ Па} \cdot 5,06 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 300 \text{ К}} = 0,2\text{моль}$$

3. За реакціями (1) і (2) виділяється CO_2 , отже, будемо вирішувати задачу за методом балансу. Позначимо $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = x$ (г), тоді $m(\text{NaHCO}_3) = 19 - x$ (г)

$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{x}{106} (\text{моль}); \quad M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{NaHCO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{19-x}{84} (\text{моль}); \quad M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ г/моль}$$

$$4. \text{ З рівняння (1) } \nu_1(\text{CO}_2) = \nu(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{x}{106} (\text{моль});$$

$$3 (2): \nu_2(\text{CO}_2) = \nu(\text{NaHCO}_3) = \frac{19-x}{84} (\text{моль}).$$

$$5. \text{ Складаємо рівняння балансу } \nu_1(\text{CO}_2) + \nu_2(\text{CO}_2) = \nu_{\text{виз}}(\text{CO}_2)$$

$$\frac{x}{106} + \frac{19-x}{84} = 0,2$$

$$84x + 106(19-x) = 0,2 \cdot 106 \cdot 84$$

$$84x + 2014 - 106x = 1780,8$$

$$22x = 233,2$$

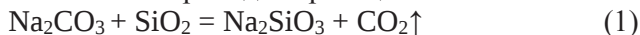
$$x = 10,6. \quad \text{Отже, } m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,6 \text{ г, тоді } m(\text{NaHCO}_3) = 19 - 10,6 = 8,4 \text{ г.}$$

Відповідь. Маса Na_2CO_3 10,6 г, маса NaHCO_3 8,4 г.

Задача 6. При сплавленні 142 г суміші силіцій(IV) оксиду та натрій карбонату маса суміші стала 115,6 г. При дії на одержану суміш сульфатною кислотою виділився газ. Визначити склад (в грамах) вихідної та одержаної при сплавленні суміші.

Рішення

1. При сплавленні проходить реакція :



За умовою задачі при дії на одержану суміш H_2SO_4 виділяється газ, тобто в суміші маємо надлишок Na_2CO_3 :



Таким чином, вихідна суміш складається з Na_2CO_3 та SiO_2 , а одержана при сплавленні – з Na_2CO_3 та Na_2SiO_3 .

2. Маса суміші після сплавлення зменшилась на $142 - 115,6 = 26,4 \text{ г}$.

Згідно з рівнянням (1), цей убуток маси – маса CO_2 , що виділився.

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{26,4\text{г}}{44\text{г/моль}} = 0,6\text{моль}; \quad M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль}$$

$$3. \text{ З рівняння (1) : } \nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \nu(\text{SiO}_2)_{\text{нпрореаг}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \nu \cdot M = 0,6 \text{ моль} \cdot 122 \text{ г/моль} = 73,2 \text{ г}; \quad M(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 122 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{SiO}_2) = \nu \cdot M = 0,6 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 36 \text{ г}; \quad M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ г/моль}$$

4. Знаходимо склад вихідної суміші ($m(\text{SiO}_2)$ вже відома):

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{вих}} = m_{\text{сум}} - m(\text{SiO}_2) = 142 - 36 = 106 \text{ г}$$

5. Маса Na_2CO_3 , що входить до складу одержаної суміші, становить :

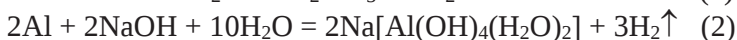
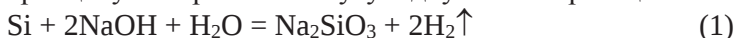
$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{одерж}} = m_{\text{сум}} - m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 115,6 - 73,2 = 42,4 \text{ г}$$

Відповідь. Склад вихідної суміші – 106 г Na_2CO_3 та 36 г SiO_2 ; склад одержаної суміші – 73,2 г Na_2SiO_3 та 42,4 г Na_2CO_3 .

Задача 7. Наважку суміші силіцію, алюмінію та кальцій карбонату обробили розчином лугу, при цьому виділилось 17,92 л газу. При обробці такої ж наважки вихідної суміші розчином хлоридної кислоти виділилось 17,92 л газу, пропускання якого через розчин кальцій гідроксиду призводить до утворення 16,2 г гідрокарбонату кальцію. Визначити склад (в грамах) вихідної суміші.

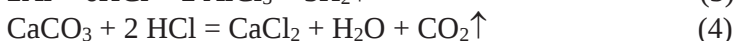
Рішення

1. При обробці суміші розчином лугу відбуваються реакції:

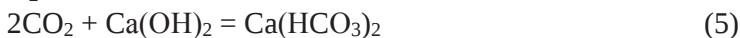


CaCO_3 з NaOH не реагує

2. При додаванні до суміші хлоридної кислоти в реакцію вступає тільки алюміній і кальцій карбонат



З газів, що виділилися в (3) та (4), з розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$ буде реагувати тільки CO_2 :



$$3. \nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{m}{M} = \frac{16,2\text{г}}{162\text{г/моль}} = 0,1\text{моль}; \quad M(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 162 \text{ г/моль}$$

$$3 (5) \text{ обчислюємо } \frac{\nu(\text{CO}_2)}{\nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow \nu(\text{CO}_2) = 2\nu(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$$

моль

$$V(\text{CO}_2) = \nu \cdot V_m = 0,2 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 4,48 \text{ л}$$

4. Розрахуємо об'єм H_2 , який виділився за реакцією (3):

$$V(\text{H}_2) = V_{\text{заг}} - V(\text{CO}_2) = 17,92 - 4,48 = 13,44 \text{ л}$$

$$\nu(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{13,44\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 0,6\text{моль}$$

5. За реакціями (3) та (4) визначимо кількість CaCO_3 та Al у суміші:

$$\nu(\text{CaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 0,2\text{моль};$$

$$m(\text{CaCO}_3) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 20 \text{ г}; \quad M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$$

$$\frac{\nu(\text{H}_2)}{\nu(\text{Al})} = \frac{3}{2} \Rightarrow \nu(\text{Al}) = \frac{2 \cdot \nu(\text{H}_2)}{3} = \frac{2 \cdot 0,6}{3} = 0,4\text{моль};$$

$$m(\text{Al}) = \nu \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 27 \text{ г/моль} = 10,8 \text{ г}; \quad M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$$

$$6. \text{ За реакцією (2) : } \frac{\nu(\text{Al})}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu(\text{H}_2) = \frac{3 \cdot \nu(\text{Al})}{2} = \frac{3 \cdot 0,4}{2} = 0,6\text{моль};$$

$$V(H_2) = v \cdot V_m = 0,6 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 13,44 \text{ л}$$

7. Знаходимо об'єм водню, що виділився за реакцією (1):

$$V_1(H_2) = V_{\text{заг}} - V_2(H_2) = 17,92 - 13,44 = 4,48 \text{ л};$$

$$v(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m} = \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,2 \text{ моль}$$

$$\frac{v(\text{Si})}{v(H_2)} = \frac{1}{2} \Rightarrow v(\text{Si}) = \frac{v(H_2)}{2} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ моль};$$

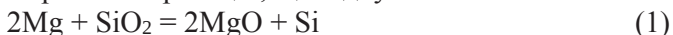
$$m(\text{Si}) = v \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 2,8 \text{ г}; \quad M(\text{Si}) = 28 \text{ г/моль}$$

Відповідь. Склад суміші: 2,8 г Si; 10,8 г Al; 20 г CaCO₃.

Задача 8. Який об'єм 32%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,35 \text{ г/мл}$) потрібно для розчинення силіцію, що утворився при прожарюванні 12 г магнію та 12 г силіцій(IV) оксиду?

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються



2. З рівняння (1) визначимо кількість силіцію, що утворився.

$$v(\text{Mg}) = \frac{m}{M} = \frac{12 \text{ г}}{24 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}; \quad M(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль}$$

$$v(\text{SiO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{12 \text{ г}}{60 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль}; \quad M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ г/моль}$$

$$\frac{v(\text{Mg})}{v(\text{SiO}_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow v(\text{Mg}) = 2v(\text{SiO}_2) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль, тобто магній взято в}$$

надлишку. Тоді: $v(\text{Si}) = v(\text{SiO}_2) = 0,2 \text{ моль}$

$$3. \text{ З рівняння (2): } \frac{v(\text{Si})}{v(\text{NaOH})} = \frac{1}{2} \Rightarrow v(\text{NaOH}) = 2v(\text{Si}) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = v \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 16 \text{ г}; \quad M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

4. Знаходимо масу та об'єм розчину натрій гідроксиду.

$$m_{p-n} = \frac{m(\text{NaOH})}{\omega(\text{NaOH})} \cdot 100\% = \frac{16 \text{ г}}{32\%} \cdot 100\% = 50 \text{ г}; \quad V_{p-n} = \frac{m}{\rho} = \frac{50 \text{ г}}{1,35 \text{ г/мл}} = 37,04 \text{ мл}$$

Відповідь. Об'єм розчину натрій гідроксиду 37,04 мл.

Задача 9. Як, використовуючи тільки воду і натрій гідроксид, отримати чистий натрій силікат з суміші, що містить 12 г силіцій(IV) оксиду та 10 г фосфор(V) оксиду? Розрахувати масу отриманого натрій силікату.

Рішення

1. Якщо до суміші додати воду, фосфор(V) оксид прореагує з утворенням ортофосфатної кислоти, яка перейде до розчину :



Силіцій(IV) оксид у воді не розчиняється. Якщо одержану суміш відфільтрувати і промити водою, у твердому залишку буде 12 г SiO_2 .

2. При додаванні до твердого залишку надлишку розчину гідроксиду натрію отримуємо чистий натрій силікат:



$$\nu(\text{SiO}_2) = \frac{m}{M} = \frac{12\text{г}}{60\text{г/моль}} = 0,2\text{моль}; \quad M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ г/моль}$$

З рівняння (2): $\nu(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \nu(\text{SiO}_2) = 0,2\text{моль}$

$$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 122 \text{ г/моль} = 24,4 \text{ г}; \quad M(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 122 \text{ г/моль}$$

Відповідь. Маса Na_2SiO_3 дорівнює 24,4 г.

Задача 10. Суміш силіцію та вуглецю масою 20 г обробили надлишком концентрованого розчину лугу. При цьому виділилось 13,44 л водню (н. у.). Визначити масову частку силіцію у вихідній суміші.

Рішення

1. З концентрованим розчином лугу з двох речовин суміші буде реагувати тільки силіцій:



$$\nu(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m} = \frac{13,44\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 0,6\text{моль}$$

$$2. \text{ З рівняння реакції: } \frac{\nu(\text{Si})}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{Si}) = \frac{\nu(\text{H}_2)}{2} = \frac{0,6}{2} = 0,3\text{моль};$$

$$m(\text{Si}) = \nu \cdot M = 0,3 \text{ моль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 8,4 \text{ г}; \quad M(\text{Si}) = 28 \text{ г/моль}$$

3. Визначимо масову частку силіцію у суміші:

$$\omega(\text{Si}) = \frac{m(\text{Si})}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{8,4\text{г}}{20\%} \cdot 100\% = 42\%$$

Відповідь. Масова частка силіцію 42%.



Завдання для самостійної роботи

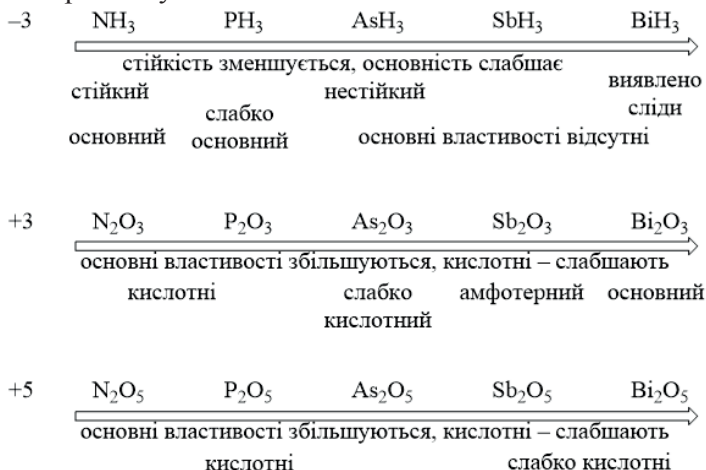
1. Які ступені окиснення проявляють елементи IVA групи?
2. Як, виходячи із будови атому, пояснити, що при переході від Карбону до Плюмбуму неметалічні властивості послаблюються і збільшуються металічні?
3. Написати приклади сполук елементів IVA групи, в яких вони проявляють ступінь окиснення +4 і -4. Яка їх валентність в цих сполуках? Відповідь обґрунтувати.
4. Як одержати Na_2CO_3 різними способами? Відповідь пояснити.

5. Скласти рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення: $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$
6. Чому неметалічні властивості Силіцію виражені слабше, ніж у Карбону?
7. З якими простими та складними речовинами реагує силіцій? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
8. Пояснити подібність і відмінність у властивостях CO_2 і SiO_2 , H_2CO_3 і H_2SiO_3 .
9. Запропонувати декілька способів перетворення силіцій(IV) оксиду на водорозчинні сполуки.
10. Назвати речовину X і написати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3$
11. Чим пояснюється токсична дія чадного газу?
12. Який механізм отруйної дії ціанідів?
13. Чому карбонати та гідрогенкарбонати застосовують у медичній практиці в якості антацидних засобів при підвищеній кислотності шлункового соку?
14. Карбон(IV) оксид, який одержали при розкладі 125 г вапняку, пропустили у розчин, що містить 5 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Яка сіль і в якій кількості утворилась, якщо масова частка CaCO_3 у вапняку дорівнює 80%. (10,94 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$).
15. Суміш CO та CO_2 масою 10 г займає об'єм 6,72 л. Визначити відсотковий склад газів за об'ємом. (66,66% CO та 33,34% CO_2 .)
16. Зразок натрій карбонату масою 10 г розчинили у воді, до одержаного розчину додали 20 г 49%-го розчину сульфатної кислоти. Розчин нагріли до повного видалення CO_2 , потім надлишок кислоти нейтралізували 56 г 5%-го розчину KOH. Визначити відсотковий вміст Na_2CO_3 у зразку. (79,5%).
17. Суміш магній і кальцій карбонатів масою 14,2 г обробили надлишком сульфатної кислоти. Маса CO_2 , що виділилася, дорівнює 6,6 г. Визначити масову частку кальцій карбонату у суміші. (11,27%).
18. До 50 г розчину кальцій хлориду додали надлишок розчину натрій карбонату. Осад, що утворився, відфільтрували, висушили та прожарили. Маса отриманого залишку дорівнює 1,4 г. Визначити масову частку CaCl_2 у вихідному розчині. (5,55%).
19. При сплавленні піску масою 2 кг з надлишком калій гідроксиду одержали калій силікат масою 3,82 кг. Визначити вихід продукту реакції, якщо масова частка SiO_2 в піску 90%. (82,68%).

20. Як відновник, при добуванні силіцію часто застосовують кокс:
 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$. Яку масу силіцій (IV) оксиду можна відновити за допомогою коксу масою 40 г, якщо масова частка карбону в коксі становить 90%. (90 г).
21. Скільки грамів силіцію, що містить 10% домішків, вступило у реакцію з натрій гідроксидом, якщо виділилось 3,36 л водню. (2,33 г).
22. При сплавленні натрій гідроксиду та силіцій(IV) оксиду виділилось 4,5 л водяної пари (при 1000°C та 101 кПа). Яка кількість натрій силікату при цьому утворилась? (0,147 моль).
23. Визначити об'єм водню (н. у.) що виділився при обробці розчином натрій гідроксиду суміші, отриманої при сплавленні 6 г магнію з 45 г силіцій (IV) оксиду. (5,6 л).

3.4. ЕЛЕМЕНТИ VA-ГРУПИ

До елементів VA-групи відносяться *Нітроген, Фосфор, Арсен, Стибій, Бісмут*. В основному стані атоми цих елементів мають електронну конфігурацію ns^2np^3 з трьома неспареними р-електронами. У ряду $N - P - As - Sb - Bi$ розмір атомів збільшується, а енергія іонізації зменшується, що призводить до посилення металевих властивостей. З ростом радіуса збільшуються і координаційні числа атомів. Для Нітрогену характерні координаційні числа 1-4, для Фосфору, зазвичай, реалізується тетраедричне оточення ($KЧ=4$), проте в сполуках з Галогенами він може мати більш високі $KЧ$ – аж до 6. Арсен і Стибій проявляють $KЧ = 4, 6$; Бісмут – 7, 8, 9. Через малий радіус і високу електронегативність Нітроген за властивостями відрізняється від інших елементів п'ятої групи. Відсутність енергетично доступного вакантного d-підрівня призводить до того, що атом N може утворювати не більше чотирьох ковалентних зв'язків, у тому числі один зв'язок за донорно-акцепторним механізмом. В ряду $P - As - Sb - Bi$ міцність одинарних зв'язків убуває із зростанням радіуса атома і зменшенням перекривання атомних р-орбіталей. Менша міцність зв'язку N–N порівняно зі зв'язком P–P обумовлена малим розміром атомів Нітрогену і сильним міжелектронним відштовхуванням, що виникає внаслідок цього. Міцність кратних зв'язків, навпаки, зменшується з ростом розміру атомних орбіталей і, як наслідок, з ослабленням їх перекривання по π -типу. Таким чином, найбільш міцними виявляються кратні зв'язки азоту. Елементи VA-групи проявляють різні ступені окиснення.



Для Нітрогену характерний весь спектр ступенів окиснення від -3 до +5. Для Фосфору негативні ступені окиснення виявляються набагато менш характерними, ніж для Нітрогену. У той же час стійкість сполук з вищим ступенем окиснення підвищується, що пов'язано зі зменшенням електронегативності атома Фосфору. Арсен і Стибій проявляють переважно ступень окиснення +3 і +5, а Бісмут, як правило, +3.

У формі простої речовини – азоту – *в природі* знаходиться тільки Нітроген (вміст N_2 у повітрі ~ 78 об.%). У вигляді амінокислот і нуклеїнових кислот Нітроген входить до складу тваринних і рослинних організмів. З природних мінералів промислове значення мають чилійська селітра $NaNO_3$ і калійна селітра KNO_3 . Вміст Нітрогену в земній корі становить $2,5 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

Фосфор міститься в земній корі у вигляді фосфатів, на його частку припадає 0,04% від загального числа атомів земної кори (0,1 мас.%). Найбільш розповсюдженими мінералами є апатити: гідроксоапатит $Ca_5(PO_4)_3OH$ і фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, а також фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$. Арсен ($1,5 \cdot 10^{-4}$ мас.%), Стибій ($2 \cdot 10^{-5}$ мас.%), Бісмут ($5 \cdot 10^{-6}$ мас.%) зустрічаються в природі в основному у вигляді сульфідів: аурипігменту As_2S_3 , реальгару As_4S_4 , сурьм'яного блиску (антимоніту) Sb_2S_3 , бісмутового блиску (бісмутиту) Bi_2S_3 , миш'якового колчедану $FeAsS$, тетрадимідиту Bi_2Te_2S , а також оксигенвмісних сполук, наприклад, скородиту $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$.

3.4.1. Нітроген

Для Нітрогену характерні *ступені окиснення* від -3 до +5, наприклад:

-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
NH_3	N_2H_4	CH_3NH_2	N_2	N_2O	NO	N_2O_3 , HNO_2 , KNO_2	NO_2	N_2O_5 , HNO_3 , KNO_3

*сильний
відновник*

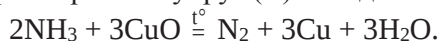
*сильні
окисники*

У вільному стані Нітроген утворює одну просту речовину – молекулярний азот N_2 . *Будова молекули*: в молекулі азоту утворюються три хімічні зв'язки (один σ - і два π -зв'язки).

Фізичні властивості. N_2 – безбарвний газ без запаху, що має дещо меншу густину, ніж повітря. Оскільки молекули $N \equiv N$: мають симет-

ричний розподіл електронної густини і не мають електричних дипольних моментів, між ними діють слабкі дисперсійні сили Ван-дер-Ваальса. Це є причиною дуже низьких температур кипіння (-196 °C) і плавлення (-210 °C) азоту, а також малої розчинності у воді та інших речовинах.

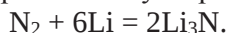
Добування. Чистий азот можна отримати пропусканням аміаку над розжареним купрум(II) оксидом:



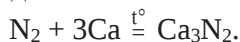
Зазвичай же в лабораторії використовують газоподібний азот із сталевих балонів, де він стиснутий до тиску ≈ 15 МПа (≈ 150 атм).

У промисловості отримання азоту здійснюється ректифікацією рідкого повітря. Рідкий азот широко використовують як низькотемпературний холодоагент.

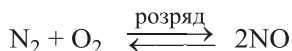
Хімічні властивості. Дуже велика енергія зв'язку, труднощі збудження, відсутність електричного дипольного моменту, дуже слабка донорна здатність молекули служать причинами хімічної інертності азоту. Азот не взаємодіє безпосередньо з сіркою і галогенами. При звичайних температурах відбувається тільки повільна реакція з літієм, на поверхні якого утворюється шар нітриду:



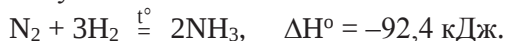
Підвищення температури до 400-500 °C помірно активує азот, і він починає реагувати з лужноземельними металами, утворюючи іонні нітриди:



В електричному розряді азот реагує з киснем:



Підвищення температури активує азот лише щодо невеликого числа реакцій, найважливішою з них є реакція взаємодії з воднем – синтез аміаку:



Для здійснення цієї реакції потрібні високі температури (від 450 до 500 °C), високі тиски (≈ 30 МПа) і каталізатори. Це обумовлює складність технології і високу собівартість виробництва аміаку і азотних добрив, тому що всі синтетичні сполуки Нітрогену виробляються в хімічній промисловості з NH_3 .

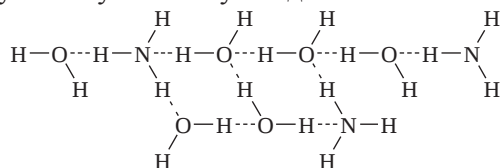
Бінарні сполуки Нітрогену. Відомі бінарні сполуки Нітрогену з усіма s- і p-елементами другого і третього періодів, за винятком Натрію. Прямим синтезом можна отримати тільки нітриди s-елементів:

літію та лужноземельних металів. Ковалентні нітриди BN, AlN, Si₃N₄, P₃N₅, S₄N₄ та їх аналоги – тверді речовини зі складними тривимірними структурами і високими температурами плавлення. Газоподібні і рідкі ковалентні сполуки – NH₃, C₂N₂, N₂O, NO, NCl₃ та інші оксиди і галогеніди – нестійкі і при нагріванні розкладаються на прості речовини.

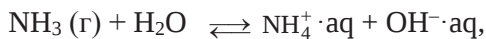
Особливо велике значення мають бінарні сполуки Нітрогену з Гідрогеном і Оксигеном, які зазнають взаємні перетворення в природному кругообігу Нітрогену.

Аміак. При 0 °С один об'єм води розчиняє 1200 об'ємів NH₃, що еквівалентно розчиненню 1 л NH₃ в 1 мл H₂O. Висока розчинність аміаку пояснюється утворенням міцних водневих зв'язків і гідратів NH₃·nH₂O різного складу, в результаті чого процес розчинення є екзотермічним.

Раніше формулу аміаку, розчиненого у воді, було прийнято записувати у вигляді гідроксиду амонію NH₄OH. Такої сполуки не існує ні у твердій фазі, ні у водному розчині, проте схожий з ним за складом гідрат NH₃·H₂O при низьких температурах відомий. Водні розчини аміаку, як розбавлені, так і концентровані, являють собою специфічні системи. У цих розчинах молекул NH₄OH або молекул NH₃·H₂O немає як таких, а існують пов'язані водневими зв'язками в нерегулярну тримірну структуру молекули аміаку і води:



Поява у водному розчині аміаку катіонів NH₄⁺ і гідроксид-іонів OH⁻ пояснюється тим, що молекула NH₃ міцніше зв'язує катіон H⁺, ніж молекули H₂O. Водний розчин аміаку проявляє властивості слабкої основи:

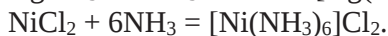


$$K_{\text{сiòп}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{aq}]} = 1,8 \cdot 10^{-3}.$$

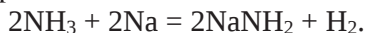
Таким чином, 1 М розчин NH₃ містить лише 4,25 · 10⁻³ моль/л іонів NH₄⁺ і OH⁻. Наявність вільної sp³-гібридної електронної пари в аміаку обумовлює його високі донорні властивості – здатність реагувати з кислотами:



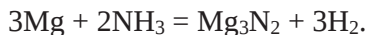
а також утворювати комплексні сполуки – аміакати:



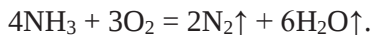
Лужні метали в присутності платини легко відновлюють аміак з утворенням амідів:



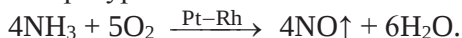
Інші метали при взаємодії з газоподібним аміаком перетворюються на нітриди:



Оскільки атом Нітрогену в аміаку знаходиться в нижчому ступені окиснення, то аміак проявляє відновні властивості. На повітрі аміак не горить, проте в атмосфері кисню згоряє з утворенням азоту та водяної пари:



На платиновому або платино-родієвому каталізаторі NH_3 окиснюється до нітроген(II) оксиду, реакція проходить навіть при кімнатній температурі:



В якості побічного продукту утворюється нітрат амонію:



При підвищенні температурі аміак здатний відновлювати деякі оксиди до металів:



Реакція з калій надпероксидом протікає при кімнатній температурі:

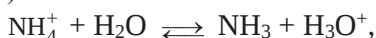


а з калій перманганатом – тільки при нагріванні:



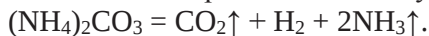
Солі амонію відомі практично для всіх кислот. Амоній сульфід, який широко використовується в аналізі, існує лише в розчинах, що готують, насичуючи концентрований розчин аміаку сірководнем.

Іон амонію у водних розчинах гідролізується ($K_{\text{гдр}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$ при 25°C):

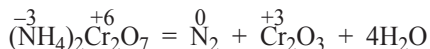
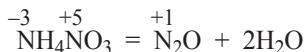


тому розчини солей сильних кислот мають кислу реакцію (рН 1 М розчину NH_4Cl дорівнює 4,7). Усі солі амонію, подібно солям калію і рубідію, що мають близькі іонні радіуси, добре розчинні у воді. Однак на відміну від солей лужних металів всі амонійні солі термічно нестійкі,

а при дії лугів виділяють аміак. Солі кислот-неокисників при нагріванні дисоціюють на аміак і кислоту, або, якщо кислота також нестійка, – на її ангідрид, аміак і воду. Так, амоній карбонат при зберіганні в нещільно закритій банці поступово випаровується:

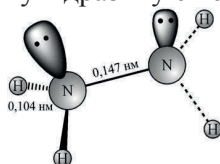


Солі кислот-окисників зазнають внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення:



До числа похідних аміаку відносяться: гідразин N_2H_4 , гідроксиламін NH_2OH і сечовина (карбамід) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

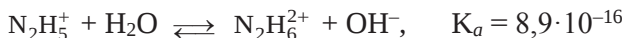
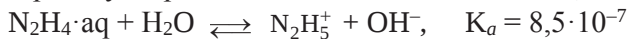
Гідразин N_2H_4 можна вважати продуктом заміщення одного атома Гідрогену молекули аміаку $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ на аміногрупу $-\text{NH}_2$. У кожного з двох атомів Нітрогену гідразину є неподілена електрона пара:



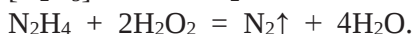
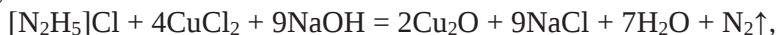
Гідразин – безбарвна, масляниста, гігроскопічна рідина, що змішується з водою, подібна за температурами замерзання ($+1,5\text{ }^\circ\text{C}$) і кипіння ($+114\text{ }^\circ\text{C}$) з водою. Причина подібності полягає в тому, що N_2H_4 здатний утворювати чотири водневі зв'язки на одну молекулу. З водою гідразин утворює моногідрат $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Гідразин отримують м'яким окисненням аміаку гіпохлоритом:



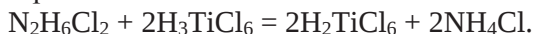
Подібно до аміаку гідразин проявляє основні властивості. Однак через взаємне відштовхування вільних електронних пар сусідніх атомів Нітрогену гідразин є більш слабкою основою, ніж аміак:



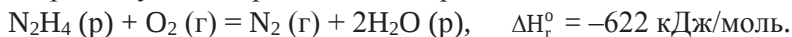
Як основа гідразин утворює два ряди солей (гідразонів), наприклад, $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ (дихлорид) та $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (хлорид). Гідразин і гідразони є сильними відновниками. Зазвичай вони окиснюються до молекулярного азоту:



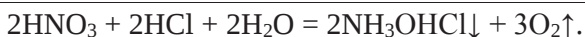
У присутності сильних відновників, таких як Ti(III), Sn(II), гідразин може проявляти і окисні властивості:



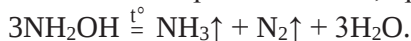
Велика кількість теплоти виділяється при горінні N_2H_4 в кисні дозволяє використовувати гідразин в якості ракетного палива:



Гідроксиламін. Ця сполука може бути розглянута як продукт заміщення протона в аміаку на OH-групу. Гідроксиламін отримують електролітичним відновленням азотної кислоти на свинцевому катоді. У електролізер додають HCl для осадження продукту у вигляді малорозчинної солі:



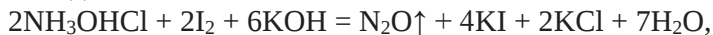
Гідроксиламін – біла кристалічна речовина (т. пл. 33 °C), вкрай нестабільна і легко розкладається, при нагріванні – з вибухом:



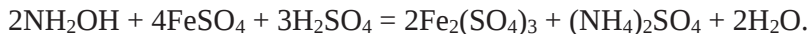
Гідроксиламін є слабкою основою, утворює солі гідроксиламонію:



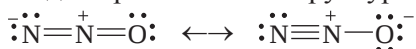
Гідроксиламін проявляє окисно-відновну двоїстість з явним переважанням відновних властивостей:



Окисні властивості проявляються в присутності сильних відновників, наприклад:

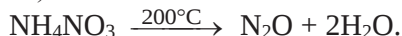


Нітроген(I) оксид N_2O при кімнатній температурі – безбарвний газ (т. пл. –91 °C; т. кип. –89 °C) без запаху, солодкуватий на смак, нетоксичний, малорозчинний у воді (при 0 °C 1 об'єм газу розчиняється в 1 об'ємі води). При вдиханні в невеликих кількостях N_2O викликає судомний сміх, тому його називають «звеселяючим газом». Молекула N_2O лінійна, малополярна. Методом валентних зв'язків її будова описується за допомогою двох резонансних структур:

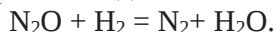


Зв'язок між атомами азоту (0,113 нм) лише трохи довший, ніж потрібний зв'язок у молекулі N_2 (0,110 нм).

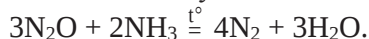
Нітроген(I) оксид отримують термічним розкладанням амоній нітрату при температурі трохи вище температури його плавлення (170 °C):



N_2O є окисником. У ньому, як у кисні, спалахує тліюча лучинка і яскраво горить запалена сірка. У водних розчинах окисні властивості N_2O практично непомітні, що пов'язано з кінетичними причинами. У газовій фазі він відновлюється воднем до азоту:



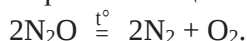
При підпалюванні суміші N_2O з NH_3 відбувається вибух:



У той же час при контакті з сильними окисниками N_2O проявляє себе як відновник. Він повільно знебарвлює підкислений розчин KMnO_4 :



При нагріванні вище 600 °C N_2O оксид розкладається з вибухом:



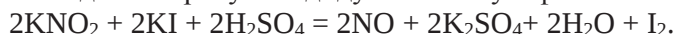
Про це необхідно постійно пам'ятати, проводячи розкладання нітрату амонію, і ніколи не допускати перегріву реакційної суміші.

Нітроген(II) оксид NO при кімнатній температурі – безбарвний газ (т. пл. $-164,4$ °C; т. кип. $-152,2$ °C), розчинний у воді (5 мл NO в 100 мл води), але з нею не реагує. Він токсичний, зв'язує гемоглобін крові.

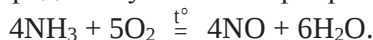
У лабораторних умовах нітроген(II) оксид отримують дією на мідь розбавленою (5-8 М) нітратною кислотою:



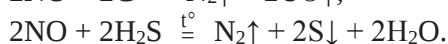
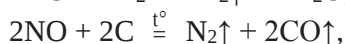
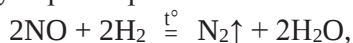
або взаємодією нітриту і йодиду калію в сульфатнокислому розчині:



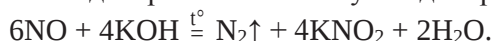
В промисловості NO отримують каталітичним окисненням NH_3 на платино-родієвому каталізаторі при 700 °C:



Нітроген(II) оксид має окисні і відновні властивості. Як окисник реагує при нагріванні з багатьма речовинами, в тому числі простими:



При взаємодії з розплавленим лугом диспропорціонує:



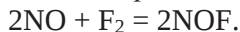
Для NO характерна також роль відновника. Він знебарвлює підкислений розчин калій перманганату:



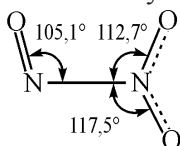
Легко окиснюється киснем:



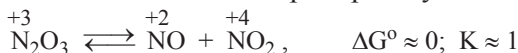
Реагує NO і з іншими окисниками, наприклад, утворює з галогенами газоподібні нітрозилгалогеніди:



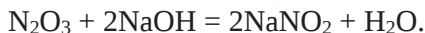
Нітроген(III) оксид N_2O_3 існує у вигляді світло-синіх кристалів при температурі нижче -102°C . Молекула N_2O_3 має плоску будову:



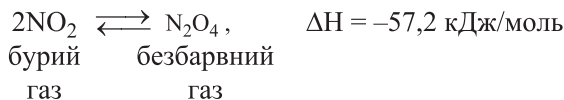
Рідкий N_2O_3 при низьких температурах має інтенсивне синє забарвлення. З підвищенням температури він набуває зеленого кольору внаслідок часткового розкладання і змішання з NO_2 . У газоподібному стані N_2O_3 нестійкий і диспропорціонує:



Зворотна реакція, проведена при знижених температурах, служить для отримання N_2O_3 . З водою N_2O_3 реагує з утворенням нітратної кислоти, з лугами – з утворенням нітритів:

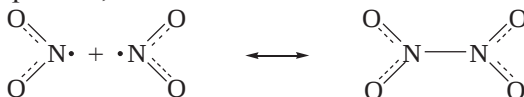


Нітроген(IV) оксиди NO_2 і N_2O_4 . Нітроген(IV) оксид у широкому інтервалі температур існує у вигляді рівноважної суміші мономеру та димеру. Рівновага:



сильно залежить від температури.

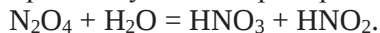
Молекула NO_2 – нелінійна, її неспарений електрон знаходиться на зв'язуючій орбіталі, що й визначає схильність до димеризації:



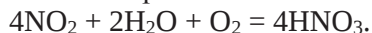
При 22°C N_2O_4 конденсується у рідину, при -11°C замерзає.

Отримують NO_2 взаємодією міді з гарячою концентрованою нітратною кислотою: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, або термічним розкладом ($350\text{--}500^\circ\text{C}$) ретельно висушених нітратів важких металів: $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{470^\circ\text{C}} 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.

Нітроген(IV) оксид (як мономер, так і димер) добре розчинний у воді, при цьому він диспропорціонує на нітратну та нітритну кислоти:



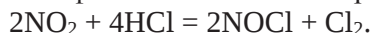
Однак, якщо через воду пропустити суміш NO_2 і повітря, то утворюється тільки нітратна кислота:



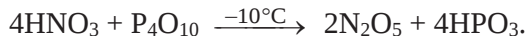
Діоксид NO_2 – сильний окисник, в атмосфері якого горять вуглець, сірка, багато металів:



У газовій фазі NO_2 окиснює хлороводень до хлору:



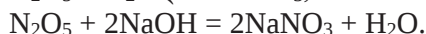
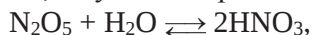
Нітроген(V) оксид N_2O_5 утворюється у вигляді летючих (т. subl. $32,3^\circ\text{C}$) безбарвних гігроскопічних кристалів при пропусканні парів нітратної кислоти через колонку з фосфор(V) оксидом:



Твердий N_2O_5 побудований з іонів NO_2^+ і NO_3^- , а в газовій фазі і в розчинах складається з молекул $\text{O}_2\text{N} \text{--} \text{O} \text{--} \text{NO}_2$. Ця речовина дуже нестійка і протягом декількох годин розпадається, при нагріванні – з вибухом:

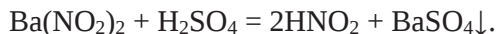


При розчиненні нітроген(V) оксиду у воді утворюється нітратна кислота, в лугах – нітрати:

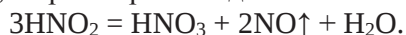


Нітроген(V) оксид – дуже сильний окисник, що перевершує нітратну кислоту, він окиснює вугілля, сірку, фосфор до CO_2 , SO_3 , P_4O_{10} , відповідно.

Нітритна кислота HNO_2 в чистому вигляді не виділена і існує лише в розчинах, які отримують на холоді підкисленням розчинів її солей:

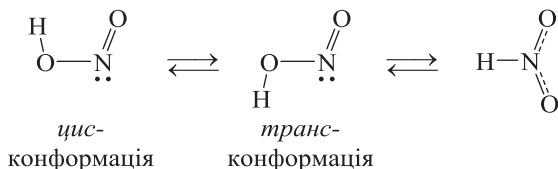


Ці розчини мають блакитне забарвлення, вони відносно стійкі при 0°C , а при нагріванні до кімнатної температури розкладаються:

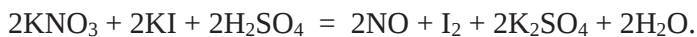


Нітритна кислота легко диспропорціонує.

Існують цис- і транс-конформації нітритної кислоти і таутомерна трикутна форма $\text{H}-\text{NO}_2$:



Нітритна кислота і її солі – *нітрити* – проявляють і окисні, і відновні властивості, оскільки містять Нітроген у проміжному ступені окиснення +3. Як окисники вони реагують з відновниками середньої сили:



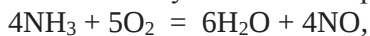
Навпаки, в реакціях з сильними окисниками нітрити проявляють властивості відновників і окиснюються до нітратів:



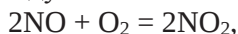
Відновлення NO_2^- до NO і окиснення NO_2^- до NO_3^- – складові частини циклу кругообігу азоту в природі.

Майже всі нітрити добре розчинні у воді. Нерідко вони утворюють кристалогідрати: $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Нітратна кислота HNO_3 – одна з найважливіших неорганічних кислот. Це летюча безбарвна рідина (т. пл -42°C ; т. кип. 83°C) з різким запахом, змішується з водою в будь-яких пропорціях. При переливанні її на повітрі утворюється туман, що складається з дрібних крапель нітратної кислоти, тому чисту (100% -ву) нітратну кислоту називають димлячою. У лабораторіях, зазвичай, використовують не димлячу, а дешевшу 68%-ву HNO_3 , ця концентрація відповідає складу азеотропу, що утворюється в системі $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Таку кислоту називають концентрованою. У промисловості її отримують каталітичним окисненням аміаку киснем повітря на платиновому каталізаторі:



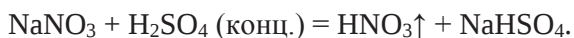
з послідовним окисненням NO :



і поглинанням NO_2 водою при надлишку повітря:



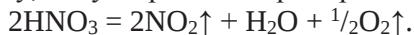
Для отримання димлячої кислоти в лабораторних умовах на твердий натрій або калій нітрат діють концентрованою сульфатною кислотою:



HNO_3 , яка утворюється за цією реакцією, відганяють з реакційної суміші при невеликому нагріванні.

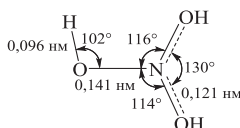
Безводну HNO_3 можна отримати дистиляцією її концентрованих розчинів у присутності водовіднімаючих засобів: оксиду фосфору P_4O_{10} або концентрованої сульфатної кислоти.

Концентрована нітратна кислота при зберіганні на світлі незабаром набуває бурого забарвлення за рахунок розчинення нітроген(IV) оксиду, що утворюється при її розкладанні:



Таку кислоту зберігають в темних склянках.

Молекули HNO_3 як у газовій, так у рідкій і твердій фазах мають плоску будову:



Відмінною особливістю HNO_3 є її висока окисна здатність, причому з точки зору термодинаміки HNO_3 може відновлюватися до сполук з різним ступенем окиснення.

Реакції з металами. HNO_3 не діє на шість металів (Au, Pt, Rh, Ir, Os, Ru). Продуктами взаємодії HNO_3 із різними металами є нітрат металу, вода та одна зі сполук, зображених на схемі:



Наприклад:

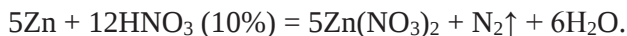
$$4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3(\text{конц}) = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O},$$

$$4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3(\text{розв}) = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O},$$

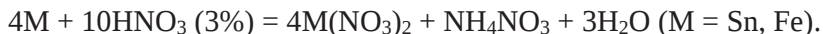
$$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$$

$$3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3(\text{розв}) = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

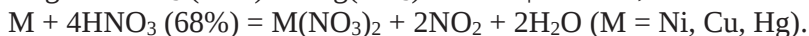
Слід зазначити, що розведена (3-20%) нітратна кислота в залежності від природи металу може відновлюватися з виділенням малорозчинних у воді газів: N_2 , N_2O , NO або іона амонію. Наприклад, при взаємодії мангану і магнію з 10-20%-ою нітратною кислотою утворюються газові суміші (N_2 , N_2O , NO). Інші метали, наприклад, цинк, реагують переважно з утворенням N_2O або N_2 :



У сильно розведених (менше 5%) нітратній кислоті відбувається повне відновлення нітрат-іона до іона амонію NH_4^+ . Реакція протікає повільно – протягом декількох днів. Іон амонію створює в розчині відновне середовище, тому утворюються солі металу в нижчому ступені окиснення:



Розчини HNO_3 середньої концентрації (20-60%) відновлюються металами в основному до NO :

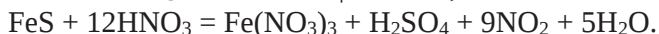


На швидкість реакції в дуже концентрованих розчинах істотно впливають активність поверхні і розчинність солі. Деякі метали (Fe , Cr , Al) при кімнатній температурі пасивуються через утворення міцної оксидної плівки, інші (Ca , Ba) практично не реагують через вкрай низьку розчинність їх нітратів у концентрованій нітратній кислоті.

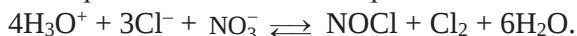
Реакції з неметалами. Неметали окиснюються до відповідних кислот, а нітратна кислота відновлюється залежно від концентрації до NO (розведена) або NO_2 (концентрована):



Нітратна кислота окиснює також складні речовини, наприклад, йодоводень, сірководень та їх солі:



Суміш концентрованих нітратної і хлоридної кислот в об'ємному співвідношенні 1:3 називається “царською горілкою”, вона розчиняє навіть золото і платину. Висока окисна активність «царської горілки» обумовлена присутністю в ній хлористого нітрозилу і хлору, що знаходяться в рівновазі з вихідними речовинами:



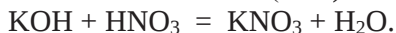
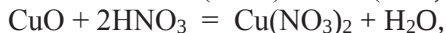
Завдяки високій концентрації хлорид-іонів у розчині метал зв'язується в хлоридний комплекс:



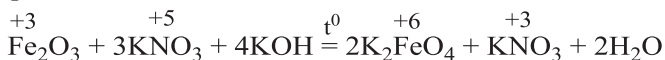
У випадку металів, що утворюють стійкі фторидні комплекси (Nb, Ta, Mo, W), замість «царської горілки» використовують суміш нітратної та фторидної кислот:



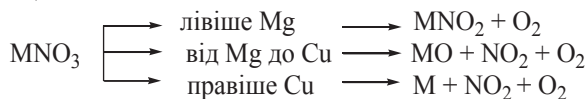
Солі нітратної кислоти – *нітрати* – добувають дією нітратної кислоти на метали, основні оксиди та гідроксиди:



Окисні властивості нітратів сильніше виявляються в розплавах, ніж у розчинах:

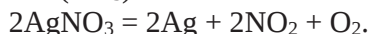


Нітрати термічно нестійкі і розкладаються з утворенням різних продуктів відповідно до положення металів в ряду стандартних електродних потенціалів:

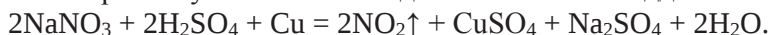


амоній нітрат: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Наприклад: $\text{KNO}_3 = \text{KNO}_2 + \text{O}_2,$



Якісною реакцією на нітрати є виділення бурого газу NO_2 при підкисленні розчину та його взаємодії з металічною міддю:



Нітрати лужних, лужноземельних і практично всіх перехідних металів в ступенях окиснення +2, +3, +4 добре розчинні у воді. Кристалогідрати з різним вмістом води утворюють нітрати майже всіх металів. Кількість (моль) кристалогідратної води на 1 моль солі зазвичай велика і коливається від 3 до 9. Виняток становлять нітрати, які використовують в якості добрив NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і деякі інші.

Нітратні добрива. У природних умовах в ґрунті нітрат-іони містяться в більшій кількості, ніж катіони амонію, оскільки нітрифікуючі мікроорганізми окиснюють амоній і аміак киснем повітря. Але рослини з більшою легкістю засвоюють аміачний Нітроген. Це для них енергетично вигідніше тому, що ферментне приєднання аміаку до органічних молекул може відбуватися безпосередньо, а нітрат-іон NO_3^-

необхідно попередньо відновлювати до NH_3 і при цьому витратити глюкозу в якості відновника.

Назви та деякі властивості нітратних добрив представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Назви та властивості нітратних добрив

Добриво	Джерела та реакції промислового добування	Вміст Нітрогену, %
Аміак рідкий NH_3	Хімічна фіксація азоту $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	82,4
Аміачна вода $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Побічний продукт при коксуванні кам'яного вугілля	20-22
Амоній хлорид NH_4Cl	Побічний продукт виробництва сірки $\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$	25
Амоній сульфат $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Продукт нейтралізації аміачної води сульфатною кислотою	21
Сечовина (карбамід) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \xrightarrow{\text{p, t}^\circ} (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	46,5
Амоній нітрат (амонійна селітра) NH_4NO_3	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	35
Натрій нітрат (натрієва селітра) NaNO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 +$ $+ \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16
Кальцій нітрат (кальцієва селітра) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 +$ $+ \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	15-15,5

Застосування сполук Нітрогену. Аміак використовується як сировина при виробництві нітратних добрив, нітратної кислоти, вибухових речовин, соди, сечовини. Рідкий аміак використовують як охолоджуючий агент в холодильних установках та як розчинник. У вигляді аміачної води аміак застосовується в побуті: для виведення плям, чищення килимів та ювелірних виробів. Амоній хлорид використовують для паяння, у гальванічних елементах тощо. У мікроконцентраціях гідразин інгібує корозію заліза, тому його додають у системи водоохолодження. Похідні гідразину використовують в якості ініціаторів полімеризації, при виробництві гербіцидів і лікарських препаратів. На основі гідразину синтезують деякі інсектициди. Гідроксиламін у великій кількості витрачається при виробництві синтетичних волокон (капрону), пестицидів, лікарських препаратів. Рідкий нітроген(IV) оксид широко застосовується як неводний розчинник у синтетичній хімії, а

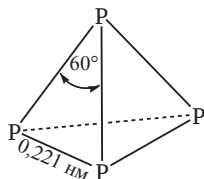
також як окисник у двигунах космічних кораблів. Нітратна кислота є найважливішою сировиною у виробництві нітратних мінеральних добрив, а калій і натрій нітрати застосовується у виробництві вибухових речовин.

3.4.2. Фосфор

Ступені окиснення:

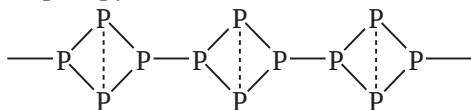
-3	0	+3	+5
PH_3 - фосфін	P фосфор	$\text{PCl}_3, \text{P}_2\text{O}_3,$ H_3PO_3 – фосфітна кислота	$\text{PCl}_5, \text{P}_2\text{O}_5,$ H_3PO_4 – ортофосфатна кислота HPO_3 – метафосфатна кислота

Будова молекул та фізичні властивості простих речовин. Фосфор має три алотропні модифікації. Білий фосфор – біла або жовта, м'яка воскоподібна речовина, що представляє собою молекулярний кристал, побудований з тетраедрів P_4 :



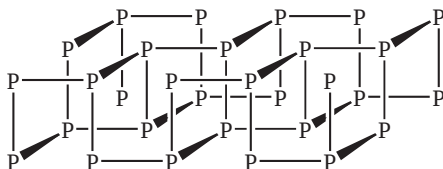
Кути між зв'язками P–P–P в таких тетраедрах дорівнюють 60° , вони дуже напружені, що надає білому фосфору більшу хімічну активність. Оскільки він легко окиснюється на повітрі, його зберігають під водою. Він отруйний і дуже горючий. Молекулярний характер кристалів білого фосфору надає цій модифікації легкоплавкість (т. пл. $+44^\circ\text{C}$), летучість (т. кип. 257°C) і розчинність в органічних розчинниках.

Червоний фосфор – кристалічний порошок, утворюється під час нагрівання білого фосфору, має колір від світло-червоного до фіолетового, неотруйний. В його основі – полімери, що утворилися при розімкненні тетраедру P_4 :



Чорний фосфор – найстійкіша модифікація, зовні подібний до графіту, неотруйний, хімічно інертний. Чорний фосфор має шарувату структуру, двохатомні шари побудовані з взаємопов'язаних зигзагопо-

дібних ланцюгів, в яких кожен атом Фосфору має по три зв'язки, причому кути між зв'язками дорівнюють 99° . Шари пов'язані один з одним слабкими ван-дер-ваальсовими силами:

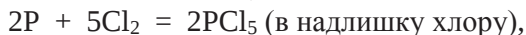
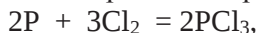


Отримання всіх алотропних модифікацій починають з білого фосфору, який є продуктом відновлення фосфатів коксом в електричних печах:

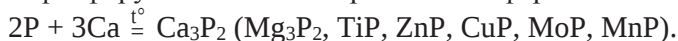


Червоний і чорний фосфор отримують з білого тривалим нагріванням без доступу повітря.

Реакційна здатність фосфору виявляється більш високою, ніж азоту. Так, фосфор при згорянні на повітрі утворює фосфорний ангідрид P_2O_5 , а при нестачі кисню – фосфористий ангідрид P_4O_6 . Також інтенсивно протікають реакції фосфору з галогенами, сіркою:



З металами фосфор утворює фосфіди, що отримують нагріванням суміші фосфору з металом в інертній атмосфері:



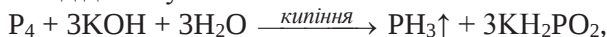
Всі фосфіди гідролізуються водою:



Фосфор диспропорціонує у воді (аналогія з хлором і сіркою):



У кислому і нейтральному середовищах рівновага сильно зміщена вліво, і реакція практично не протікає. Рівновага зміщується вправо під дією лугів:



а також катіонів аргентуму(I) і купруму(II). В останньому випадку виділяється дрібнодисперсна мідь:



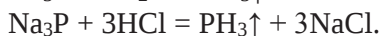
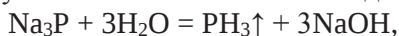
що використовується для нейтралізації білого фосфору. Для цієї ж мети використовують розчин перманганату калію:



Фосфін і дифосфін. Молекули фосфіну PH_3 і дифосфіну P_2H_4 подібні молекулам аміаку NH_3 і гідразину N_2H_4 , але молекула PH_3 відрізняється від NH_3 набагато меншим валентним кутом ($\angle\text{HPH} = 94^\circ$, $\angle\text{HNN} = 107^\circ$), що свідчить про практично невиражену sp^3 -гібридизацію орбіталей і малу донорну активність незв'язуючої електронної пари в атомі фосфору. Рівність електронегативностей фосфору (2,1) і водню (2,1) надає зв'язкам P–H чисто ковалентного характеру.

Фізичні властивості фосфінів близькі до властивостей аміаку і гідразину, хімічні ж їх властивості різко відрізняються. Фосфін – низькокипляча речовина (т. кип. -87°C), газоподібна при звичайних умовах, дифосфін – рідина. PH_3 і P_2H_4 інертні по відношенню до води, мало розчиняються в ній і не утворюють з нею ні водневих зв'язків, ні будь-яких продуктів гідролізу. Обидва фосфіни дуже отруйні і мають запах гнилої риби.

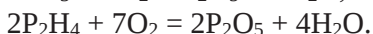
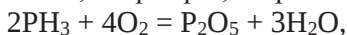
Найпростіший спосіб отримання монофосфіна – гідроліз фосфидів лужних металів або їх взаємодія з кислотами:



Катіон фосфонію PH_4^+ утворюється лише при взаємодії з газоподібними сильними кислотами типу HI й існує при низьких температурах у вигляді безводних кристалічних солей типу PH_4I . Солі фосфонію і летких кислот дуже легко сублімуються з розкладанням:

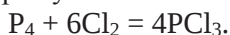


Фосфіни – енергійні відновники. Дифосфін легко самозаймається і так само, як фосфін, згорає в кисні повітря:

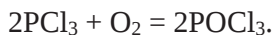


Гідроген фосфінів може заміщуватись на лужні метали, вуглеводневі радикали і галогени. Ці сполуки використовують для синтезу фосфорорганічних пестицидів.

Галогеніди. На відміну від Нітрогену, Фосфор утворює два ряди галогенідів: PF_3 і PF_5 (Г – F, Cl, Br, I), в яких фосфор має ступені окиснення +3 і +5. Галогеніди PF_3 мають будову тригональної піраміди з валентними кутами близько 100° . PF_3 за звичайних умов – безбарвний газ, PCl_3 і PBr_3 – безбарвні рідини, PI_3 – червона кристалічна речовина. Їх отримують синтезом з простих речовин:



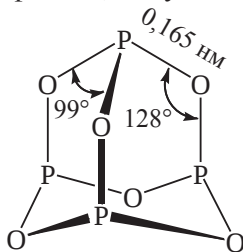
Окиснення киснем перетворює тригалогеніди в оксотригалогеніди, молекули яких мають тетраедричну будову:



Галогеніди PG_5 зі ступенем окиснення фосфору +5 утворюються з фтором, хлором і бромом: PF_5 , PCl_5 , PBr_5 . PF_5 за звичайних умов – безбарвний газ, PCl_5 і PBr_5 – кристалічні речовини. Кристали PCl_5 складаються з катіонів PCl_4^+ і аніонів PCl_6^- . Пентагалогеніди отримують з тригалогенідів або прямою реакцією фосфору з галогеном:

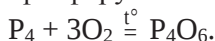


Фосфор(III) оксид P_4O_6 існує в декількох кристалічних модифікаціях, побудованих з пірамідальних структурних одиниць PO_3 , найпростішу структуру має модифікація, побудована з тетрамерів P_4O_6 :

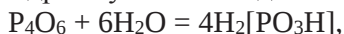


Це молекулярний кристал, легкоплавка (т. пл. 24°C) і летюча (т. кип. 175°C) сполука.

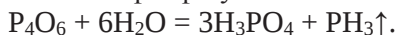
Фосфор(III) оксид отримують з 50%-ним виходом при спалюванні фосфору в нестачі кисню:



P_4O_6 гідролізується холодною водою з утворенням фосфітної кислоти:



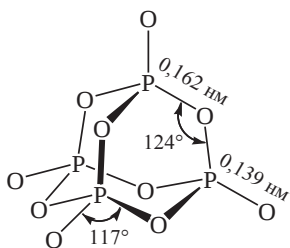
а гарячою водою – з диспропорціонуванням і утворенням ортофосфатної кислоти і фосфіну:



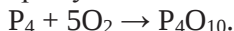
При нагріванні на повітрі P_4O_6 окиснюється до P_4O_{10} :



Фосфор(V) оксид P_4O_{10} відомий в кількох кристалічних і склоподібній модифікаціях, побудованих з тетраедрів PO_4 . Молекулярно-кристалічна модифікація, що складається з тетрамерів P_4O_{10} , має тетраедричну будову



Це сніжно-біла пухка речовина, яка сублімує при 360 °С. Цей оксид отримують спалюванням білого фосфору в надлишку кисню:

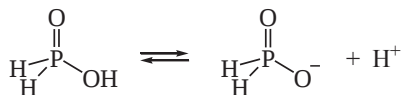


Оксигенвмісні кислоти фосфору. За числом типів оксигенвмісних кислот та їх солей фосфор перевершує будь-який інший елемент Періодичної системи. Деякі з них мають молекулярну будову, інші є полімерами (табл. 3.2). У всіх кислотах атом Фосфору має координаційне число 4, тобто знаходиться в центрі тетраедра, утвореного як атомами Оксигену, так і атомами Гідрогену.

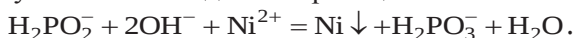
Кислоти зі зв'язком Р–Н (гіпофосфітна та фосфітна) є сильними відновниками, Фосфор проявляє тут нижчі ступені окиснення. Відновні властивості характерні також для сполук зі зв'язком Р–Р – гіпофосфатної кислоти та її солей. Вищі кислоти фосфору (фосфатні) складаються з одного або декількох фосфор-оксигенових тетраедрів PO_4 , з'єднаних один з одним в ланцюги і кільця різного розміру. На відміну від нітратної кислоти, у водних розчинах вони практично не виявляють окисних властивостей.

Оксигенвмісні кислоти, в яких ступінь окиснення Фосфору менше +5, є сильними відновниками, оскільки містять атоми Гідрогену, безпосередньо пов'язані з атомом Фосфору, або зв'язок Р–Р.

Гіпофосфітна кислота H_3PO_2 є одноосновною кислотою середньої сили, незважаючи на наявність у молекулі H_3PO_2 трьох атомів Гідрогену, вона здатна дисоціювати лише з відщепленням одного з них, тоді як два інших пов'язані безпосередньо з атомом Фосфору:



Усі солі гіпофосфітної кислоти – *гіпофосфіти* – добре розчинні у воді, проте солі перехідних металів практично миттєво розкладаються за рахунок окисно-відновної реакції:

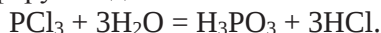


Таблиця 3.2

Назви та будова деяких оксигенвмісних кислот Фосфору

Кислота	Ступінь окиснення Фосфору	Структурна формула
Гіпофосфітна H_3PO_2	+1	
Фосфітна H_3PO_3	+3	
Гіпофосфатна $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	+4	
Ортофосфатна H_3PO_4	+5	
Пірофосфатна $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	+5	
Тетраметафос- фатна $(\text{HPO}_3)_4$	+5	
Поліметафос- фатна $(\text{HPO}_3)_n$	+5	

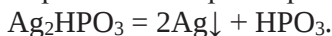
Фосфітна кислота H_3PO_3 утворюється при взаємодії трихлориду фосфору з водою:



У вільному вигляді фосфітна кислота являє собою безбарвні кристали (т. пл. 74°C ; т. розкл. 197°C), добре розчинні у воді і спирті. У водних розчинах вона дисоціює за двома ступенями ($K_1=1,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2=7 \cdot 10^{-7}$), що відповідає утворенню двох рядів солей: середніх (фосфіти) Na_2HPO_3 та кислих (гідрогенфосфітів) NaH_2PO_3 .

Фосфітна кислота є хорошим відновником, хоча і менш сильним, ніж гіпофосфітна. Про це свідчить факт існування фосфітів перехідних

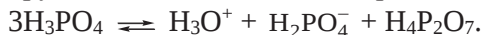
металів, наприклад, аргентум(I) фосфіту Ag_2HPO_3 . Однак при незначному нагріванні або при зберіганні ця сполука легко розкладається:



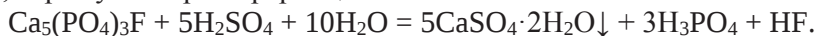
H_3PO_3 легко знебарвлює розчин перманганату калію:



Ортофосфатна кислота H_3PO_4 має найбільше значення серед окисненнєвмісних кислот фосфору. У кристалічному вигляді вона побудована з молекул $\text{PO}(\text{OH})_3$, пов'язаних водневими зв'язками в двомірні шари. Однак тверду ортофосфорну кислоту отримати важко. Завдяки великому числу водневих зв'язків концентрування розчинів призводять до утворення в'язких сиропів, які кристалізуються лише з часом. Розплави H_3PO_4 також мають високу в'язкість і схильні до переохолодження. Розплави ортофосфорної кислоти добре проводять електричний струм, що пояснюється автопротолизом:



Ортофосфатну кислоту, що йде на виробництво мінеральних добрив, отримують при переробці апатитів:



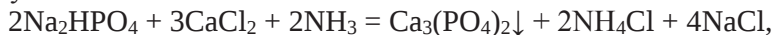
Більш чисту кислоту, яка використовується на отримання харчових фосфатів, отримують гідратацією P_4O_{10} , таку кислоту називають «термічною».

У водних розчинах ортофосфатна кислота дисоціює за трьома ступеннями ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$), утворюючи три ряди солей: середні Na_3PO_4 та кислі – гідрогенфосфат Na_2HPO_4 і дигідрогенфосфат NaH_2PO_4 .

Всі фосфати лужних металів і амонію добре розчинні у воді. Для інших металів розчинні лише дигідрогенфосфати, наприклад, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Розчини середніх фосфатів лужних металів внаслідок гідролізу мають лужну реакцію (0,1 М розчин Na_3PO_4 має рН 12,7). В цих умовах отримати середні фосфати інших металів не вдається – з розчинів випадають основні солі, гідроксиди або оксиди:



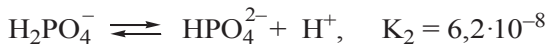
Для отримання середніх солей необхідно зменшити рН. Це досягається використанням розчину натрій гідрогенфосфату в присутності аміаку:



Розчини гідрогенфосфатів лужних металів мають середньолужну реакцію. При їх взаємодії з двозарядними катіонами утворюються осаді гідрогенфосфатів:



Дигідрогенфосфати лужних металів дають слабокислі розчини, оскільки константа дисоціації ортофосфатної кислоти по другому ступіню:



перевершує константу гідролізу:

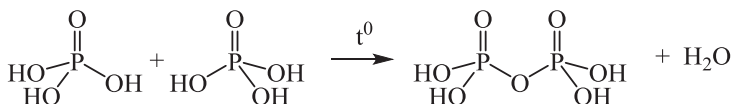


У водних розчинах фосфати не вступають в окисно-відновні реакції. Це дозволяє відрізнити їх від фосфітів.

Аналітичним реагентом на ортофосфатну кислоту та її солі служить «молібденова рідина» – розчин амоній молібдату, підкислений 5 М нітратною кислотою. У присутності ортофосфатів вона дає жовтий осад гетерополісполуки $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Конденсовані поліфосфатні кислоти. При підвищенні концентрації P_4O_{10} в системі $\text{H}_2\text{O} - \text{P}_4\text{O}_{10}$ або при нагріванні ортофосфатної кислоти тетраедричні іони PO_4^{3-} конденсуються – з'єднуються загальними вершинами, утворюючи поліфосфатні кислоти лінійної або циклічної будови.

Загальна формула лінійних поліфосфатних кислот $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, де $1 < n < \infty$. Перший найпростіший представник – *пірофосфатна кислота* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – складається з двох тетраедрів PO_4 , з'єднаних загальною вершиною. Вона може бути отримана дегідратацією H_3PO_4 при 210–310 °С:



У розведених розчинах пірофосфатна кислота виявляється більш сильною, ніж ортофосфатна: $K_1 = 0,1$; $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $K_3 = 2,9 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 3,6 \cdot 10^{-9}$, а зв'язки $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ кінетично стійкі і по відношенню до гідролітичного розпаду. Оскільки значення першої і другої констант дисоціації пірофосфатної кислоти близькі, вона утворює три ряди солей: середні $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і кислі $\text{M}_3\text{HP}_2\text{O}_7$, $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

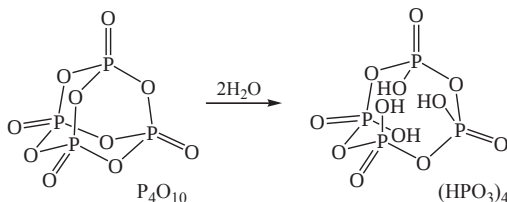
При нагріванні $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ відбувається подальша конденсація. Зрештою, в міру збільшення довжини ланцюгів співвідношення $(3n+1)/n$ досягає 3, і утворюється *поліметафосфатна кислота*, що представляє

собою лінійний полімер $(\text{HPO}_3)_n$. Її відрізняють від інших фосфорних кислот завдяки здатності згортати білок.

Метафосфати стійкі у водних розчинах, але можуть бути перетворені в ортофосфати при нагріванні з оксидами або карбонатами:



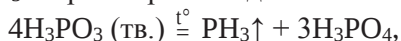
Циклічні метафосфатні кислоти мають загальну формулу $(\text{HPO}_3)_n$, де $n=3-8$. Утворення циклу можна представити як першу стадію гідратації P_4O_{10} , коли внутрішні зв'язки $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ розриваються і утворюються чотири зв'язки $-\text{P}-\text{OH}$:



Порівняння властивостей різних фосфоровмісних кислот. В ряду $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_2$ сила кислот зростає. У міру зменшення ступеня окиснення атома Фосфору в тому ж ряду збільшується схильність до розкладу і зростають відновні властивості. Наприклад, H_3PO_2 легко розкладається при температурі 50°C :



H_3PO_3 – при нагріванні до 200°C :



а поліметафосфатна кислота плавиться без розкладання.

Фосфатні добрива. Фосфор, так само як і Нітроген, є важливим елементом для забезпечення росту і життєдіяльності рослин. Солі фосфатної кислоти – цінні мінеральні добрива (табл. 3.3).

Застосування сполук Фосфору. Фосфіни, трихлорид PCl_3 і оксотрихлорид POCl_3 використовують для синтезу фосфорорганічних пестицидів. Фосфор(V) оксид використовується як дуже активний водовідбірний засіб. Натрій гіпофосфіт $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ використовується в якості відновника при нікелюванні металевих і неметалевих поверхонь. Фосфати $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaHPO}_4, \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{Na}_2\text{HPO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ знаходять широке застосування в якості ефективних кормових добавок жуйних тварин. Ці добавки збільшують продуктивність худоби по м'ясу і молоку, підвищують якість молока.

Таблиця 3.3

Назви та добування фосфатних добрив

Добриво	Джерела та реакції промислового добування	Вміст P_2O_5 , %
Фосфоритне борошно $Ca_3(PO_4)_2$	Перемелення фосфоритів та апатитів	16-35
Простий суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	14-20
Подвійний суперфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2$	до 35
Преципітат $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	до 40
Амофос $NH_4H_2PO_4$	$H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4$	35-50% P_2O_5 9-12% N_2
Нітрофосфат $CaHPO_4 \cdot Ca(NO_3)_2$	Розклад під дією HNO_3 фосфатної сировини	14-27% P_2O_5 21-24% N_2
Нітрофоска $(NH_4)_2HPO_4 \cdot KNO_3$	Змішування HNO_3 , KCl та фосфатної сировини	10% P_2O_5 11% K_2O , 11% N_2

3.4.3. Арсен, Стибій, Бісмут

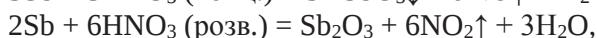
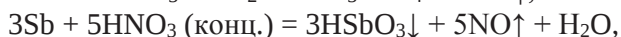
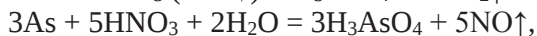
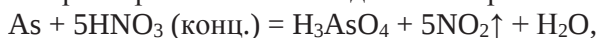
Стійкими алотропними формами *Арсену*, *Стибію* та *Бісмуту* є їх металічні модифікації. Це сірий арсен і сріблясто-білі стибій і бісмут, що мають шарувату структуру і поєднують електричну провідність і крихкість. У газоподібному стані арсен та стибій знаходяться у вигляді молекул As_4 і Sb_4 , для бісмуту характерні молекули Bi_2 .

Ступені окиснення. Для Арсену однаково характерні ступені окиснення +3, +5, для Стибію більш характерний +3, але в ряді сполук ступінь окиснення +5 ($SbCl_5$, Sb_2O_5), а ступінь окиснення Бісмуту в основному +3.

Хімічні властивості. As , Sb , Bi знаходяться в ряді напруг відразу після водню, тому з розбавленою сульфатною, розведеною та концентрованою хлоридною кислотами вони не взаємодіють. З концентрованою сульфатною кислотою взаємодіють при нагріванні:



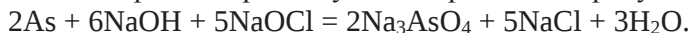
Вказані прості речовини взаємодіють з нітратною кислотою:





Концентрована нітратна кислота пасивує бісмут.

Арсен аналогічно фосфору реагує з концентрованими розчинами і розплавами лугів. Найбільш легко реакція відбувається в присутності окисника – гідроген пероксиду або натрій гіпохлориту:

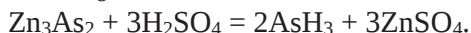


Стибій та бісмут в цих умовах з лугами не реагують, що дозволяє відрізнити арсен від стибію.

Арсен, стибій та бісмут проявляють і неметалічні властивості, при нагріванні з активними металами вони утворюють *арсеніди, стибіди і бісмутиди*:



Ці сполуки подібні до фосфіду. Сполуки Арсену з лужними, лужноземельними металами і цинком розкладаються водою і кислотами з утворенням AsH_3 :



Інші арсеніди за складом відносяться до інтерметалічних сполук, стійкі по відношенню до води і кислот. До арсенідів такого типу належить природний FeAsS .

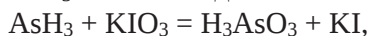
З воднем арсен, стибій та бісмут безпосередньо не взаємодіють. *Арсин*, а також *стибін* утворюються при відновленні різних сполук Арсену та Стибію (солей, оксидів та ін.) цинком в кислому середовищі:



Якщо газ, що виділяється, пропускати через нагріту трубку, на її стінках утворюється металеве «дзеркало». Обидва гідриди AsH_3 і SbH_3 термічно не стійкі і легко розкладаються на прості речовини:



Ця реакція була відкрита Маршем і довгий час використовувалася для визначення арсену в судово-медичних і санітарних аналізах. AsH_3 і SbH_3 – сильні відновники:



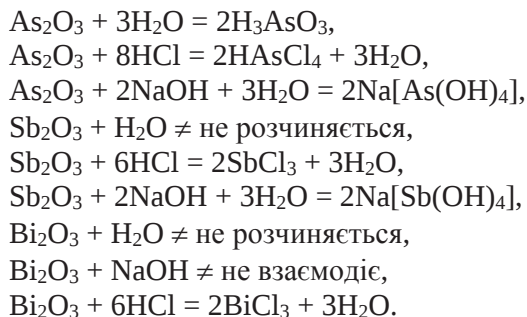
Вони легко згоряють на повітрі:



Арсен, Стибій та Бісмут зі ступенем окиснення +3 утворюють оксиди, гідроксиди і солі, а саме:



амфотерні	Sb_2O_3	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	H_3SbO_3	KSbO_2	$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$
основні	Bi_2O_3	$\text{Bi}(\text{OH})_3$	-	-	-



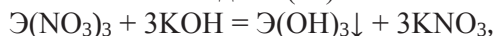
$\text{As}(\text{OH})_3$ у вільному стані не виділений, в водному розчині існує рівновага HAsO_2 (метаарсенітна) – H_3AsO_3 (ортоарсенітна) кислота:



HAsO_2 проявляє слабкі ознаки амфотерності:



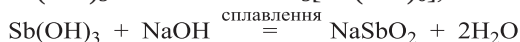
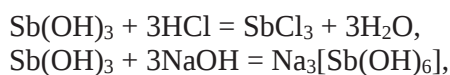
H_3AsO_3 на відміну від H_3PO_3 не має зв'язку $\text{As}-\text{H}$ і має будову $\text{As}(\text{OH})_3$. Гідроксиди $\text{Sb}(\text{OH})_3$ і $\text{Bi}(\text{OH})_3$ у воді практично не розчинні, вони утворюються у вигляді білих осадів змінного складу $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при дії лугів на катіонні похідні $\text{Э}(\text{III})$:



або при дії кислот на аніонні похідні $\text{Э}(\text{III})$:

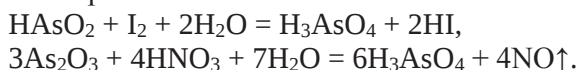


$\text{Sb}(\text{OH})_3$ – амфотерний гідроксид з переважанням основних властивостей.

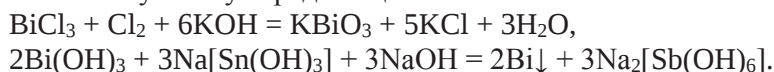


Для $\text{Bi}(\text{OH})_3$ характерні тільки основні властивості.

Метаарсенітна кислота і її соли являються сильними відновниками:

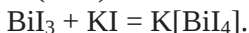
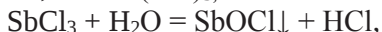


У похідних $\text{Sb}(\text{III})$ відновна здатність проявляється меншою мірою, окиснення ж сполук $\text{Bi}(\text{III})$ можливе лише найбільш сильними окисниками в сильнолужному середовищі:



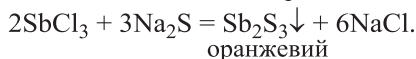
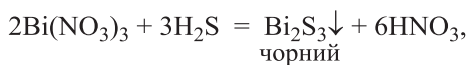
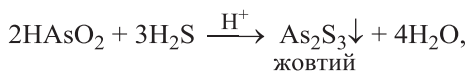
Відновна здатність зменшується в ряду: $\text{As}^{3+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Bi}^{3+}$.

Солі Sb^{3+} і Bi^{3+} схильні до гідролізу, оскільки $\text{Bi}(\text{OH})_3$ більш сильна основа, ніж $\text{Sb}(\text{OH})_3$, солі Bi^{3+} менше зазнають гідролізу, ніж солі Sb^{3+} :



$\text{K}[\text{BiI}_4]$ – яскраво-жовтий розчинний комплекс; використовується для визначення Bi^{3+} .

Ослаблення кислотних ознак проявляється і в ряду *сульфідів* E_2S_3 . Сульфіди утворюються безпосередньою взаємодією елементів з сіркою або при дії сірководню на розчинні сполуки $\text{E}(\text{III})$ в кислому середовищі:



As_2S_3 і Sb_2S_3 – переважно кислотні сполуки. Вони розчиняються у лугах:

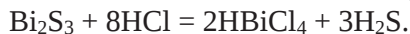
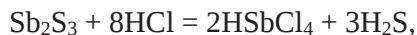


і в розчинах основних сульфідів:



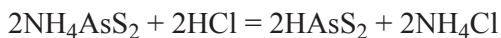
Bi_2S_3 кислотних властивостей не проявляє, з основними сульфідами взаємодіє лише при сплавленні.

На відміну від As_2S_3 , Sb_2S_3 і Bi_2S_3 розчиняються в концентрованій соляній кислоті:



As_2S_3 , Sb_2S_3 розчиняються в NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; Bi_2S_3 – не розчиняється. As_2S_3 не розчиняється в концентрованій хлоридній кислоті; Sb_2S_3 , Bi_2S_3 – розчиняються.

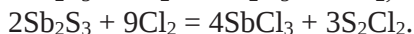
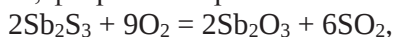
Тіоарсеніти у твердому стані цілком стійкі, а відповідні їм тіокислоти при отриманні розпадаються:



As_2S_3 окиснюється амоній персульфідом:



Сполуки E_2S_3 характеризуються порівняно невеликими значеннями теплоти утворення, досить легко переходять в E_2O_3 , EГ_3 при окисненні киснем, фтором і хлором:



У ряду $\text{As(V)} - \text{Sb(V)} - \text{Bi(V)}$ стійкість сполук зменшується. Ступінь окиснення +5 найбільш характерна для Стибію, менше – Арсену і Бісмуту.

Відомі:	AsF_5	SbF_5	BiF_5
	As_2O_5	Sb_2O_5	-
	-	SbCl_5	-
	As_2S_5	Sb_2S_5	

За хімічною природою всі ці сполуки кислотні.

E(V) оксиди. Bi_2O_5 червоно-коричневого кольору можна отримати взаємодією Bi_2O_3 з O_3 . Це дуже нестійка сполука. As_2O_5 і Sb_2O_5 – тверді речовини; As_2O_5 добре розчиняється у воді з утворенням ортоарсенатної кислоти:



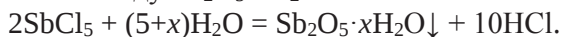
Sb_2O_5 (жовтого кольору) у воді малорозчинний, краще розчиняється в лужних розчинах:



З розчинів зазвичай виділяються M_3AsO_4 і $\text{M}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

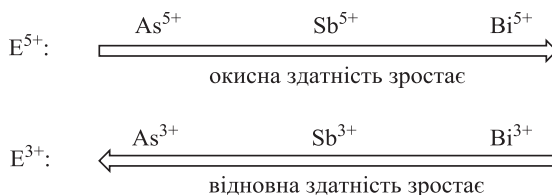
H_3AsO_4 – ортоарсенатна кислота, тверда, розчинна у воді речовина. Це кислота середньої сили: $K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$. Солі її *арсенати*, схожі на фосфати.

При спробі отримання стибатних кислот утворюється осад невідомого складу $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$:



Не виділені у вільному стані і бісмутові кислоти.

Окисно-відновні властивості сполук змінюються в залежності від елемента та його ступені окиснення: As^{3+} – кращий відновник, Bi^{5+} – кращий окисник.



Приклади окисних властивостей Sb^{5+} і Bi^{5+} :

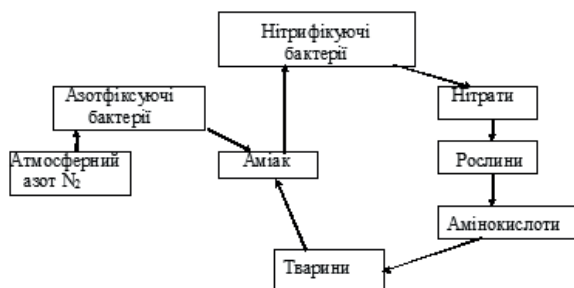


Застосування сполук Арсену. Похідні Арсену в сільському господарстві служать одними з основних засобів боротьби з шкідниками культурних рослин, наприклад, арсенати Na_3AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ застосовуються як інсектициди.

3.4.4. Біологічна роль елементів VA-групи та їх застосування у фармації та медицині

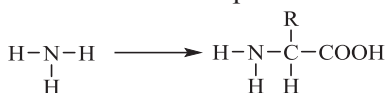
Нітроген належить до макроелементів, однак небагато організмів здатні засвоювати газоподібний азот. Рослини можуть використовувати як джерело Нітрогену розчинні нітрати, а для тварин необхідний аміак і амінокислоти. Зі споживанням рослинами Нітрогену виникає проблема виснаження ґрунтів. Тому, у зв'язку з необхідністю вносити в ґрунт нітратні добрива вже на початку XX століття було докладено зусиль з використання атмосферного повітря для отримання сполук Нітрогену, так звана нітрогенфіксація.

В даний час синтез аміаку з водню та азоту – основний спосіб зв'язування атмосферного азоту. Однак такий спосіб нітрогенфіксації дуже енергоємний і, отже, дорогий. Тому останнім часом багато вчених зайняті дослідженнями щодо зв'язування атмосферного азоту за допомогою різних комплексних сполук. Круговорот Нітрогену у біосфері можна представити так:



Зацікавленість представляє одна важлива в біологічному плані властивість азоту – його розчинність у воді майже така ж, як у кисню. Присутність надлишку азоту в крові може бути причиною розвитку кесонної хвороби. При швидкому підйомі водолазів відбувається різке падіння тиску, відповідно падає розчинність азоту в крові (закон Генрі) і бульбашки елементного азоту, що виходять з крові, закупорюють дрібні судини, що може призвести до паралічу і смерті.

Разом з Оксигеном і Карбоном, Нітроген утворює життєво важливі сполуки – амінокислоти. Відомо, що амінокислоти – біоорганічні речовини, які відіграють роль будівельних блоків для утворення білків – основи життя. Їх можна розглядати як похідні аміаку, в якому один з атомів водню заміщений залишком карбонової кислоти:



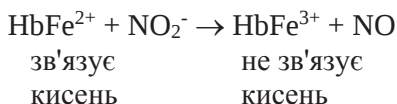
Аміак, у свою чергу, в організмі людини є одним з продуктів метаболізму амінокислот і білків, що надійшли з їжею або присутніх у самій клітині в якості запасних речовин. Причина токсичної дії аміаку на мозок до кінця не з'ясована. У крові при pH = 7,4 аміак майже повністю знаходиться у вигляді іонів амонію. Останні, незважаючи на те, що вони в крові знаходяться у великому надлишку, не можуть проникати через клітинні мембрани, в той час як нейтральні молекули NH₃ легко проходять через мембрани і можуть впливати на мозок.

До числа токсичних відносяться і сполуки Нітрогену з Оксигеном. При виробництві нітратної кислоти і деяких інших речовин утворюються нітрозні гази, що представляють собою суміш оксидів: NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄. При контакті цих газів з вологою поверхнею легень утворюються нітритна і нітратна кислоти, що вражають легені і призводять до набряків та складних розладів. При отруєнні нітрозними газами в крові, крім того, утворюються нітрати і нітрити.

Нітрити до останнього часу додавали в якості консервантів у ковбасу, сосиски та інші м'ясні продукти. Хоча консерванти додають у дуже незначних кількостях, існує думка, що вони небезпечні для людини. Одна з причин отруйних властивостей нітритної кислоти та нітритів у тому, що вони є дезамінуючими агентами, сприяють окисненню аміногруп нуклеїнових основ. Особливо сильний вплив надає нітритна кислота, яка утворюється з органічних попередників, напри-

клад, нітрозамінів, а також з нітросполук. При цьому змінюється структура нуклеїнових основ ДНК і їх здатність до утворення водневих зв'язків, тобто відбуваються ушкодження ДНК.

Токсична дія нітритів проявляється і в тому, що під їх впливом гемоглобін перетворюється в метгемоглобін, який не здатний зв'язувати і переносити кисень:



Таким чином, потрапляючи в кров, нітрити викликають кисневу недостатність. Разом з тим в дуже незначних кількостях деякі неорганічні нітрити (сполуки типу R-O-N=O) і органічні нітрити (R-O-NO₂) покращують коронарний кровообіг і застосовуються для профілактики при ішемічній хворобі серця і зняття нападів стенокардії.

В медичній практиці зі сполук Нітрогену нітроген(І) оксид знаходить застосування як анестезуючий засіб при наркозах.

За змістом в організмі людини *Фосфор*, як і Нітроген, належить до макроелементів, органогенів і грає виключно важливу роль в обміні речовин. Живі організми не можуть обходитися без Фосфору. Значення Фосфору полягає і в тому, що вуглеводи і жирні кислоти не можуть бути використані клітинами в якості джерел енергії без попереднього фосфорилування.

Обмін Фосфору в організмі тісно пов'язаний з обміном Кальцію. Це підтверджується зменшенням кількості неорганічного Фосфору при збільшенні вмісту Кальцію в крові (антагонізм). Добова потреба людини у Фосфорі становить 1,3 г. Він настільки поширений у харчових продуктах, що випадки його явної нестачі (фосфатний голод) практично невідомі. Однак далеко не весь Фосфор може всмоктуватися, оскільки його всмоктування залежить від багатьох факторів: рН, співвідношення між вмістом Кальцію і Фосфору в їжі, наявність в їжі жирних кислот, але в першу чергу від вмісту вітаміну D.

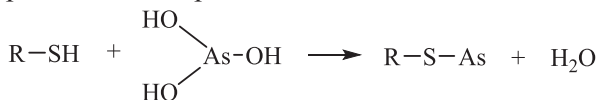
З біологічної точки зору надзвичайно важливими є біонеорганічні похідні пірофосфатної кислоти H₄P₂O₇ і не виділеної у вільному вигляді трифосфатної кислоти H₅P₃O₁₀. Це аденозиндифосфатна (АДФ) та аденозинтрифосфатна кислота (АТФ) кислоти. При фізіологічному рН 7,4 АТФ і АДФ практично повністю існують у вигляді аніонів АТФ⁴⁻ і АДФ³⁻, тобто їх фосфатні групи повністю іонізовані. Чимало реакцій біосинтезу здійснюються завдяки перенесенню фосфатних

груп від високоенергетичного акцептора до низькоенергетичного. Фосфатна буферна система є однією з основних буферних систем крові.

Подібно аніонам поліфосфатних кислот іони ATP^{4-} і ADP^{3-} піддаються гідролізу. В результаті приєднання однієї молекули води ATP^{4-} гідролізується до аніона аденозиндифосфата ADP^{3-} і гідрогенфосфат-іона HPO_4^{2-} . АДФ і АТФ утворюють з катіонами металів комплексні солі. Так, у внутрішньоклітинній рідині АДФ і АТФ присутні головним чином у вигляді комплексів з магнієм: MgATP^{2-} і MgADP^- . У дуже багатьох ферментативних реакціях, в яких АТФ бере участь в якості донора фосфатної групи, активною формою АТФ є комплекс MgATP^{2-} .

Слід зазначити, що деякі фосфорорганічні сполуки, що містять зв'язок С-Р, є сильними нервово-паралітичними отрутами, входять до складу бойових отруйних речовин. Токсичним є і білий фосфор, що зумовлено його доброю розчинністю в жирах і здатністю проникати крізь мембрани клітин, а також високою реакційною активністю. Інші алотропні модифікації Фосфору не токсичні.

На відміну від Фосфору, у якого токсичні тільки сполуки фосфору(III), *Арсен* токсичний і в ступені окиснення +5. Останнє обумовлено тим, що в організмі людини арсен(V) легко відновлюється до сполук арсен(III). Механізм токсичної дії пояснюють здатністю Арсену блокувати сульфгідрильні групи-SH ферментів та інших біологічно активних сполук. Наприклад, в організмі людини Арсен взаємодіє з глутатіоном – речовиною, що представляє собою поєднання трьох амінокислот: глутамінової кислоти, цистеїну і гліцину. При цьому блокується сульфгідрильна група і глутатіон втрачає одну з важливих своїх біологічних функцій - відновлення токсичних пероксидів. Спрощено цей процес можна представити таким чином:



де R - радикал глутамат-іону.

Крім того, Арсен здатний замішувати Йод, Селен, Фосфор. Порушуючи біохімічні процеси метаболізму в організмі, As є антиметаболітом цих елементів. Смертельна доза для людини становить приблизно 0,1-0,3 г. Арсен накопичується в кістках і волоссі і протягом декількох років не виводиться з організму повністю. При гострому отруєнні оксидом As_2O_3 смерть настає приблизно через 70 годин. У той же час

його застосовують зовнішньо при шкірних захворюваннях. У стоматологічній практиці As_2O_3 використовують для омертвіння м'яких тканин зуба. Крім того, цей препарат призначають в мікродозах (0,001 г на прийом) при недокрів'ї, виснаженні, нервозності. Цікаво, що організм може звикнути до As_2O_3 , якщо його вводити поступово, збільшуючи дозу. У медичній практиці використовують й інші сполуки Арсену.

Арсен і всі його сполуки отруйні. При гострому отруєнні арсеном спостерігаються блювота, болі в животі, понос, пригнічення центральної нервової системи. При отруєнні арсеном необхідне приймання водних розчинів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, молока і сиру, промивання шлунка. Існує специфічний антидот (протиотрута) – унітіол.

Стибій також належить до мікроелементів. Стибій потрапляє в організм людини із вдихуванням повітрям, їжею, водою, медикаментами. Середньодобове потрапляння стибію становить близько 50 мкг. Елемент переважно депонується в щитоподібній залозі, печінці, селезінці, нирках, кістковій тканині, а також накопичується у крові: в еритроцитах – переважно у ступені окиснення (+3), у плазмі крові – у ступені окиснення (+5).

Фізіологічна і біохімічна роль стибію залишається до кінця невивченою. Однак добре відомо, що у випадку перевищення припустимої концентрації стибій інактивує ряд ферментів ліпідного, вуглеводного і білкового обміну (можливою причиною може бути блокада SH-груп білків). Стибій та його похідні токсичні, накопичуючись у щитоподібній залозі, пригнічують її функцію та викликають ендемічний зоб. При потрапленні в шлунково-кишковий тракт стибій та його сполуки не викликають отруєння, але подразнюють слизову шлунка, рефлекторно викликаючи блювоту, що сприяє видаленню їх з організму. Однак незважаючи на токсичність стибію, він, як і його сполуки, широко застосовувався і застосовується в медицині. Ще в XV–XVI ст. деякі препарати стибію використовувалися як відхаркувальні та блювотні засоби. Щоб викликати блювоту, пацієнтові давали вино, витримане в посудині зі стибію. Одна зі сполук стибію ($\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) має назву "блювотний камінь". На цей час деякі сполуки стибію застосовуються в медицині як антипаразитарний засіб при лікуванні у людини і тварин сонної хвороби, розповсюджуваної мухами цеце, вісцеральному і шкірному лейшманіозі, філяріозах, викликуваних ниткоподібним хробаком, що може жити у лімфатичній системі. Найбільш відомими є стибоглюконат натрію і меглюмин антимонат (глюкантим).

Біологічна роль *бісмуту* в організмі людини не до кінця вивчена. Потрапляння бісмуту в організм із водою та їжею незначне – 0,005–0,02 мг на добу. Він депонується в основному в м'язовій і кістковій тканинах, в крові, печінці, нирках, головному мозку і селезінці. За транспортування бісмуту до різних органів в організмі відповідальні лейкоцити. Передбачається, що бісмут індукує синтез низькомолекулярних білків, бере участь у процесах осифікації, утворює внутрішньоклітинні включення в епітелії ниркових каналців. Існує припущення, що бісмут має генотоксичні та мутагенні властивості.

Розчинні солі бісмуту є найбільш токсичними сполуками, вони за своїм механізмом впливу нагадують солі *меркурію*. У медицині використовуються нерозчинні у воді солі бісмуту. Вони не настільки отруйні. Препарат бісмуту трикалію дицитрат (денол) має гастропротекторну активність (утворює захисну плівку на поверхні слизуватої шлунка і сприяє синтезу гастропротекторних простагландинів), також активний щодо бактерії *Helicobacter pylori*. Доволі часто застосування мають деякі комбіновані препарати, що містять бісмуту нітрат основний, таблетки "Вікалін", "Викаір" як антацидні засоби. Отруєння бісмутом можуть відзначатися у разі його перорального приймання.

У результаті порівняння біохімічних властивостей елементів VA-групи були зроблені наступні висновки. Для Нітрогену в біомолекулах характерні зв'язки з Карбоном і Гідроеном; Фосфор зв'язується через Оксиген; Арсен, Стибій і Бісмут – через Оксиген і Сульфур. Це обумовлює відсутність взаємного заміщення Нітрогену і Фосфору, а також цих елементів з Арсеном, Стибієм та Бісмутом. При цьому Нітроген і Фосфор є елементами, незамінними для всіх живих організмів. Можливо, незамінним мікроелементом є і Арсен, в той час як для Стибію і Бісмуту необхідність їх живим організмам поки не встановлена.

Солі конденсованих фосфатних кислот мають важливе значення. Наприклад, аденозинтрифосфати (АТФ) – основне джерело енергії м'язового руху. Синергісти Арсен, Стибій і Бісмут блокують сульфгідрильні групи біолігандів, і у відносно великих дозах дуже токсичні. Водночас позитивна біологічна роль мікрокількості Арсену дає підставу вважати, що Стибій і Бісмут, можливо, теж можуть бути тією чи іншою мірою корисні живим організмам.

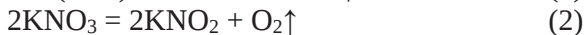
¶

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Гази, що утворилися після нагрівання 7,95 г суміші цинк нітрату та калій нітрату, пропустили через воду, при цьому 0,677 л газу не поглинулось. Визначити масу цинк нітрату в суміші.

Рішення

1. Запишемо рівняння розкладу нітратів:



2. При пропусканні газів, що виділились, крізь воду відбувається реакція:



Як бачимо, гази поглинаються у співвідношенні $\nu(\text{NO}_2) : \nu(\text{O}_2) = 4 : 1$, тобто, можна припустити, що гази, що виділились при розкладі цинк нітрату поглинулися, а кисень, який виділився в реакції (2) – ні.

$$\nu(\text{O}_2) = 0,677 \text{ л}; \quad \nu(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2)}{V_m} = \frac{0,677}{22,4} = 0,03 \text{ моль}$$

$$3. \text{ З рівняння (2): } \frac{\nu(\text{KNO}_3)}{\nu(\text{O}_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow \nu(\text{KNO}_3) = 2 \cdot \nu(\text{O}_2) = 2 \cdot 0,03 = 0,06 \text{ моль}$$

$$m(\text{KNO}_3) = \nu \cdot M = 0,06 \text{ моль} \cdot 101 \text{ г/моль} = 6,06 \text{ г}; \quad M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль}$$

4. Розрахуємо масу цинк нітрату:

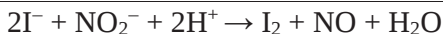
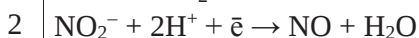
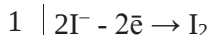
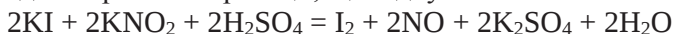
$$m(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = m_{\text{суміші}} - m(\text{KNO}_3) = 7,95 - 6,06 = 1,89 \text{ г}$$

Відповідь: маса цинк нітрату 1,89 г

Задача 2. Визначити об'єм (мл) 0,1 М розчину калій нітриту, який потрібний для виділення всього йоду з 20 мл 12%-го розчину калій йодиду ($\rho = 1,093 \text{ г/мл}$) в кислому середовищі.

Рішення

1. Складаємо рівняння реакції, що відбувається:



2. Визначимо кількість речовини калій йодиду ($M(\text{KI}) = 166 \text{ г/моль}$):

$$m(\text{KI}) = \frac{V_{\text{р-ну}} \cdot \rho \cdot \omega}{100\%} = \frac{20 \text{ мл} \cdot 1,093 \text{ г/мл} \cdot 12\%}{100\%} = 2,62 \text{ г};$$

$$\nu(\text{KI}) = \frac{m}{M} = \frac{2,62}{166} = 0,0158 \text{ моль}$$

3. Розрахуємо необхідну кількість KNO_2 .

З рівняння реакції $\nu(\text{KNO}_2) = \nu(\text{KI}) = 0,016 \text{ моль}$

$$C_M(\text{KNO}_2) = \frac{\nu(\text{KNO}_2)}{V_{\text{р-ну}}} \Rightarrow V_{\text{р-ну}} = \frac{\nu(\text{KNO}_2)}{C_M} = \frac{0,0158 \text{ моль}}{0,1 \text{ моль/л}} = 0,158 \text{ л} = 158 \text{ мл}$$

Відповідь: 158 мл розчину KNO_2

Задача 3. При взаємодії 6,4 г невідомого металу з концентрованим розчином нітратної кислоти утворюється сіль двовалентного металу та виділяється 4,48 л газу, що містить 30,43% Нітрогену та 69,57% Оксигену. Густина газу за воднем дорівнює 23. Назвіть невідомий метал.

Рішення

1. Визначимо формулу газу, що виділився: N_xO_y

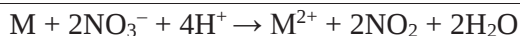
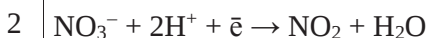
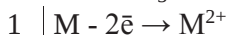
$$M_r(\text{газу}) = M_r(\text{H}_2) \cdot D_{\text{H}_2} = 2 \cdot 23 = 46$$

$$\omega(\text{N}) = \frac{x \cdot A_r(\text{N})}{M_r(\text{N}_x\text{O}_y)} \Rightarrow x = \frac{0,3043 \cdot 46}{14} = 1$$

$$\omega(\text{O}) = \frac{y \cdot A_r(\text{O})}{M_r(\text{N}_x\text{O}_y)} \Rightarrow y = \frac{0,6957 \cdot 46}{16} = 2$$

Формула газу NO_2

2. Складаємо рівняння реакції розчинення невідомого металу в HNO_3 :



$$\nu(\text{NO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л / моль}} = 0,2 \text{ моль}$$

$$3. \text{ З рівняння реакції: } \frac{\nu(\text{M})}{\nu(\text{NO}_2)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{M}) = \frac{\nu(\text{NO}_2)}{2} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ моль}$$

$$M(\text{M}) = \frac{m}{\nu} = \frac{6,4 \text{ г}}{0,1 \text{ моль}} = 64 \text{ г / моль (Cu)}$$

Відповідь: невідомий метал – мідь.

Задача 4. Визначити об'єм аміаку (н.у.), що виділився при нагріванні 503,7 г насиченого при 10 °С розчину аміаку (розчинність 67,9 г) до 50 °С (розчинність 22,9 г).

Рішення. 1. Розчинність – це маса речовини, що може при даній температурі розчинитися у 100 г води. Отже, маса насиченого при 10 °С розчину аміаку дорівнює 100 г (H_2O) + 67,9 г (NH_3) = 167,9 г.

В 167,9 г розчину міститься 67,9 г NH_3 ,

В 503,7 г – х г

$$x = \frac{503,7 \cdot 67,9}{167,9} = 203,7 \text{ г (NH}_3\text{)}$$

Тобто, в 503,7 г розчину при 10 °С міститься 503,7 – 203,7 = 300 г води.

2. При нагріванні розчинність аміаку зменшується, він видаляється з розчину, а кількість води залишається незмінною.

В 300 г води при 50 °С міститься $3 \cdot 22,9 = 68,7$ г NH_3 .
Значить, виділиться з розчину $203,7 - 68,7 = 135$ г NH_3 .

4. Розрахуємо об'єм аміаку:

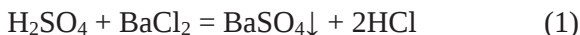
$$\frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V(\text{NH}_3) = \frac{m \cdot V_m}{M} = \frac{135 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л / моль}}{17 \text{ г / моль}} = 177,88 \text{ л}$$

Відповідь: об'єм аміаку 177,88 л

Задача 5. У склянці знаходиться розчин, що містить сульфатну та нітратну кислоти. При додаванні до зразку цього розчину масою 40 г надлишку барій хлориду отримали осад масою 9,32 г. Для нейтралізації зразку вихідного розчину масою 20 г витратили 14 мл розчину з масовою часткою натрій гідроксиду 18% ($\rho = 1,2$ г/мл). Обчислити масові частки кислот у вихідному розчині.

Рішення

1. При додаванні BaCl_2 випадає осад BaSO_4 , тобто реагує сульфатна кислота:



$$\nu(\text{BaSO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{9,32 \text{ г}}{233 \text{ г / моль}} = 0,04 \text{ моль}; \quad M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г/моль}$$

2. З рівняння (1): $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{BaSO}_4) = 0,04$ моль

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu \cdot M = 0,04 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 3,92 \text{ г}; \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

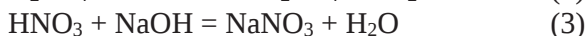
Враховуючи, що маса розчину 40 г:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{3,92 \text{ г}}{40 \text{ г}} \cdot 100\% = 9,8\%$$

3. В 20 г розчину міститься

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{20 \text{ г} \cdot 9,8\%}{100\%} = 1,96 \text{ г}; \quad \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{1,96}{98} = 0,02 \text{ моль}$$

4. З натрій гідроксидом реагують обидві кислоти:



На нейтралізацію кислот пішло NaOH :

$$m(\text{NaOH}) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot V_{\text{р-ну}}}{100\%} = \frac{18\% \cdot 1,2 \text{ г / мл} \cdot 14 \text{ мл}}{100\%} = 3,024 \text{ г}$$

$$\nu(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{3,024 \text{ г}}{40 \text{ г / моль}} = 0,0756 \text{ моль}; \quad M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

3. З рівняння (2): $\nu(\text{NaOH}) = 2\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,02 = 0,04$ моль

Отже, на нейтралізацію HNO_3 пішло: $\nu(\text{NaOH}) = 0,0756 - 0,04 = 0,0356$ моль

З рівняння (3): $\nu(\text{HNO}_3) = \nu(\text{NaOH}) = 0,0356$ моль

$$m(\text{HNO}_3) = \nu \cdot M = 0,0356 \cdot 63 = 2,243 \text{ г}; \quad M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$$

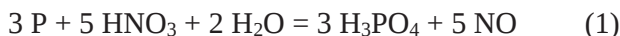
$$\omega(\text{HNO}_3) = \frac{2,243 \text{ г}}{20 \text{ г}} = 11,2\%$$

Відповідь: $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9,8\%$; $\omega(\text{HNO}_3) = 11,2\%$

Задача 6. При окисненні фосфору розчином нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 60% ($\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$) отримали нітроген (II) оксид та ортофосфорну кислоту, на нейтралізацію якої було витрачено 25 мл натрій гідроксиду з масовою часткою NaOH 25% ($\rho = 1,28 \text{ г/см}^3$), при цьому утворився натрій дигідрофосфат. Розрахувати об'єм розчину нітратної кислоти, що взяли для окиснення фосфору.

Рішення

1. Окиснення фосфору нітратною кислотою відбувається за рівнянням реакції:



а нейтралізація ортофосфатної кислоти:



2. Розрахуємо кількість NaOH , яка пішла на нейтралізацію:

$$m(p\text{-ну}) = V \cdot \rho = 25 \text{ мл} \cdot 1,28 \text{ г/мл} = 32 \text{ г}$$

$$m(\text{NaOH}) = \omega \cdot m(p\text{-ну}) = 0,25 \cdot 32 \text{ г} = 8 \text{ г}$$

$$\nu(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{8 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль}; \quad M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

3. З рівняння (2): $\nu(\text{NaOH}) = \nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,2 \text{ моль}$

$$\text{З рівняння (1): } \frac{\nu(\text{HNO}_3)}{\nu(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{5}{3} \rightarrow \nu(\text{HNO}_3) = \frac{5 \cdot \nu(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3} = \frac{5 \cdot 0,2 \text{ моль}}{3} = 0,33 \text{ моль}$$

$$4. m(\text{HNO}_3) = M \cdot \nu = 63 \text{ г/моль} \cdot 0,33 \text{ моль} = 20,8 \text{ г}$$

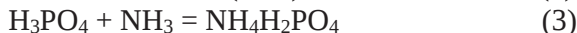
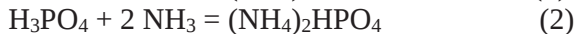
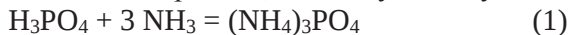
$$m(p\text{-ну}) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\omega} \cdot 100\% = \frac{20,8 \text{ г}}{60\%} \cdot 100\% = 34,7 \text{ г}$$

$$V(p\text{-ну}) = \frac{m}{\rho} = \frac{34,7 \text{ г}}{1,37 \text{ г/мл}} = 25,3 \text{ мл}$$

Відповідь. 25,3 мл розчину нітратної кислоти.

Задача 7. Крізь розчин, що містить 49 г ортофосфатної кислоти, пропустили 13,44 л аміаку. Яка масова частка солей в одержаній суміші?

Рішення 1. Визначимо процеси, які можуть відбуватися:



Розрахуємо кількість речовини кожного з реагентів:

$$\nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{49 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,5 \text{ моль}; \quad M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{NH}_3) = \frac{V}{V_m} = \frac{13,44 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,6 \text{ моль}$$

Тобто, реакція (1) проходити не може; спочатку відбувається перетворення (3).

2. Визначимо, скільки молів NH_3 взаємодіє і скільки $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ утворюється в (3): $\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = \nu(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 0,5 \text{ моль}$

Залишилось $\Delta \nu(\text{NH}_3) = 0,6 - 0,5 = 0,1 \text{ моль}$.

3. Аміак, що залишився, може вступити в реакцію з дигідрофосфатом з утворенням гідрофосфату: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (4)

$\nu(\text{NH}_3) = \nu(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = \nu((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 0,1 \text{ моль}$

$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = M \cdot \nu = 132 \text{ г/моль} \cdot 0,1 \text{ моль} = 13,2 \text{ г}$; $M((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 132 \text{ г/моль}$

Прореагувало $\nu(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 0,1 \text{ моль}$

Залишилось у суміші $\nu(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ моль}$

$m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 115 \text{ г/моль} \cdot 0,4 \text{ моль} = 46 \text{ г}$; $M(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 115 \text{ г/моль}$

4. Визначимо масу суміші, що отримали

$\frac{V(\text{NH}_3)}{V_m} = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} \rightarrow m(\text{NH}_3) = \frac{VM}{V_m} = \frac{13,44 \text{ л} \cdot 17 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 10,2 \text{ г}$; $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}$

$m(\text{сум}) = m(\text{H}_3\text{PO}_4) + m(\text{NH}_3) = 49 \text{ г} + 10,2 \text{ г} = 59,2 \text{ г}$

5. Масові частки солей у суміші дорівнюють:

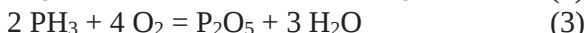
$\omega(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = \frac{m(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)}{m(\text{сум})} \cdot 100\% = \frac{46 \text{ г}}{59,2 \text{ г}} = 77,7\%$

$\omega((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 100\% - 77,7\% = 22,3\%$

Відповідь. $\omega(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 77,7\%$ $\omega((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 22,3\%$

Задача 8. Споуки, що утворилися після нагрівання суміші кальцію та фосфору, розчинили в хлоридній кислоті, при цьому виділилось 28 л газу, який спалили в надлишку кисню. Фосфор (V) оксид, що утворився, прореагував з розчином лугу з утворенням 142 г натрій гідрофосфату. Визначити склад вихідної суміші.

Рішення 1. Визначимо процеси, що відбуваються:



2. Розрахуємо кількість Na_2HPO_4 :

$\nu(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{142 \text{ г}}{142 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль}$; $M(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 142 \text{ г/моль}$

3 рівнянь (4)-(2):

$$\nu(P_2O_5) = \frac{\nu(Na_2HPO_4)}{2} = 0,5 \text{ моль}; \quad \nu(PH_3) = 2\nu(P_2O_5) = 1 \text{ моль}; \quad \nu(Ca_3P_2) = \frac{\nu(PH_3)}{2} = 0,5 \text{ моль}$$

Для утворення 0,5 моль Ca_3P_2 необхідно:

$$\nu(Ca) = 3\nu(Ca_3P_2) = 3 \cdot 0,5 = 1,5 \text{ моль}; \quad \nu(P) = 2\nu(Ca_3P_2) = 2 \cdot 0,5 = 1 \text{ моль}$$

3. За умовою задачі при дії HCl на сполуки, що утворились при нагріванні суміші, виділилось 28 л газу, а об'єм PH_3 дорівнює

$$V(PH_3) = \nu \cdot V_m = 1 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \text{ л.}$$

Тобто, виділилось ще газу $28 - 22,4 = 5,6 \text{ л}$. Значить у вихідній суміші кальцій був у надлишку і пройшла реакція:



$$\nu(Ca) = \nu(H_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{5,6 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,25 \text{ моль}$$

4. В суміші було $\nu(Ca) = 1,5 + 0,25 = 1,75 \text{ моль}$; $\nu(P) = 1 \text{ моль}$

$$m(Ca) = 40 \text{ г/моль} \cdot 1,75 \text{ моль} = 70 \text{ г}; \quad M(Ca) = 40 \text{ г/моль};$$

$$m(P) = 31 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 31 \text{ г}; \quad M(P) = 31 \text{ г/моль}$$

Відповідь. 70 г кальцію та 31 г фосфору.

Задача 9. Скільки грамів червоного фосфору та бертолетової солі $KClO_3$ було витрачено, якщо при розчиненні фосфор(V) оксиду, що утворився в результаті їх взаємодії, в 400 мл 85%-го розчину ортофосфатної кислоти ($\rho = 1,7 \text{ г/мл}$) концентрація ортофосфатної кислоти збільшилась на 9,2%?

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються:



2. Розрахуємо, скільки H_3PO_4 було у 85%-ному розчині:

$$m(\text{розч}) = V \cdot \rho = 400 \text{ мл} \cdot 1,7 \text{ г/мл} = 680 \text{ г}$$

$$m(H_3PO_4) = \omega \cdot m(\text{розч}) = 0,85 \cdot 680 = 578 \text{ г}$$

3. Позначимо масу P_2O_5 , що утворилася в (1) через $x \text{ г}$,

$$\text{тоді } \nu(P_2O_5) = \frac{m}{M} = \frac{x}{142} = (\text{моль}); \quad M(P_2O_5) = 142 \text{ г/моль}$$

$$3(2): \nu(H_3PO_4) = 2 \cdot \nu(P_2O_5) = \frac{2x}{142} (\text{моль})$$

$$m(H_3PO_4) = \nu \cdot M = \frac{2x}{142} \cdot 98 = 1,38x (\text{г}); \quad M(H_3PO_4) = 98 \text{ г/моль}$$

4. В новому розчині:

$$\omega(H_3PO_4) = 85\% + 9,2\% = 94,2\% \text{ або } 0,942$$

$$m(\text{розч. нов.}) = m(\text{розч. почат.}) + m(P_2O_5) = 680 + x (\text{г})$$

$$m(H_3PO_4) = m(H_3PO_4)_{\text{почат}} + m(H_3PO_4)_{\text{утвор}} = 578 + 1,38x (\text{г})$$

Складаємо рівняння: $\frac{578 + 1,38x}{680 + x} = 0,942$

Розв'язавши його, отримуємо $x = 142$ г, тобто $\nu(P_2O_5) = \frac{142g}{142g/моль} = 1 моль$,

5. З рівняння (1):

$$\frac{\nu(P)}{\nu(P_2O_5)} = \frac{6}{3} = \frac{2}{1} \rightarrow \nu(P) = 2\nu(P_2O_5) = 2 моль$$

$m(P) = \nu \cdot M = 2 моль \cdot 31 г/моль = 62 г$; $M(P) = 31 г/моль$,

$$\frac{\nu(KClO_3)}{\nu(P_2O_5)} = \frac{5}{3} \rightarrow \nu(KClO_3) = \frac{5\nu(P_2O_5)}{3} = \frac{5 \cdot 1}{3} = 1,67 моль$$

$m(KClO_3) = \nu \cdot M = 1,67 моль \cdot 122,5 г/моль = 203,7 г$; $M(KClO_3) = 122,5 г/моль$

Відповідь. 62 г фосфору та 203,7 г бертолетової солі.

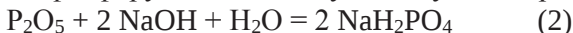
Задача 10. Фосфор(V) оксид, що отримали при спалюванні 15,5 г фосфору у надлишку кисню, розчинили в 187,5 мл 25%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,28 г/мл$). При обробці отриманого розчину аргентум нітрату випав осад жовтого кольору. Обчислити масу цього осаду.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються:



При розчиненні фосфору в NaOH можуть відбуватись різні реакції:



2. З реакції (1): $\frac{\nu(P_2O_5)}{\nu(P)} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(P_2O_5) = \frac{\nu(P)}{2} = \frac{0,5}{2} = 0,25 моль$

$$\nu(P) = \frac{m}{M} = \frac{15,5g}{31g/моль} = 0,5 моль, \quad M(P) = 31 г/моль$$

3. Розрахуємо кількість натрій гідроксиду:

$$m(NaOH) = \omega \cdot m(\text{розч}) = \omega \cdot \rho \cdot V = 0,25 \cdot 187,5 \text{ мл} \cdot 1,28 г/мл = 60 г$$

$$\nu(NaOH) = \frac{m}{M} = \frac{60g}{40g/моль} = 1,5 моль, \quad M(NaOH) = 40 г/моль$$

$\frac{\nu(P_2O_5)}{\nu(NaOH)} = \frac{0,25}{1,5} = \frac{1}{6}$, отже, проходить реакція (4) і утворюється сіль

Na_3PO_4 .



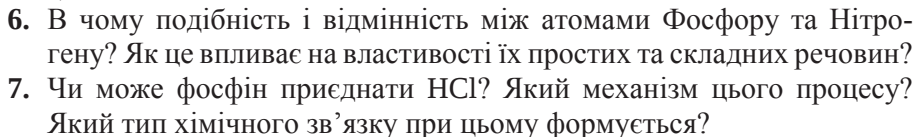
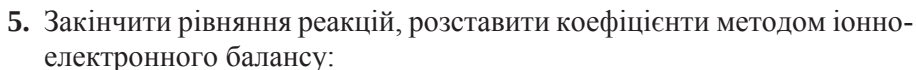
З рівняння (4) $\nu(Na_3PO_4) = 2\nu(P_2O_5) = 2 \cdot 0,25 = 0,5 моль$.

З реакції (5): $\nu(Ag_3PO_4) = \nu(Na_3PO_4) = 0,5 моль$

$$m(Ag_3PO_4) = \nu \cdot M = 0,5 моль \cdot 419 г/моль = 209,5 г; \quad M(Ag_3PO_4) = 419 г/моль$$

?

1. Аміак можна отримати безпосередньо при нагріванні амоній фосфату, а для одержання його з амоній хлориду необхідно попередньо зробити його суміш з лугом. Для чого? Чи утворюється аміак при розкладі амоній нітрату?
2. Як можна розділити суміш газів, що складається з O_2 та NH_3 ?
3. Чому концентрована нітратна кислота при тривалому стоянні забарвлюється у жовто-червоний колір?
4. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що відповідають схемі перетворень:



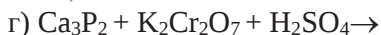
8. Описати гідроліз солі Na_3PO_4 , написати відповідні рівняння реакцій.

9. До складу яких біомолекул входить Фосфор?

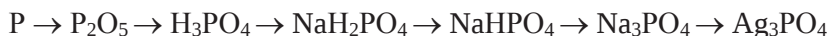
10. Пояснити токсичну дію сполук Арсену на організм.

11. Чи застосовують у медичній практиці сполуки елементів VA-групи?

12. Скласти рівняння реакцій та розставити коефіцієнти:



13. Підібрати реагенти та здійснити перетворення



14. Змішали 100 г 13%-го розчину аргентум нітрату та 100 г 13%-го розчину натрій хлориду. Визначити масові частки речовин у розчині, що утворився. (3,44% NaNO_3 ; 4,52% NaCl).

15. Визначити формулу кристалогідрату кобальт(II) нітрату, що містить 65,98% Оксигену за масою. ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

16. Газ, що утворилися при термічному розкладі 27,25 г суміші натрій та купрум(II) нітратів, пропустили крізь 115,2 мл води. При цьому 1,12 л газу (н.у.) не поглинулось. Визначити масові частки речовин у вихідній суміші. (31,2% NaNO_3 ; 68,8% $\text{Cu(NO}_3)_2$).
17. Газ, що утворився при взаємодії 9,52 г міді з 50 мл 81%-го розчину нітратної кислоти ($\rho=1,48$ г/мл), пропустили крізь 150 мл 20%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho=1,22$ г/мл). Визначити масові частки в розчині речовин, що утворилися. (12,5% NaOH ; 6,48% NaNO_3 ; 5,26% NaNO_2).
18. Розрахувати масу йоду, що утворився в результаті реакції між калій йодидом, що міститься в 500 мл 2 М розчину, та надлишком калій нітриту в присутності сульфатної кислоти. (127 г).
19. Яка сіль утворюється при змішуванні розчинів, що містять 11,2 г калій гідроксиду і 9,8 г ортофосфатної кислоти? Визначити її масу. (17,4 г K_2HPO_4).
20. До 25 мл 6%-вої ортофосфатної кислоти ($\rho=1,03$ г/мл) додали 6 г фосфор(V) оксиду. Визначити масову частку H_3PO_4 в утвореному розчині. (30,95%).
21. При нагріванні водного розчину метафосфатної кислоти HPO_3 утворюється ортофосфатна H_3PO_4 . Розрахувати вихідну концентрацію (у % за масою) розчину HPO_3 , при нагріванні якого можна отримати 19,6%-ий розчин H_3PO_4 . (16%).
22. Який об'єм 28%-го розчину нітратної кислоти ($\rho=1,17$ г/мл) необхідно додати до кальцій фосфату масою 50 г для його розчинення? (184,6 мл).
23. 6,3 г суміші сірки та фосфору обробили надлишком концентрованої нітратної кислоти при нагріванні. При цьому виділилось 24,64 л бурих газів (н. у.) Одержані газу пропустили крізь 949,4 г 65%-го розчину калій гідроксиду. Які солі містяться в отриманому розчині? Визначити їхні масові частки. (5,57% KNO_3 ; 4,69% KNO_2).

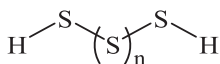
3.5. ЕЛЕМЕНТИ VIA-ГРУПИ

До складу VIA-групи входять *Оксиген, Сульфур, Селен, Телур та Полоній*. Загальна назва цих елементів – халькогени. В основному стані атоми халькогенів мають *електронну конфігурацію* ns^2np^4 з парним числом валентних електронів, два з яких неспарені. Тому Оксиген, який не має низької за енергією вакантної d-орбіталі, в більшості сполук двохвалентний, в той час як інші халькогени здатні утворювати до шести ковалентних зв'язків.

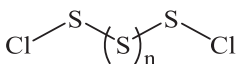
При переході від Оксигену до Полонію розмір атомів і їх можливі координаційні числа збільшуються, а значення енергії іонізації і електронегативність – зменшуються. Оксиген, електронегативність якого поступається лише Флуору, і Сульфур – типові неметали, Селен і Телур – металоїди з характерними металічними властивостями, Полоній – метал.

Через високу електронегативність, невеликий радіус і відсутність низького за енергією d-підрівня, атом Оксигену не здатний віддавати більше двох електронів. Сполуки, в яких Оксиген виявляє ступінь окиснення +2, є сильними окисниками і вкрай нестійкі. Всі інші халькогени проявляють вищу ступінь окиснення +6. Стійкість E^{+6} знижується від Сульфуру до Полонію, для якого стабільні сполуки зі ступенем окиснення +4, +2 (наприклад, PO_2 , $POCl_2$). Окисна здатність Селену у вищому ступені окиснення значно вища, ніж Телуру і Сульфуру. Оксиген, як і інші елементи другого періоду, відрізняється за властивостями від своїх більш важких аналогів.

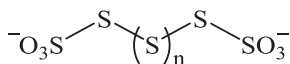
Здатність атомів елементів з'єднуватися в кільця або ланцюги називається *катенацією*. Найбільш характерна катенація для Сульфуру, Селену і Телуру, для них відомі ланцюги, що містять десятки і сотні тисяч атомів. Методами хроматографії ідентифіковані цикли S_n , де $6 < n < 23$. Для Оксигену відоме обмежене число нестійких сполук – пероксидів: озон O_3 , дифторид кисню O_4F_2 , кратність зв'язку O–O яких підвищена за рахунок рπ–рπ-перекривання. Катенація характерна не тільки для простих речовин. Відомі сполуки, що містять гомоатомні цикли і ланцюги, стабілізовані кінцевими атомами –H, –Cl або групами – SO_3^- , наприклад, циклічні полікатіони S_8^{2+} , Se_8^{2+} , а також полісульфани, політіонати:



Полісульфани
 $0 < n \leq 8$



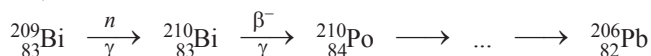
Дихлорополісульфани
 $0 < n \leq 100$



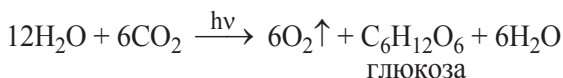
Політіонати
 $1 \leq n \leq 22$

У властивостях Сульфуру простежується більше аналогій з Селеном і Телуrom, ніж з Оксигеном і Полонієм. Так, у сполуках з негативними ступенями окиснення від S до Te посилюються відновні, а в сполуках з позитивними ступенями окиснення – окисні властивості, найбільш сильно виражені в Селену.

Полоній – *радіоактивний елемент*. Найбільш стабільний ізотоп $^{210}_{84}\text{Po}$ (період напіврозпаду 138,4 дні) отримують при бомбардуванні ядер $^{209}_{83}\text{Bi}$ нейтронами і подальшому β -розкладі $^{210}_{83}\text{Bi}$ (період напіврозпаду 5 днів):



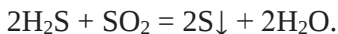
Оксиген – *найпоширеніший елемент* земної кори, на його частку припадає трохи менше половини (49%) від її загальної маси. Оксиген входить до складу води, кремнезему, силікатів і алюмосилікатів, вапняків, мармурів, базальтів, бокситів, гематиту та багатьох інших мінералів і гірських порід, що складають верхню оболонку Землі. У формі простої речовини кисень становить 21 об.% земної атмосфери. Він необхідний для життя, оскільки бере участь у процесах дихання живих організмів. Кисень атмосфери має біологічне походження і утворюється в зелених рослинах з води при фотосинтезі за участю хлорофілу і ензимів:



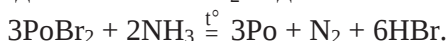
Решта халькогенів за поширеністю в земній корі набагато поступаються Оксигену. Сульфур, Селен і Телур у *природі* сконцентровані в рудних родовищах, де вони пов'язані переважно з металами. Значна частина Сульфуру знаходиться або в самородному стані (вулканічна сірка), або у формі сульфідів і сульфатів (халькопїрит CuFeS_2 , сфалерит ZnS , арсенопїрит FeAsS , гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Багато сполук Сульфуру міститься в нафті (тіофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, органічні сульфїди) і нафтових газах (H_2S), звідки їх вилучають в процесі технологічної очистки.

Основним джерелом Селену і Телуру служать залишки (шлами) після електролітичного очищення міді, які містять також значну кількість срібла, золота і платинових металів, відходи сульфатно-кислотного і целюлозно-паперового виробництва, деякі свинцево-цинкові і бісмутові руди. У них обидва елементи містяться у формі халькогенідів.

У промислових масштабах кисень *отримують* шляхом зрідження та фракційної перегонки повітря, а також електролізом води. З природних газів, що містять сірководень, Сульфур одержують шляхом окиснення частини H_2S до SO_2 (спалювання в надлишку повітря) і подальшою взаємодією SO_2 з H_2S в присутності каталізаторів на основі оксиду заліза і алюмінію:



Металічний полоній отримують термічним розкладанням сульфиду або діоксиду полонію у вакуумі з наступною сублімацією металу, а також відновленням PoO_2 воднем або PoBr_2 сухим аміаком ($200\text{ }^\circ\text{C}$):



3.5.1. Кисень

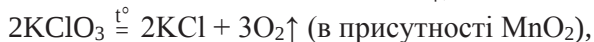
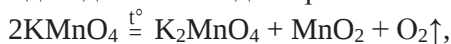
Ступені окиснення:

-2	-1	+2
основна ступінь окиснення у	пероксиди	сполука з Флуором
різноманітних сполуках	H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2	OF_2
H_2O , KOH , H_2SO_4		

Фізичні властивості простих речовин. Кисень має дві алотропні модифікації: кисень O_2 – безбарвний газ без запаху, важко розчиняється у воді, та озон O_3 – газ із різким запахом, нестійкий.

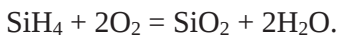
Оскільки молекула O_2 симетрична, у ній відсутній електричний дипольний момент. Тому сили взаємодії між молекулами O_2 – це тільки слабкі дисперсійні ван-дер-ваальсові сили. Наслідком цього є низькі температури кипіння ($-183\text{ }^\circ\text{C}$) і плавлення ($-219\text{ }^\circ\text{C}$).

У лабораторних умовах отримання кисню здійснюють термічним розкладом деяких складних речовин:

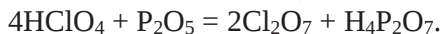
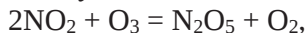


У вищих оксидах s- і p-елементів ступінь окиснення дорівнює числу наявних у елементів валентних електронів, тобто він є максимально можливим. Від термодинамічної стійкості оксидів залежать способи їх отримання. Всі стійкі оксиди можна отримувати синтезом з простих речовин, а багато з них – термічним розкладанням сполук або в ході окисно-відновних реакцій. Наприклад:





Неможливим є прямий синтез нестійких вищих оксидів деяких елементів, їх найчастіше отримують окисненням нижчих оксидів цих елементів більш сильними окисниками, ніж O_2 , або за допомогою реакцій обміну:



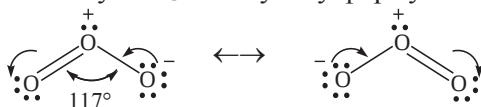
Фізичні властивості вищих оксидів дуже різноманітні і закономірно змінюються в межах періоду. За хімічними властивостями оксиди надзвичайно різноманітні. Велика частина вищих оксидів не проявляє властивостей окисників і термодинамічно стійка. Разом з тим багато вищих оксидів електронегативних елементів і елементів великих періодів нестійкі і при нагріванні розкладаються з виділенням кисню. Саме ці оксиди є сильними окисниками, а їх синтез з простих речовин важкий або взагалі неможливий.

Нижчі оксиди існують майже у всіх p-, d- і f-елементів. Вони найчастіше виявляють властивості відновників, їх сила зменшується за періодами і групами.

Озон – безбарвний (в товстих шарах – блакитний) газ з характерним різким запахом (т.пл. -193°C ; т.кип. -112°C), малорозчинний у воді (1,8 обсягу в 100 об'ємах води при 0°C). Рідкий озон має густе фіолетово-синє забарвлення.

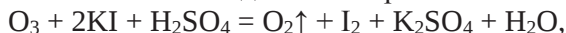
Наявність трьох атомів Оксигену в молекулі озону O_3 призводить до істотної зміни міцності зв'язку і властивостей порівняно з киснем O_2 . Озон утворюється при дії на кисень електричного розряду або ультрафіолетового випромінювання. Їх розділяють фракційною перегонкою зрідженої суміші $\text{O}_3 - \text{O}_2$. В атмосфері озоновий шар захищає живі організми від дії жорсткого ультрафіолетового випромінювання.

Діамагнітна молекула O_3 має кутову форму:

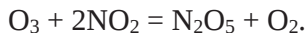


Відстань між центральним і кінцевим атомами (0,1278 нм) менше довжини одинарного зв'язку $\text{O}-\text{O}$ (0,149 нм) в H_2O_2 , але перевершує довжину подвійного зв'язку в O_2 (0,121 нм).

Озон – більш сильний окисник, ніж кисень: На відміну від кисню, він миттєво окиснює підкислений розчин калій йодиду:



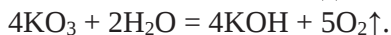
та перетворює нітроген(II) оксид у нітроген(V) оксид:



Відновними властивостями озон не володіє. При пропущенні його над твердим лугом утворюються червоні *озоніди* $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_3$ і $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_3)_2$:



Озоніди вкрай нестійкі і розкладаються при зберіганні. Їх термічна стійкість збільшується в ряду $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ і $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ відповідно до зростання міцності кристалічної ґратки. Завдяки наявності додаткового електрона на розпушуючій орбіталі іону O_3^- зв'язок $\text{O}-\text{O}$ в озонідах (0,129-0,134 нм) довший, ніж у озоні. Озоніди подібно озону є сильними окисниками. У воді вони поступово розкладаються:



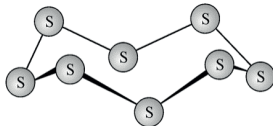
Застосування озону. Озон використовується для знезараження води і як окисник в органічній хімії.

3.5.2. Сульфур

Ступені окиснення:

-2	-1	0	+1	+2	+4	+6
$\text{H}_2\text{S}, \text{Na}_2\text{S}$	FeS_2	S	S_2Cl_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_2,$ $\text{H}_2\text{SO}_3,$ Na_2SO_3	$\text{SO}_3,$ $\text{H}_2\text{SO}_4,$ Na_2SO_4
сильні відновники						сильні окисники

Сульфур утворює молекули з різним числом атомів: $\text{S}_2, \text{S}_4, \text{S}_6, \text{S}_8$. За звичайних умов стійкою є молекула S_8 , що має структуру корони:

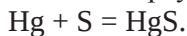


Фізичні властивості. Сірка – тверда речовина жовтого кольору, має три алотропні модифікації: дві кристалічні (жовта ромбічна та майже безкольорова моноклінна) та аморфну (коричнева пластична). За звичайних умов стійка ромбічна модифікація. При 95 °С ромбічна сірка переходить в моноклінну, а ця форма при 119 °С плавиться. Близько 160 °С кільця молекул S_8 розриваються, утворюючи нескінченні спіралі S_∞ , і рухома жовта рідина перетворюється в темно-коричневу смолоподібну масу – пластичну сірку. Подальше нагрівання призводить до розриву і укорочення спіральних молекул сірки, в'язкість рідкої сірки зменшується.

Добування в лабораторних умовах:

- неповне окиснення сірководню: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$,
- реакція Вакенродера: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$.

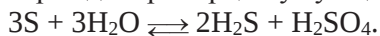
Хімічні властивості. При кімнатній температурі сірка вступає в реакцію лише з ртуттю:



Однак, хімічна активність сірки різко посилюється при нагріванні, яке активує зв'язки S–S і полегшує їх розрив. У цих умовах сірка безпосередньо реагує з багатьма простими речовинами, за винятком інертних газів, азоту, селену, телуру, золота і йоду. Сульфіді нітрогену і аурому отримують непрямыми методами.

При температурі вище 200 °С сірка з воднем утворює сірководень H_2S . У фторі сірка згорає з утворенням гексафториду SF_6 . Реакція сірки з хлором сильно прискорюється при нагріванні, її продуктами є S_2Cl_2 і SCl_2 . У вологому повітрі сірка повільно окиснюється, а при нагріванні до 260 °С спалахує, перетворюючись на SO_2 .

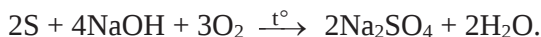
Сірка диспропорціонує у воді:



Рівновага зміщується у бік продуктів реакції при кип'ятінні в лужному розчині:



У розплавах лугів сірка може бути окиснена до вищого ступеню окиснення:

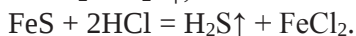
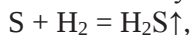


Сірка не реагує з водними розчинами кислот, проте розчиняється в концентрованих сульфатній та нітратній кислотах, наприклад:

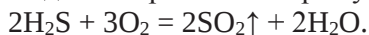


Сірководень. Молекула сірководню H_2S є лише далеким аналогом молекули H_2O . H_2S – безбарвна газоподібна речовина з характерним запахом. У рідкому і твердому станах H_2S , на відміну від води, не утворює міжмолекулярних водневих зв'язків і тому його температури кипіння (–60 °С) і плавлення (–86 °С) доволі низькі.

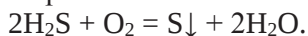
Сірководень отримують синтезом з простих речовин і витісненням кислотами з сульфідів:



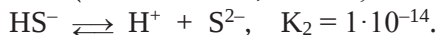
Сірководень згоряє на повітрі з утворенням сульфур(IV) оксиду:



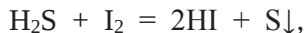
Однак при нестачі окисника може бути отримана сірка:



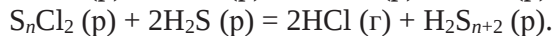
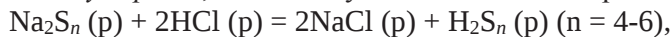
Сірководень добре розчинний у воді (2,4 л газоподібного H_2S в 1 л H_2O). У водних розчинах H_2S є слабкою двохосновною кислотою:



Сірководень – сильний відновник. Залежно від умов сірководень може окиснюватись у водному розчині до сірки, сульфур(IV) оксиду або сульфатної кислоти:

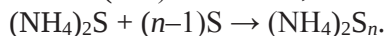
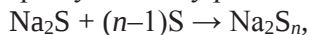


Міцністю зв'язку S–S пояснюється існування *сульфанів* H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 і *полісульфанів*, які синтезують за допомогою реакцій:

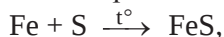


Молекули полісульфанів утворені нерозгалуженими ланцюжками з атомів Сульфуру. Їх міцність, температура кипіння, в'язкість, забарвлення закономірно змінюються з подовженням ланцюгу. Вони нестійкі, легко окиснюються і диспропорціонують на H_2S і вільну сірку. У воді вони проявляють властивості більш сильних кислот, ніж H_2S .

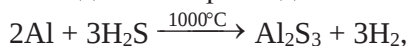
Полісульфіди лужних і лужноземельних металів синтезують сплавленням їх сульфідів з сіркою, полісульфіди амонію – розчиненням сірки у водному розчині $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, насиченому NH_3 :



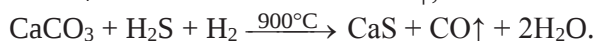
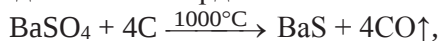
Сульфіди кольорових металів зустрічаються в природі як мінерали і руди і служать сировиною для отримання металів. На різній розчинності сульфідів у розчинах з регульованою кислотністю засновані методи розділення і аналітичного визначення металів. Для отримання сульфідів використовують пряму взаємодію простих речовин при нагріванні в інертній атмосфері:



дію газоподібного сірководню на метали:



або відновлення твердих солей оксигенвмісних кислот:



Розчинність сульфідів у воді змінюється в дуже широкому діапазоні. Крім температури, на розчинність особливо сильно впливають рН

розчину і тиск H_2S . На цьому засновані деякі схеми розділення металів. В залежності від добутку розчинності (ДР) і здатності розчинятися у воді, кислотах-неокисниках, кислотах-окисниках і амоній сульфіді, сульфіді поділяють на чотири найважливіші групи (табл. 3.4).

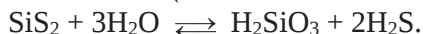
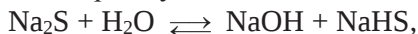
Таблиця 3.4

Класифікація сульфідів металів

Сульфіді, розчинні у воді	Сульфіді, розчинні в HCl (розб.)		Сульфіді, розчинні в HNO_3		Сульфіді, розчинні в HNO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	
		ДР		ДР		ДР
Сульфіді лужних, лужно-земельних металів і амонію	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	As_2S_3	$2,0 \cdot 10^{-23}$
	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	Sb_2S_3	$4,0 \cdot 10^{-29}$
	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	HgS^*	$1,6 \cdot 10^{-52}$	SnS_2	
	CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	GeS_2	
	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	As_2S_5	
	Tl_2S	$1,2 \cdot 10^{-24}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	Sb_2S_5	$1,0 \cdot 10^{-30}$
	La_2S_3	$2,0 \cdot 10^{-13}$	Bi_2S_3	$1,0 \cdot 10^{-97}$	MoS_3	

* Розчинний лише у «царській горілці»

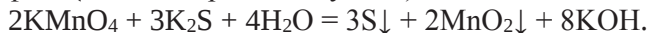
У воді добре розчинні лише сульфіді лужних металів, амонію і барію. Їх водні розчини внаслідок гідролізу мають лужну реакцію. Сульфіді типових металів проявляють основні властивості, типових неметалів – кислотні. Різниця хімічної природи сульфідів проявляється в реакціях гідролізу:



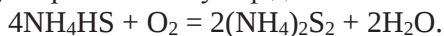
Амфотерні сульфіді (Al_2S_3 , Cr_2S_3 і т.д.) у воді повністю гідролізуються:



Сульфіді (особливо розчинні у воді) є сильними відновниками:



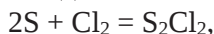
Амоній гідрогенсульфід при зберіганні на повітрі жовтіє внаслідок утворення полісульфідів:



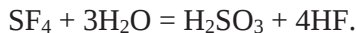
Сульфіді лужних і лужноземельних металів при нагріванні на повітрі перетворюються на сульфати.

Галогеніди, в яких Сульфур виявляє ступінь окиснення +1, +2, +4, +6, різноманітні за будовою, фізичними і хімічними властивостями.

Багато галогенідів Сульфуру отримують синтезом з простих речовин, наприклад:



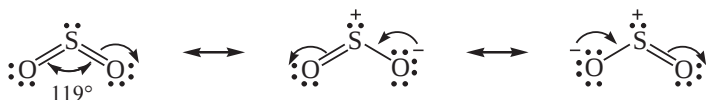
Всі галогеніди Сульфуру зі ступенями окиснення +1, +2 и +4 легко гідролізуються:



Газоподібний гексафторид SF_6 , що має будову правильного октаедру, навпаки, є надзвичайно інертною хімічною сполукою.

Сульфур(IV) оксид SO_2 – безбарвний важкий токсичний газ з задушливим запахом, при температурі -10°C він зріджується. Рідкий сірчистий ангідрид – безбарвна рухома рідина, що добре розчиняє сірку, йод, жири.

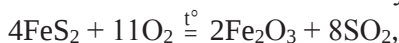
Молекула SO_2 ізоелектронна молекулі озону і також має кутову форму:



В лабораторних умовах SO_2 добувають дією сильних кислот на сульфіти:

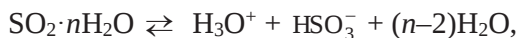


в промисловості – випалюванням сульфідів:

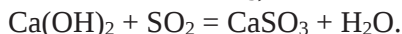
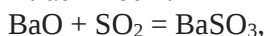


або горінням сірки: $\text{S} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{SO}_2$.

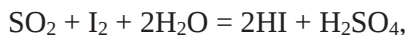
Сульфур(IV) оксид добре розчинний у воді (40 об'ємів в 1 об'ємі води при 20°C , тобто близько 10% по масі) з утворенням гідратів $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Внаслідок часткової дисоціації:



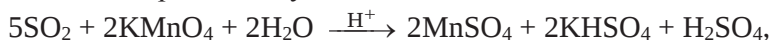
розчин набуває кислої реакції, але в індивідуальному вигляді H_2SO_3 не виділена через її нестійкість. При охолодженні нижче 0°C з розчинів SO_2 кристалізуються тверді клатрати $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в яких молекули SO_2 розміщуються в порожнинах льоду. Сульфур(IV) оксид проявляє кислотні властивості:



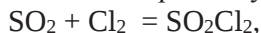
Для нього характерна окисно-відновна подвійність. Так, SO_2 знебарвлює йодну воду:



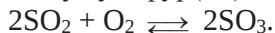
і розчин калій перманганату:



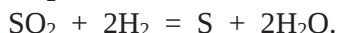
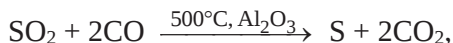
окиснюється хлором в сульфурил хлорид SO_2Cl_2 :



а киснем у сульфур(VI) оксид :



Окисні властивості SO_2 проявляються при взаємодії з сильними відновниками:

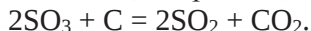


Молекула SO_2 може бути і донором, і акцептором електронної пари. Донорні властивості обумовлені присутністю в молекулі неподіленої електронної пари і проявляються в здатності утворювати комплексні сполуки, наприклад, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-SO}_2)]$, $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$.

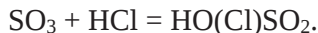
Сульфур(VI) оксид. Мономерні молекули SO_3 , що присутні в газовій фазі, мають форму правильного трикутника (рис. 3.2, а) з нульовим дипольним моментом. Твердий сульфур(VI) оксид сірчаний утворює кілька поліморфних модифікацій. У льодоподібних $\gamma\text{-SO}_3$ (т. пл. 17°C) тетраедри SO_4 зв'язані спільними вершинами в циклічні тримери S_3O_9 (рис. 3.2, б). У асбестоподібних модифікаціях тетраедри SO_4 утворюють спіральні ланцюги (рис. 3.2, в).

При плавленні SO_3 перетворюється в рідину, що складається головним чином з тримерів. В газовій фазі при низьких температурах тримерні частинки знаходяться в рівновазі з мономерами. За звичайних умов сульфур(VI) оксид – безбарвна рідина з $t_{\text{пл}}=16,8^\circ\text{C}$; добре розчиняється у воді.

SO_3 – одна з найбільш реакційноздатних сполук. Він проявляє окисні властивості, наприклад, перетворює вугілля на вуглекислий газ:



Особливості взаємодії SO_3 з галогеноводнями пов'язані з ростом відновних властивостей в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$. Окисні властивості SO_3 посилюються із зростанням температури. При слабкому нагріванні SO_3 реагує з газоподібним HCl , утворюючи хлорсульфонову кислоту HSO_3Cl :



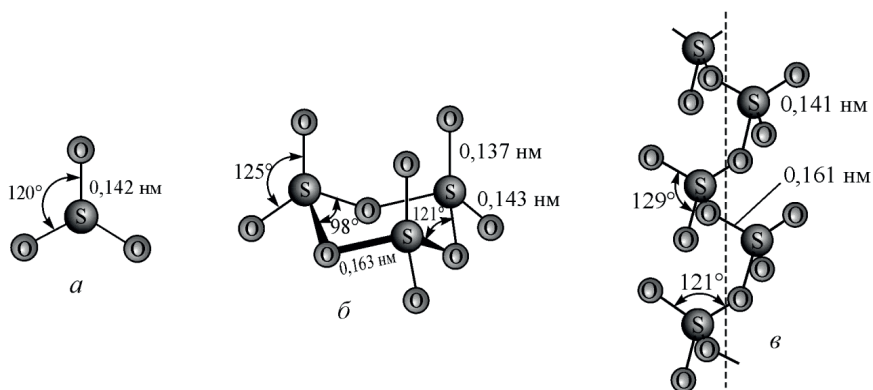


Рис. 3.2. Будова сульфур(VI) оксиду SO_3 : *a* – в газовій фазі; *б* – льодоподібна модифікація $\gamma\text{-SO}_3$; *в* – асбестоподібна $\beta\text{-SO}_3$

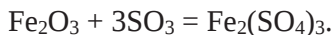
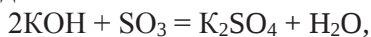
При підвищенні температури HCl відновлює SO_3 до SO_2 з одночасним утворенням Cl_2 . При дії на HBr при 0°C виділяються SO_2 і вільний бром:



Йодоводнем SO_3 відновлюється до H_2S навіть при охолодженні нижче 0°C :



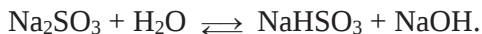
Сульфур(VI) оксид реагує з лугами, основними та амфотерними оксидами:



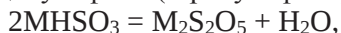
Остання реакція служить для очищення промислових газів від слідів SO_3 .

Сульфур(VI) оксид бурхливо взаємодіє з водою з виділенням великої кількості теплоти (90 кДж/моль). Цікаво, що газоподібний SO_3 погано поглинається водою, оскільки утворює туман. Саме тому в промисловості для його поглинання використовують не воду, а концентровану сульфатну кислоту. При цьому утворюється олеум, що складається з полісульфатних кислот $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Сульфитна кислота H_2SO_3 в індивідуальному стані не виділена. У розчинах сульфитної кислоти та її солей існують іони: HSO_3^- , SO_3^{2-} , HS_2O_5^- і $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$. H_2SO_3 утворює два ряди солей: середні – сульфіти, і кислі – гідрогенсульфіти. Багато сульфітів, за виключенням солей лужних металів і амонію, погано розчинні у воді. Розчинні сульфіти сильно гідролізуються:

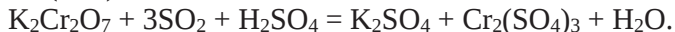


Спроби виділити гідрогенсульфіти легких лужних металів при насиченні розчинів їх сульфітів SO_2 призводять до отримання несиметричних дисульфітів (піросульфітів):

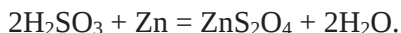


в яких реалізується зв'язок $-\text{S}-\text{S}-[\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_3]^{2-}$, а не $-\text{S}-\text{O}-\text{S}-$. У водному розчині вони знову перетворюються на гідрогенсульфіти. У твердому стані виділені лише кислі сульфіти з великими катіонами (RbHSO_3 , CsHSO_3), що стабілізують гідрогенсульфіт-іон.

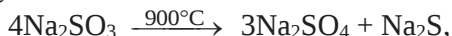
Сульфур в сульфіт-іоні може як підвищувати, так і знижувати ступінь окиснення, тобто виступати в якості відновника або окисника. Сульфітна кислота і її солі мають яскраво виражені відновні властивості, окиснюючись при цьому до сульфату:



При взаємодії з більш сильними відновниками сульфітна кислота виявляє окисні властивості:



Тверді сульфіти лужних металів при сильному нагріванні диспропорціонують:



а солі лужноземельних металів розкладаються у вакуумі до оксидів:



а на повітрі окиснюються до сульфатів.

Сульфатна кислота. У молекулі H_2SO_4 Сульфур тетраедрично оточений чотирма атомами Оксигену, два з яких входять до складу гідроксильних груп. Довжини зв'язків у молекулі H_2SO_4 такі, що зв'язки $\text{S}-\text{O}$ можна вважати подвійними, а зв'язки $\text{S}-\text{OH}$ – одинарними. Безбарвні, схожі на кригу кристали H_2SO_4 мають шарувату структуру, кожна молекула H_2SO_4 з'єднана з чотирма сусідніми молекулами міцними водневими зв'язками, утворюючи єдиний просторовий каркас (рис. 3.3). При температурі $10,3^\circ\text{C}$ H_2SO_4 плавиться з утворенням важкої ($d=1,838$ г/мл при 15°C) маслянистої рідини, що кипить з розкладанням при 300°C . Така кислота димить на повітрі. Структура рідкої H_2SO_4 така ж, як твердої, тільки щільність просторового каркаса порушена, і його можна представити як сукупність мікрокристалів, що постійно змінюють свою форму.

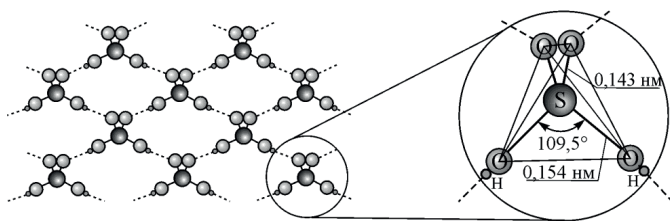
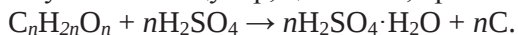


Рис. 3.3. Будова твердої сульфатної кислоти

Сульфатна кислота змішується з водою в будь-яких пропорціях, процес супроводжується утворенням різних гідратів $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Теплота гідратації настільки велика (приблизно 880 кДж/моль), що суміш може навіть закипіти, розбризкуючи і викликаючи опіки шкіри і руйнування одягу. Тому *необхідно додавати кислоту до води*, а не навпаки, оскільки при додаванні води до кислоти легша вода опиниться на поверхні кислоти, де і зосередиться вся теплота, що виділяється. У результаті може статися скипання і розбризкування.

Висока спорідненість сульфатної кислоти до води дозволяє використовувати її як водовід'ємний засіб. Здатність сульфатної кислоти віднімати воду настільки сильна, що вона витягує воду з аквакомплексів багатьох катіонів, а також з кислот, спиртів, вуглеводів та інших сполук, що не містять воду, але здатні перетворюватися з виділенням води. Наприклад, при взаємодії з концентрованою сульфатною кислотою обуглюються цукор, целюлоза, крохмаль:



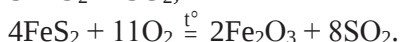
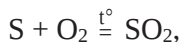
У лабораторній практиці використовують сульфатну кислоту з концентрацією 98,3%, її називають концентрованою. Вона являє собою азеотроп з т. кип. 339 °С і густиною 1,68 г/мл.

За структурними особливостями і аномаліями рідка H_2SO_4 схожа на воду. Тут та ж система сильних водневих зв'язків, що і у воді, майже такий же міцний просторовий каркас, такі ж аномально високі в'язкість, поверхневий натяг, температури плавлення і кипіння.

Промислове виробництво сульфатної кислоти здійснюється контактним способом (рис. 3.4).

Весь процес можна поділити на три стадії:

1. Добування SO_2 . Випалювання сірки або піриту проводять у спеціальній печі способом випалювання в киплячому шарі:



Випалювальний газ, який крім SO_2 містить домішки, піддають ретельному очищенню в пилоуловлювачах та осушують концентрованою сульфатною кислотою (рис. 3.4).

2. Добування SO_3 . Окиснення SO_2 до SO_3 здійснюють контактним способом при $t = 400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ і наявності каталізатора (V_2O_5 , Fe_2O_3 , Pt):



3. Поглинання SO_3 водою неефективне: утворюється «туман» з краплин сульфатної кислоти, який довго конденсується, тому SO_3 поглинають концентрованою H_2SO_4 . Утворюється олеум, з якого можна добути сульфатну кислоту потрібної концентрації.

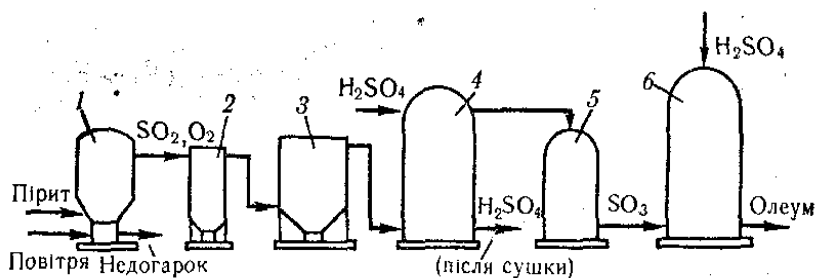
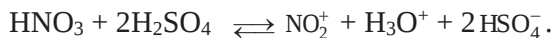


Рис. 3.4. Схема виробництва сульфатної кислоти: 1 – піч для випалювання; 2,3 – пилоуловлювачі; 4 – осушувальна башта; 5 – контактний апарат; 6 – поглинальна башта

Кислотні властивості H_2SO_4 виражені сильно, і при розчиненні в безводній сірчаній кислоті більшість сполук, що традиційно вважаються кислотами (CH_3COOH , HNO_3 , H_3PO_4 та ін.), поведуться як основи, приєднуючи протон від H_2SO_4 і підвищуючи концентрацію аніонів HSO_4^- :



Розведена сульфатна кислота реагує з активними металами (в ряду напруг – до водню). Окисником в таких випадках є Гідроген молекули H_2SO_4 , який змінює ступінь окиснення з +1 до 0:



Концентрована сульфатна кислота – сильний окисник. Окисником є Сульфур молекули H_2SO_4 , який має найвищу позитивну ступінь окиснення +6. Реагує з:

- з активними металами; продукти – S або H₂S:

$$4\text{Mg} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) = 4\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O},$$
- з малоактивними металами; продукт - SO₂:

$$2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O},$$
- з неметалами; продукт - SO₂:

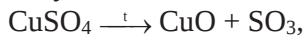
$$\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Концентрована H₂SO₄ за звичайних умов не діє (пасивує) на залізо, хром, нікель, титан.

Сульфатна кислота утворює два ряди солей: сульфати і гідроген-сульфати. Середні солі сірчаної кислоти – сульфати утворюються усіма металами. Більшість сульфатів добре розчинні у воді. Багато з них утворюють кристалогідрати і є найбільш поширеними і вживаними сполуками цих металів. Такі сульфати Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ – так звані *купороси*: мідний CuSO₄·5H₂O, залізний FeSO₄·7H₂O, цинковий ZnSO₄·7H₂O, нікелевий NiSO₄·7H₂O. Велике значення мають також добре розчинні у воді сульфати лужних металів, передусім, Na₂SO₄ і K₂SO₄. Погано розчинні лише сульфати кальцію, стронцію, барію, плюмбуму та аргентуму.

Крім простих, відомі подвійні сульфати, що знаходять широке і різноманітне застосування – *галуни* M⁺M³⁺(SO₄)₂·12H₂O (M⁺ = Na⁺, K⁺, NH₄⁺; M³⁺ = Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺).

Сульфати K, Na та Ba стійкі до 1200 °C, сульфати Cu(II), Al та Fe(III) розкладаються на метал оксид та SO₃, а метали, важчі за Cu, – до металу, SO₂ та кисню:



Гідрогенсульфатів відомо тільки два: NaHSO₄ і KHSO₄, які так само, як і відповідні їм середні сульфати, добре розчинні у воді.

Оксигенвмісні кислоти сульфуру(VI). Сульфур(VI) утворює безліч оксигенвмісних кислот, більшість з яких зручно розглядати як результат формального заміщення в H₂SO₄ кінцевого атому Оксигену або гідроксильної групи на ізоелектронні частинки.

Заміщенням в H₂SO₄ кінцевого атому Оксигену на атом Сульфуру (рис. 3.5) можна формально отримати тіосульфатну кислоту H₂S₂O₃. Гідроксильна група –ОН в H₂SO₄ може бути замінена на гідропероксогрупу –ООН з утворенням пероксомоносульфатної кислоти (кислоти Каро) H₂SO₅, а також на атом галогену X (X = F, Cl, Br) з утворенням галогенсульфонових кислот HSO₃X, які є сильними електролітами.

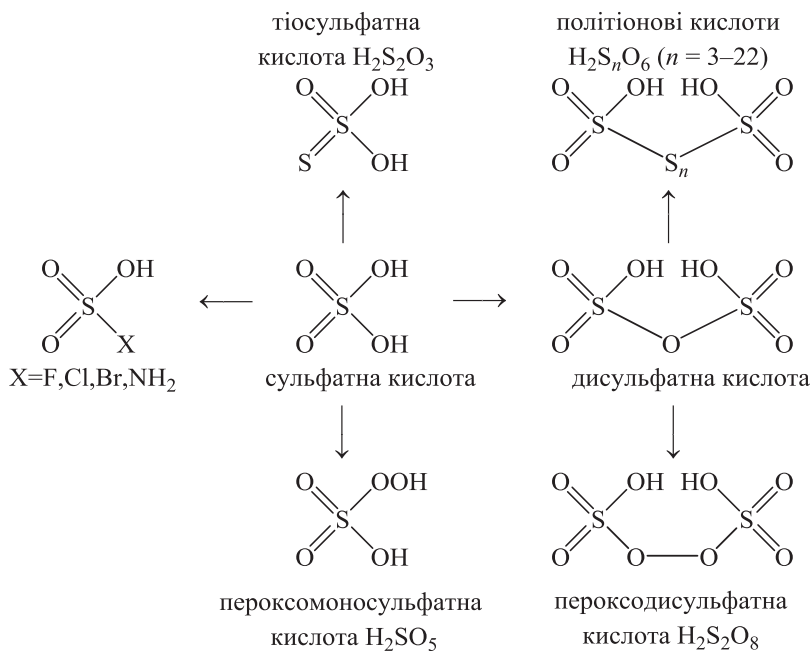
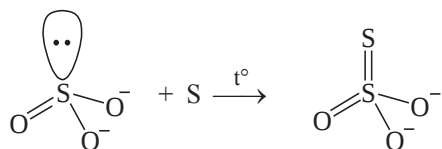


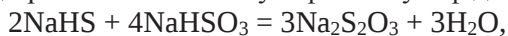
Рис 3.5. Генетичний зв'язок оксигенвмісних кислот сульфуру(VI)

Тіосульфатна кислота і тіосульфати. При кип'ятінні розчину натрій сульфіту з порошком сірки утворюється натрій тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

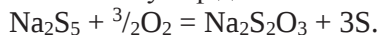


Вільна тіосульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у присутності води розпадається:
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$,
 тому виділити її з водних розчинів неможливо.

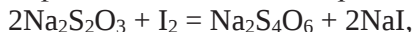
На відміну від кислоти її солі стійкі і легко утворюються при взаємодії розчинів кислих сульфітів і сульфідів:



при одночасному пропусканні через розчин лугу SO_2 і H_2S , а також при окисненні полісульфідів киснем повітря:



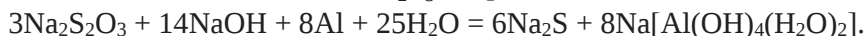
В зв'язку з наявністю атома сірки в ступіні окиснення -2 іон $S_2O_3^{2-}$ має відновні властивості. Наприклад, слабкими окисниками (I_2 , Fe^{3+}) тиосульфат окиснюється до тетратіонату:



а більш сильними окисниками – до сульфату або гідрогенсульфату:



Сильними відновниками іон $S_2O_3^{2-}$ переводиться в похідні S^{2-} :



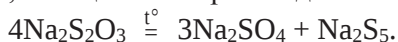
Тиосульфат-іон – сильний комплексоутворювач, що використовується у фотографії для видалення з фотоплівки невідновленого аргентум(I) броміду:



Металами іон $S_2O_3^{2-}$ координується через атом Сульфуру, тому тиосульфатні комплекси легко перетворюються у відповідні сульфіді:



З похідних тиосульфатної кислоти важливе значення має лише натрієва сіль. Тиосульфат натрію з водних розчинів кристалізується у вигляді великих кристалів $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. При температурі $49,5^\circ C$ сіль плавиться в своїй кристалізаційній воді, близько $100^\circ C$ зневоднюється, а вище $220^\circ C$ розкладається:



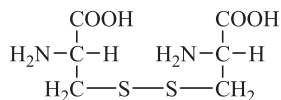
Застосування сполук Сульфуру. Полісульфіди лужних металів, амонію, кальцію і барію використовуються як пестициди з широким діапазоном дії. Сульфіді лужних металів, особливо Na_2S , використовують у шкіряному виробництві, в сухих батареях Li/S і Na/S , а також при збагаченні металевих руд відділенням їх від порожньої породи флотацією. Сульфіти і піросульфіти широко використовують в якості відбілювачів при виробництві паперової маси і як відновників при обробці фотоматеріалів. Один із найважливіших продуктів хімічної промисловості – сульфатна кислота – використовується у виробництві добрив, в органічному синтезі, для очищення нафтопродуктів, у гідрометалургії.

3.5.3. Біологічна роль елементів VIA-групи та їх застосування у фармації та медицині

Сульфур – макроелемент, як і Оксиген, життєво необхідний. Додаткова потреба дорослої людини в Сульфурі $\approx 4-5$ г. Сульфур входить до складу багатьох біомолекул – білків, амінокислот (цистеїну, цистину,

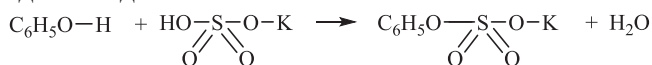
метіоніну та ін.), гормонів (інсуліну), вітамінів (В1). Багато Сульфуру міститься в кератині волосся, кістках, нервовій тканини.

Утворення гомоланцюгів з атомів Сульфуру характерно для його сполук, що виконують істотну біологічну роль в процесах життєдіяльності. Так, у молекулах амінокислоти – цистину є дисульфідний місток -S-S-:



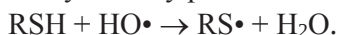
Характерно для Сульфуру і утворення сульфгідрильної групи-SH, яка присутня в амінокислоті цистеїні, білках, ферментах.

У живих організмах Сульфур, що входить до складу амінокислот, окиснюється. Ендогенна сульфатна кислота, що утворюється, в організмі бере участь у знешкодженні отруйних сполук – фенолу, крезолу, індолу, що виробляються в кишечнику з амінокислот мікробами. З усіма цими сполуками H_2SO_4 утворює відносно нешкідливі речовини – кон'югати, у вигляді яких вони і виводяться з організму. Наприклад, з сечею людини виділяється кон'югат:



При окисленні тіолових груп можливе утворення дисульфідних зв'язків і, навпаки, при відновленні зв'язків-S-S-утворюються SH-групи, тобто ці переходи оборотні: $\text{R}_1-\text{S}-\text{S}-\text{R}_2 \rightleftharpoons \text{R}_1-\text{SH} + \text{R}_2\text{SH}$.

Деякою мірою цей зворотній перехід захищає організм від радіаційних уражень. Під впливом іонізуючого випромінювання в результаті радіолізу води в організмі утворюються вільні радикали, в тому числі дуже активні $\text{H}\cdot$ та $\text{HO}\cdot$, які ініціюють процеси окиснення. SH-групи вступають у реакції з вільними радикалами:



Радикали $\text{RS}\cdot$ малоактивні, вони запобігають впливу активних радикалів на нуклеїнові кислоти та інші біомолекули.

Ряд білків, що містять цистеїн $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ і важливий метаболіт кофермент А, мають гідрогенсульфідні (тіолові) групи-SH і поведуться як біонеорганічні похідні сірководню. Деякі фотосинтезуючі бактерії, наприклад зелені сірчані бактерії, як донор Гідрогену використовують сірководень: $h\nu + 2\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$.

Ці бактерії замість кисню O_2 виділяють елементну сірку - продукт окиснення H_2S . Сірководень – вельми токсична речовина, оскільки є інгібітором ферменту цитохромоксидази – переносника електронів у

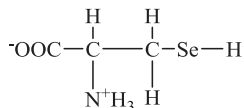
дихальному ланцюзі. Він блокує перенос електронів з цитохромоксидази на кисень.

Сульфур(IV, VI) оксиди також відносяться до токсичних речовин. На вищих тварин оксид SO_2 діє насамперед як подразник слизової оболонки дихальних шляхів. Токсичним є цей газ і для рослин. У промислових районах, де спалюється багато вугілля, що містить велику кількість сполук сірки, в атмосферу виділяється SO_2 . Розчиняючись у воді, що знаходиться на листках, SO_2 утворює розчин сульфітної кислоти, який окислюється до H_2SO_4 :



Атмосферна волога з розчиненими SO_2 і H_2SO_4 випадає нерідко у вигляді кислотних дощів, що призводять до загибелі рослинності.

Селен відноситься до мікроелементів. Нестача Селену в організмі призводить до зменшення концентрації ферменту глутатіонпероксидази та окиснення ліпідів і сірковмісних амінокислот. В активному центрі глутатіонпероксидази міститься залишок незвичайної амінокислоти – селеноцистеїну:



Цей фермент разом з білком глутатіоном захищає клітини від руйнівної дії органічних пероксидів ROOH і H_2O_2 .

Добре відома і здатність Селену охороняти організм від отруєння ртуттю і кадмієм. Цікавим є і факт взаємозв'язку між високим вмістом Селену в раціоні і низькою смертністю від раку.

У великих дозах Селен токсичний. Розпад сполук Селену в організмі тварин призводить до виділення високотоксичного диметилселену $\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3$, що має часниковий запах. При взаємодії кислоти H_2SeO_3 з глутатіоном GSH утворюються сполуки, що містять групу -S-Se-S- :



Під дією ферментів ці сполуки відновлюються до H_2Se , який потім приєднує метильні групи, утворюючи диметилселен.

Токсична дія селенітів $\text{M}^{2+}\text{SeO}_3$ і селенатів $\text{M}^{2+}\text{SeO}_4$ на сільськогосподарських тварин давно відома. Пов'язані з Селеном захворювання худоби спостерігалися в місцях, де в ґрунті в підвищених кіль-

костях присутні ці солі. У живих організмах селенати і сульфати – антагоністи. Так, введення сульфатів призводить до виведення з організму надлишкових селеновмістних сполук.

Телур виявлений в живих організмах, норма його вмісту в тканинах і органах не встановлена. Не з'ясоване і питання, чи грає він яку-небудь біологічну роль в живих організмах. Відомо тільки, що введення в організм в надлишку сполук Телуру веде, як і у випадку Селену, до заміщення Сульфуру в тіолових групах, що призводить до інгібування ферментів.

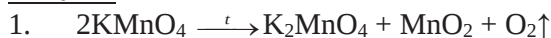
Дані про вплив *полонію* на живі організми не знайдені.

?

Приклади розв'язування задач

Задача.1. Який об'єм кисню (н. у.) можна отримати при нагріванні 351 г калій перманганату, що містить 10% домішків. Розрахувати об'єм кисню при 20 °С та тиску 110 кПа.

Рішення



$\omega(\text{KMnO}_4) = 90\%$ або 0,9 з урахуванням домішків

$m(\text{KMnO}_4) = 0,9 \cdot 351 \text{ г} = 316 \text{ г}$.

$$v(\text{KMnO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{316}{158} = 2 \text{ моль}; \quad M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль}$$

$$\frac{v(\text{KMnO}_4)}{v(\text{O}_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow v(\text{O}_2) = \frac{v(\text{KMnO}_4)}{2} = \frac{2}{2} = 1 \text{ моль}$$

$$V_0(\text{O}_2) \text{ (н. у.)} = v \cdot V_m = 1 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \text{ л}$$

2. Розрахуємо об'єм кисню при $p = 110 \text{ кПа}$, $T = 293 \text{ К}$ за об'єднаним газовим законом:

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}, \text{ де } P_0 = 101,325 \text{ кПа}; T_0 = 273 \text{ К}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{T \cdot P_0 \cdot V_0}{P \cdot T_0} = \frac{293 \cdot 101,325 \cdot 22,4}{110 \cdot 273} = 22,15 \text{ л}$$

Відповідь. Об'єм кисню 22,15 л.

Задача 2. При розкладі 49 г невідомої речовини виділилось 13,44 л кисню і залишилась тверда сполука, що містить 52,35% Калію та 47,65% Хлору. Визначити формулу невідомої речовини.

Рішення. 1. До складу невідомої речовини, яку розклали входить Калій, Хлор та Оксиген $\text{K}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$.

Розрахуємо масу кисню, що виділився:

$$\frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_m} \Rightarrow m(\text{O}_2) = \frac{V(\text{O}_2) \cdot M(\text{O}_2)}{V_m} = \frac{13,44 \text{ л} \cdot 32 \text{ г/моль}}{22,4 \text{ л/моль}} = 19,2 \text{ г}$$

2. Маса залишку дорівнює $49 - 19,2 = 29,8$ г

Маса Калію в ньому:

$$29,8 \text{ г} \quad - \quad 100\%$$

$$m(K) \quad - \quad 52,35\%$$

$$m(K) = \frac{29,8 \cdot 52,35\%}{100\%} = 15,6 \text{ г}; m(Cl) = 29,8 - 15,6 = 14,2 \text{ г}.$$

3. У сполучі $K_xCl_yO_z$:

$$x : y : z = \frac{m(K)}{M(K)} : \frac{m(Cl)}{M(Cl)} : \frac{m(O)}{M(O)}$$

$$x : y : z = \frac{15,6}{39} : \frac{14,2}{35,5} : \frac{19,2}{16}$$

$$x : y : z = 0,4 : 0,4 : 1,2$$

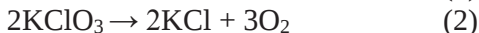
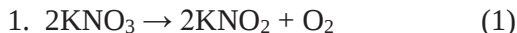
$$x : y : z = 1 : 1 : 3$$

Вихідна сполука $KClO_3$ – калій хлорат.

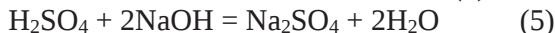
Відповідь. $KClO_3$.

Задача 3. Суміш калій хлорату і калій нітрату з каталітичною добавкою MnO_2 нагріли до повного припинення виділення газу. Цей газ пропустили через трубку з нагрітою міддю. Речовину, що утворилась, обробили 53,1 мл розчину H_2SO_4 (масова частка 19%, $\rho = 1,13$ г/мл). Для нейтралізації кислоти, яка залишилась, знадобилось 25 мл розчину $NaOH$ з концентрацією 1,6 моль/л. Обчислити об'єм газу, що виділився.

Рішення



Газ, що виділився – кисень.



Визначимо кількість H_2SO_4 у використаному розчині:

$$m(H_2SO_4) = \omega \cdot V_{p-ny} \cdot \rho = 0,19 \cdot 53,1 \text{ мл} \cdot 1,13 \text{ г/мл} = 11,4 \text{ г}.$$

$$\nu_{\text{вих}}(H_2SO_4) = \frac{m}{M} = \frac{11,4}{98} = 0,120 \text{ моль}; M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$$

3. Обчислимо кількість $NaOH$, що вступив у реакцію (5):

$$C(NaOH) = \frac{\nu(NaOH)}{V_{p-ny}} \Rightarrow \nu(NaOH) = C(NaOH) \cdot V_{p-ny} = 1,6 \text{ моль/л} \cdot 0,025 \text{ л} = 0,04 \text{ моль}$$

Після реакції (4) залишилось H_2SO_4 :

$$\frac{\nu_{\text{зал}}(H_2SO_4)}{\nu(NaOH)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu_{\text{зал}}(H_2SO_4) = \frac{\nu(NaOH)}{2} = \frac{0,04}{2} = 0,02 \text{ моль}$$

4. В (4) прореагувало H_2SO_4 : $v_{\text{прор}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = v_{\text{вих}} - v_{\text{зал}} = 0,12 - 0,02 = 0,1$ моль

з (4) і (3): $v(\text{H}_2\text{SO}_4) = v(\text{CuO}) = 2 \cdot v(\text{O}_2) \Rightarrow v(\text{O}_2) = \frac{v(\text{CuO})}{2} = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ моль}$

$V(\text{O}_2) = v \cdot V_m = 0,05 \cdot 22,4 = 1,12 \text{ л}$

Відповідь. Об'єм кисню 1,12 л.

Задача 4. В 40 г насиченого водного розчину ферум(II) хлориду внесли 10 г безводної солі. Отриману суміш нагріли до повного розчинення, а потім охолодили до вихідної температури. При цьому випало 24,3 г осаду кристалогідрату. Встановити формулу кристалогідрату, якщо відомо, що насичений розчин містить 38,5% безводної солі.

Рішення

1. $\text{FeCl}_2 + n\text{H}_2\text{O} = \text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

після випадіння осаду кристалогідрату кінцевий розчин матиме масу

$m_{\text{к}}(\text{р-ну}) = m_{\text{вих}}(\text{р-ну}) + m_{\text{(безв. солі)}} - m_{\text{осаду}} = 40 + 10 - 24,3 = 25,7 \text{ г}$

Кінцевий розчин, як і вихідний є насиченим з $\omega(\text{FeCl}_2) = 0,385$

У вихідному розчині:

$m_{\text{вих}}(\text{FeCl}_2) = \omega \cdot m_{\text{вих р-ну}} = 0,385 \cdot 40 = 15,4 \text{ г.}$

У кінцевому розчині: $m_{\text{к}}(\text{FeCl}_2) = \omega \cdot m_{\text{к р-ну}} = 0,385 \cdot 25,7 = 9,9 \text{ г.}$

2. У складі 24,3 г кристалогідрату, що випав, було

$m(\text{FeCl}_2) = m_{\text{вих}}(\text{FeCl}_2) + m_{\text{(безв. солі)}} - m_{\text{к}}(\text{FeCl}_2) = 15,4 + 10 - 9,9 = 15,5 \text{ г}$

3. $v(\text{FeCl}_2) = v(\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$; $M(\text{FeCl}_2) = 127 \text{ г/моль}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$

$\frac{m(\text{FeCl}_2)}{M(\text{FeCl}_2)} = \frac{m(\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})}{M(\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})}$

$\frac{15,5}{127} = \frac{24,3}{127 + 18 \cdot n}$

$15,5(127 + 18 \cdot n) = 127 \cdot 24,3 \quad n = 4$

Відповідь: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Задача 5. Розчин купрум(II) сульфату масою 150 г (масова частка солі 12%) знаходиться у відкритому посуді. В результаті випаровування води та кристалізації пентагідрату купрум(II) сульфату маса розчину зменшилась на 50 г, а масова частка солі не зменшилась. Обчислити масу води, що випарилась.

Рішення

1. У вихідному розчині було CuSO_4 :

$m_{\text{вих}}(\text{CuSO}_4) = m_{\text{р-ну}} \cdot \omega = 150 \cdot 0,12 = 18 \text{ г.}$

Маса кінцевого розчину $150 - 50 = 100 \text{ г}$, у цьому розчині залишилось

$m_{\text{зал}}(\text{CuSO}_4) = m_{\text{р-ну}} \cdot \omega = 100 \cdot 0,12 = 12 \text{ г}$

Тобто, пішло з розчину $18 - 12 = 6 \text{ г CuSO}_4$

2. Випав в осад кристалогідрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$$v(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = v(\text{CuSO}_4) = 0.0375 \text{ моль}$$

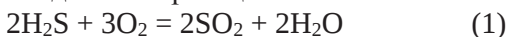
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = v \cdot M = 0,0375 \cdot 250 = 9,375 \text{ г}$; $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250 \text{ г/моль}$. Маса розчину зменшилась на 50 г, тобто води випарилось з розчину: $m(\text{H}_2\text{O}) = 50 - 9,375 = 40,625 \text{ г}$

Відповідь. Маса води 40,625 г.

Задача 6. Газ, що отримали при спалюванні сірководню у надлишку кисню, прореагував з 250 мл 25%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,28 \text{ г/мл}$) з утворенням кислої солі. Розрахувати об'єм витраченого сірководню (н. у.).

Рішення

1. Проходять такі реакції:



2. Розрахуємо масу NaOH , що вступив у реакцію (2):

$$m(\text{NaOH}) = \omega \cdot m_{\text{р-ну}} = \omega \cdot V \cdot \rho = 0,25 \cdot 250 \text{ мл} \cdot 1,28 \text{ г/мл} = 80 \text{ г}$$

$$v(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{80 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}; M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$3(2): v(\text{SO}_2) = v(\text{NaOH}) = 2 \text{ моль}$$

$$3. \text{ З рівняння (1): } v(\text{H}_2\text{S}) = v(\text{SO}_2) = 2 \text{ моль}$$

$$V(\text{H}_2\text{S}) = v \cdot V_m = 2 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 44,8 \text{ л}$$

Відповідь. Об'єм H_2S дорівнює 44,8 л.

Задача 7. У двох літрах води розчинили 134,4 л сульфур оксиду, який містить 50% Сульфур. Розрахувати об'єм 25%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,28 \text{ г/мл}$), який необхідно додати до отриманого розчину, щоб утворилась середня сіль.

Рішення

1. Визначимо формулу сульфур оксиду S_xO_y :

$$x : y = v(\text{S}) : v(\text{O}) = \frac{\omega(\text{S})}{M(\text{S})} : \frac{v(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{50}{32} : \frac{50}{16} = 1,56 : 3,12 = 1 : 2$$

Формула оксиду SO_2 .

2. При розчиненні SO_2 у воді утворюється сульфітна кислота:

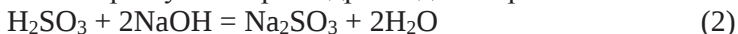


$$v(\text{SO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{134,4 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 6 \text{ моль}; v(\text{SO}_2) = v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = v \cdot M = 6 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 108 \text{ г}; M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$$

Тобто вода у надлишку.

3. Сульфітна кислота реагує з натрій гідроксидом за рівнянням:



$$\frac{\nu(\text{NaOH})}{\nu(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{2}{1} \Rightarrow \nu(\text{NaOH}) = 2\nu(\text{H}_2\text{SO}_3) = 2 \cdot 6 \text{ моль} = 12 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = \nu \cdot M = 12 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 480 \text{ г}; M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$4. \omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m_{\text{р-ну}}} = \frac{m(\text{NaOH})}{V_{\text{р-ну}} \cdot \rho_{\text{р-ну}}} \Rightarrow V_{\text{р-ну}} = \frac{m(\text{NaOH})}{\omega(\text{NaOH}) \cdot \rho_{\text{р-ну}}}$$

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{480 \text{ г}}{0,25 \cdot 1,28 \text{ г/мл}} = 1500 \text{ мл} = 1,5 \text{ л}$$

Відповідь. Об'єм 25%-ного розчину NaOH – 1,5 л

Задача 8. Для повного виділення осаду купрум(II) сульфідом з 291 мл 10%-вого розчину купрум(II) сульфату використали газ, що отримали при взаємодії 17,6 г ферум(II) сульфідом з надлишком хлоридної кислоти. Обчислити густину 10%-го розчину купрум(II) сульфату.

Рішення

1. При взаємодії ферум(II) сульфідом з хлоридною кислотою утворюється сірководень: $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ (1).

$$\nu(\text{FeS}) = \frac{m}{M} = \frac{17,6 \text{ г}}{88 \text{ г/моль}} = 0,2 \text{ моль}; M(\text{FeS}) = 88 \text{ г/моль}$$

З рівняння (1) $\nu(\text{H}_2\text{S}) = \nu(\text{FeS}) = 0,2 \text{ моль}$

2. $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ (2)

З рівняння (2): $\nu(\text{CuSO}_4) = \nu(\text{H}_2\text{S}) = 0,2 \text{ моль}$

$$m(\text{CuSO}_4) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 32 \text{ г}; M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}$$

Для розчину CuSO_4 :

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{m_{\text{р-ну}}} = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{V_{\text{р-ну}} \cdot \rho_{\text{р-ну}}} \Rightarrow \rho_{\text{р-ну}} = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{\omega(\text{CuSO}_4) \cdot V_{\text{р-ну}}} = \frac{32 \text{ г}}{0,1 \cdot 291 \text{ мл}} = 1,1 \text{ г/мл}$$

Відповідь. Густина 10%-го розчину CuSO_4 – 1,1 г/мл

Задача 9. Визначити масу 24,5%-го розчину H_2SO_4 , в якому потрібно розчинити 120 г сульфур(VI) оксиду, щоб отримати розчин з масовою часткою H_2SO_4 49%.

Рішення

1. Позначимо масу вихідного розчину сульфатної кислоти – x г, тоді в ньому міститься H_2SO_4 : $m_{\text{вих}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \omega \cdot m_{\text{р-ну}} = 0,245x \text{ г}$

2. При розчиненні SO_3 у розчині сульфатної кислоти, сульфур(VI) оксид реагує з водою: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$

$$\nu(\text{SO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{120 \text{ г}}{80 \text{ г/моль}} = 1,5 \text{ моль}; M(\text{SO}_3) = 80 \text{ г/моль}$$

З рівняння реакції: $\nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{SO}_3) = 1,5 \text{ моль}$

З сульфур(VI) оксиду додатково утворилось H_2SO_4 :

$$m_{\text{ув}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu \cdot M = 1,5 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 147 \text{ г}; M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}.$$

Маса утвореного розчину складається з маси вихідного розчину і маси розчиненого SO_3 : $M_{\text{р-ну}} = (x + 120) \text{ г}.$

У цьому розчині міститься сульфатної кислоти:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m_{\text{вих}}(\text{H}_2\text{SO}_4) + m_{\text{утв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,245x + 147$$

В утвореному розчині $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49\%$ або 0,49

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ну}}}$$

$$0,49 = \frac{0,245x + 147}{x + 120}$$

$$0,49(x + 120) = 0,245x + 147$$

$$0,49x + 58,8 = 0,245x + 147$$

$$0,49x - 0,245x = 147 - 58,8$$

$$0,245x = 88,2$$

$$x = 360 \text{ (г)}$$

Відповідь. Маса вихідного розчину 360 г.

Задача 10. При взаємодії газу, що отримано при випалюванні 8,8 г ферум(II) сульфіді і 12 г піриту, з розчином натрій гідроксиду утворилась середня сіль. Розрахувати об'єм витраченого 25%-ного розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,28 \text{ г/мл}$).

Рішення

1. При випалюванні ферум(II) сульфіді і піриту утворюється сульфур (IV) оксид: $4\text{FeS} + 7\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2\uparrow$ (1)

$$v(\text{FeS}) = \frac{m}{M} = \frac{8,8 \text{ г}}{88 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}; M(\text{FeS}) = 88 \text{ г/моль}$$

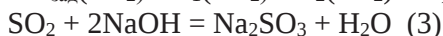
$$\text{з (1): } v_1(\text{SO}_2) = v(\text{FeS}) = 0,1 \text{ моль}$$

$$2. 4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \quad (2)$$

$$v(\text{FeS}_2) = \frac{m}{M} = \frac{1,2 \text{ г}}{120 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль}; M(\text{FeS}_2) = 120 \text{ г/моль}$$

$$3 (2): \frac{v(\text{FeS}_2)}{v_2(\text{SO}_2)} = \frac{4}{8} = \frac{1}{2} \Rightarrow v_2(\text{SO}_2) = 2 \cdot v(\text{FeS}_2) = 2 \cdot 0,01 \text{ моль} = 0,02 \text{ моль}$$

$$3. v_{\text{зад}}(\text{SO}_2) = v_1(\text{SO}_2) + v_2(\text{SO}_2) = 0,1 + 0,02 = 0,12 \text{ моль}$$



$$3 \text{ рівняння (3): } \frac{v(\text{NaOH})}{v(\text{SO}_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow v(\text{NaOH}) = 2v(\text{SO}_2) = 2 \cdot 0,12 = 0,24 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = v \cdot M = 0,24 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 9,6 \text{ г}; M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{V_{\text{р-ну}} \cdot \rho_{\text{р-ну}}} \Rightarrow V_{\text{р-ну}} = \frac{m(\text{NaOH})}{\omega(\text{NaOH}) \cdot \rho_{\text{р-ну}}} = \frac{9,6 \text{ г}}{0,25 \cdot 1,28 \text{ г/мл}} = 75 \text{ мл}$$

Відповідь. Об'єм 25%-го розчину NaOH – 75 мл.



Завдання для самостійної роботи

1. На чому базується промисловий спосіб добування кисню – дистиляція зрідженого повітря? Які ще гази можна добути таким чином?
2. Напишіть структурну формулу молекули озону.
3. Маємо однакові маси KMnO_4 , KClO_3 та KNO_3 . З якої речовини можна отримати найбільшу кількість кисню, використавши каталізатор?
4. Закінчити рівняння реакцій, розставити коефіцієнти методом іонно-електронного балансу:
 - а) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \dots$
 - б) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CrCl}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
5. Навести вісім рівнянь реакцій в результаті яких утворюється кисень.
6. Навести приклад реакції диспропорціонування за участю сульфурвмісної сполуки.
7. Чому неможливо отримати водний розчин хром(III) сульфідів?
8. Завдяки якій властивості сульфатної кислоти її застосовують як осушник. Чи можна концентрованою H_2SO_4 осушити газів: кисень; сірководень, аміак?
9. Чим зумовлена різниця у властивостях H_2S та H_2O ? В чому вони подібні?
10. Закінчити рівняння реакцій та розставити коефіцієнти методом іонно-електронного балансу:
 - а) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц}) \rightarrow$
 - б) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - в) $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 - г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \dots$
11. Калій хлорат масою 12,25 г розклали. Утворився кисень, об'єм якого становить 336 мл (н. у.). Визначити масову частку KCl у суходому залишку. (6.33%).
12. Маємо рівні маси BaO_2 , KMnO_4 , KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Яку з вказаних речовин треба використати, щоб отримати при термічному розкладі найбільшу кількість кисню? (KNO_3).
13. Суміш трьох газів вибухнула у замкнутому посуді. Яка кислота утворилась при цьому і яка її концентрація у розчині, якщо перший газ був отриманий дією хлоридної кислоти на 21,45 г цинку, другий – розкладом 25,5 г натрій нітрату, а третій – дією надлишку

хлоридної кислоти на 2.61 г манган(IV) оксиду? (HCl ; 28,8%-вий розчин).

14. Через 2 л розчину сульфїтної кислоти з масовою часткою H_2SO_3 5% ($\rho = 1$ г/мл) пропустили 15 л сульфур(IV) оксиду. Яка масова частка сульфїтної кислоти в одержаному розчині? (7,58%).
15. Визначити маси сульфур(VI) оксиду і води, необхідних для одержання 600 мл розчину сульфатної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 24,5% ($\rho = 1,174$ г/мл). ($SO_3 - 140,88$ г; $H_2O - 563,52$ г).
16. Залізо масою 14 г сплавили з сіркою масою 4,8 г. До одержаної суміші додали хлоридну кислоту. Які гази при цьому виділяються і який їх об'єм (н. у.)? (3,36 л H_2S ; 2,24 л H_2).
17. Сульфур(IV) оксид, добутий в результаті повного згоряння 560 мл сірководню (н. у.), пропустили крізь розчин натрій гідроксиду масою 40 г з масовою часткою $NaOH$ 2,5%. Яка сіль утворилась? Визначити масову частку солі в розчині. (6,25%).
18. Який об'єм розчину сульфатної кислоти ($\rho = 1,8$ г/мл) з масовою часткою H_2SO_4 88% потрібно взяти для виготовлення розчину кислоти об'ємом 300 мл і густиною 1,3 г/мл з масовою часткою H_2SO_4 40%? (98,5 мл).
19. В 60 г насиченого водного розчину натрій сульфату внесли 10 г безводної солі. Отриману суміш нагріли до повного розчинення, а потім охолодили до вихідної температури. При цьому випало 35,4 г осаду кристалогідрату. Встановити формулу кристалогідрату, якщо насичений розчин містить 34,2% безводної солі. ($Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$).

3.6. ЕЛЕМЕНТИ VIIA-ГРУПИ

3.6.1. Загальна характеристика та хімічні властивості сполук елементів VIIA-групи

До елементів VIIA-групи належить Флуор, Хлор, Бром, Йод, Астат. Назва цих елементів – *галогени* (грецьк. «ті, що народжують солі») – обумовлено тим, що більшість їх сполук з металами являють собою типові солі (KF, NaCl і т. п.).

В основному стані атоми галогенів мають *електронну конфігурацію* ns^2np^5 , де n – головне квантове число (або номер періоду). Властивості Флуору, як і інших елементів другого періоду, відрізняються від властивостей більш важких аналогів. Електрони $2s^2$ і $2p^5$ атома Флуору слабо екрановані від ядра, що призводить до високої електронної густини і, відповідно, меншого радіусу, більшим значенням енергії іонізації і електронегативності. При переході від Флуору до Йоду розмір атомів збільшується, а енергія іонізації та електронегативність зменшуються. Спорідненість до електрона Флуору менше, ніж Хлору. Це пов'язано з сильним міжелектронним відштовхуванням. При переході від Хлору до Йоду спорідненість до електрона знижується через збільшення радіуса атома галогену. Флуор має високу електронегативність. Це призводить до того, що для Флуору з усіх можливих ступенів окиснення характерні тільки –1 і 0.

Приєднуючи електрон, атоми галогенів набувають стійку електронну конфігурацію благородних газів, тому в сполуках з електропозитивними металами вони існують у формі однозарядних аніонів Γ^- (Γ – галоген), що утворюють з катіонами іонні ґратки солей. З електро-негативними елементами галогени утворюють одинарні ковалентні сполуки, міцність яких залежить від природи елемента-партнера.

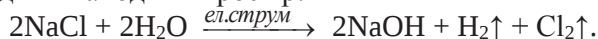
Окисна здатність галогенів плавно зменшується від Флуору до Йоду, у якого вона вже досить слабка. Ступінь окиснення –1 є найстійкішим у всіх галогенів.

Хлор, Бром і Йод можуть утворювати малостійкі геометрично різноманітні ковалентні сполуки з Флуором і Оксигеном, в яких вони проявляють ступені окиснення +1, +3, +4, +5, +6, +7 і грають роль центральних атомів. Стійкість сполук з вищими ступенями окиснення найбільша в Йоду і найменша у Бромі. Фторид-, хлорид-, бромід-, йодид-іони можуть входити до складу комплексних сполук в якості одноатомних монодентатних лігандів. Астат за своїми властивостями нагадує Йод. Сполуки з вищим ступенем окиснення At^{+7} не отримані.

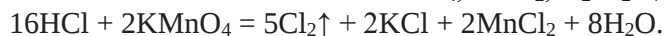
Природні неорганічні сполуки галогенів дуже нечисленні. Це наслідок конкуренції галогенів з Оксигеном, розповсюдженість якого в земній корі в 600 разів перевищує сумарну розповсюдженість галогенів. Флуор – розсіяний елемент. Родовища його мінералів *флюориту* CaF_2 і *криоліту* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ рідкісні. Основна ж маса знаходиться в фосфоритах, де він у вигляді *фторапатиту* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ супроводжує Фосфор, який також є розсіяним елементом. Хлор, навпаки, утворює численні родовища *галіту* (кам'яної солі) NaCl , *сильвіну* KCl , *сильвініту* $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, *карналіту* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та інших мінералів – хлоридів. Величезні маси хлоридів і супутніх їм бромідів і йодидів зосередженні в морській воді, соляних озерах, бурових водах і підземних розсолах. Бром і Йод добувають в основному з бурових вод. Маса Астату, що міститься в земній корі, обчислюється десятками міліграмів.

Фтор F_2 отримують електролізом розплавів фторидів лужних металів. Для зниження температури плавлення електролізу піддають фториди складу $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, що дозволяє проводити процес при температурі 100°C .

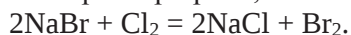
Промислове виробництво хлору засноване на електролізі концентрованого розчину NaCl в електролізері з діафрагмою, що розділяє катодний і анодний простір:



У лабораторних умовах хлор отримують взаємодією концентрованої соляної кислоти з окисниками – KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і т. п.:

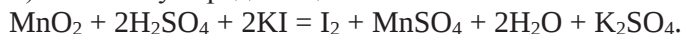


Бром, що міститься в морській воді (приблизно $0,065$ г/л) і бурових водах у вигляді бромідів, вилучають шляхом обробки реакційної суміші хлором при $\text{pH } 3,5$:

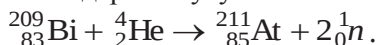


Розчин, що містить бром, обробляють содою, потім підкислюють і швидко утворений Br_2 переганяють з водяною парою.

Аналогічним чином з морської води, бурових вод і золи, яка утворюється при згорянні морських водоростей, виділяють йод. У лабораторії бром і йод одержують взаємодією галогенідів з окисниками (MnO_2) в кислому середовищі:



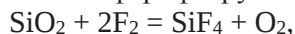
Астат ^{85}At (період напіврозпаду $t_{1/2} = 7, 21$ ч) отримують бомбардуванням ядер Бісмуту α -частинками:



Зважаючи на сильну радіоактивність, хімія сполук Астату вивчена недостатньо. Поки вдалося отримати лише розчини його сполук концентрацією 10^{-8} моль/л.

Хімічні властивості простих речовин. У газоподібному, рідкому і твердому станах галогени побудовані з двохатомних молекул Г_2 . У вільному вигляді всі галогени забарвлені: фтор – оранжево-жовтий, хлор – жовто-зелений газ, бром – червоно-коричнева рідина, йод – чорно-фіолетові кристали. Основні хімічні властивості простих речовин представлені в табл. 3.5.

В атмосфері фтору згорає вода, скляна вата і порошок кварцу:



розкладаються багато солей:

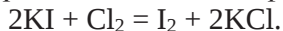


Таблиця 3.5

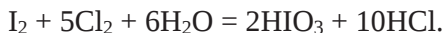
Хімічні властивості простих речовин галогенів

Реагент	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
He, Ne, Ar	He реагує	He реагує	He реагує	He реагує
Kr, Xe	EF_n ($n = 2, 4, 6$)	He реагує	He реагує	He реагує
Галогени	XF , XF_3 , XF_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); IF_7	ClF_n ($n = 1, 3, 5$); BrCl , ICl , I_2Cl_6	BrF_n ($n = 1, 3, 5$); BrCl , IBr	IF_n ($n = 1, 3, 5, 7$); ICl , IBr , I_2Cl_6
O_2	F_2O_2 , OF_2 (електричний розряд)	He реагує	He реагує	He реагує
S	SF_6 , S_2F_{10}	S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4	S_2Br_2	He реагує
N_2	He реагує	He реагує	He реагує	He реагує
P	PF_3 , PF_5	PCl_3 , PCl_5	PBr_3 , PBr_5	PI_3 , P_2I_4 , PI_5
H_2	3 вибухом у темноті	3 вибухом на світлі	Реагує ($t > 230^\circ\text{C}$, кат. Pt)	Рівновага $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ зміщена вліво
Лужні метали	MF	MCl	MBr	MI
Al	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
Fe	FeF_3	FeCl_3	FeBr_3 , FeBr_2	FeI_2 , Fe_3I_8
Cu	CuF_2	CuCl_2	CuBr_2	CuI
Au	AuF_3	AuCl_3	AuBr_3	AuI

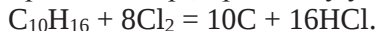
Від фтору до йоду окисна здатність зменшується, а відновна – збільшується. З цієї точки зору представляють інтерес процеси, що відбуваються при барботажі хлору через водний розчин калій йодиду. Спочатку хлор (як більш сильний окисник) витісняє йод з калій йодиду, що призводить до появи фіолетового забарвлення йоду:



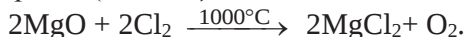
Далі надлишок хлору окиснює йод, і розчин при цьому знебарвлюється:



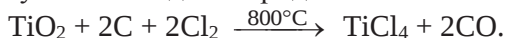
Реакції простих речовин з хлором відбуваються набагато спокійніше, ніж у випадку фтору. Запалені на повітрі вуглеводні продовжують горіти і в хлорі, при цьому утворюються хлороводень і сажа:



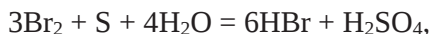
Хлор реагує також з оксидами деяких металів: магнію, алюмінію, заліза, вольфраму та ін. – з утворенням хлоридів (MgCl_2 , FeCl_3) або оксохлоридів (WO_2Cl_2):



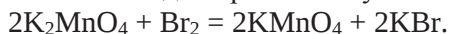
Хлорування суміші оксиду з вугіллям (відновне хлорування) дозволяє отримувати безводні хлориди багатьох металів:



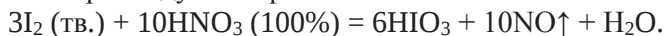
Бром, подібно до хлору, є сильним окисником, причому рідкий бром реагує з багатьма простими речовинами енергійніше ніж газоподібний хлор. У водному середовищі він окиснює сірку до сульфатної кислоти:



калій манганат – до перманганату:



Окисні властивості йоду виражені слабше, ніж інших галогенів. Йод не здатний окиснити не тільки кисень (як хлор і бром), але і сірку. Нижчі йодиди деяких перехідних металів (FeI_2) можна отримати прямим синтезом, що абсолютно неможливо у випадку хлоридів. У той же час для йоду характерні відновні властивості. Під дією хлору, бром, гідроген пероксиду та нітратної кислоти він окиснюється:

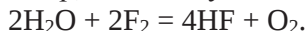


Взаємодія галогенів з водою. Низька розчинність галогенів у воді обумовлена слабкою взаємодією неполярних молекул галогенів і полярних молекул води, а також особливостями будови води. Розчинення галогенів у воді – складний процес, що включає розчинення:

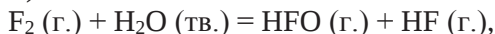
Γ_2 (тв., р., г) $\rightleftharpoons$ Γ_2 (розчин),
диспропорціювання:

Γ_2 (розчин) + H_2O $\rightleftharpoons$ $\text{HO}\Gamma$ + $\text{H}\Gamma$,
і розклад утворених кислот HOX .

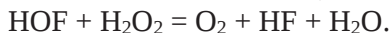
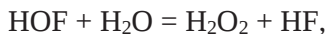
Фтор, на відміну від інших галогенів, воду окиснює:



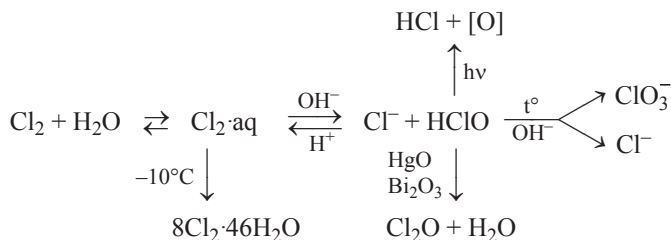
При дії фтору на кригу при температурі -40°C утворюється гіпофторитна кислота HOF – вкрай нестійка світло-жовта рідина (т. пл. -117°C):



яка не виявляє кислотних властивостей, а у воді розкладається на HF , H_2O_2 і O_2 :

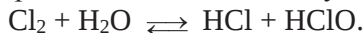


Хлор малорозчинний у воді, хоча істотно краще, ніж азот або кисень. Хлорна вода з часом знебарвлюється, її кислотність при цьому збільшується, а характерний запах хлору зникає. Процеси, що відбуваються у водному розчині хлору, можна сумарно представити у вигляді схеми:



Розчинність хлору у воді зростає при зниженні температури.

У хлорній воді частина молекул Cl_2 диспропорціонує:



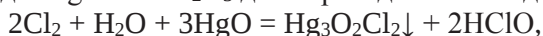
У присутності лужних реагентів, наприклад, Na_2CO_3 , реакція диспропорціонування є необоротною:

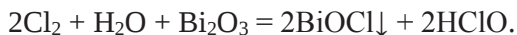


При взаємодії хлору з неохолодженим розчином лугу відбувається розігрівання розчину і утворюються хлорати:



Зміщенню рівноваги вправо також сприяє додавання солей аргентуму, оксидів HgO або Bi_2O_3 для переведення в осад хлорид-іонів:





Наведені реакції використовують для одержання розчинів HClO .

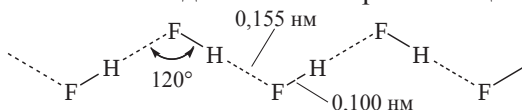
Для бром і йоду реакції диспропорціювання у водних розчинах менш характерні, ніж у випадку хлору, тому бром і йод присутні у водному розчині у вигляді Br_2 і I_2 . Дійсно, бромна і йодна вода при зберіганні не розкладаються і мають нейтральне середовище.

У лужних розчинах бром і йод диспропорціонують подібно до хлору:



Галогеноводні. В ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ у міру збільшення розміру атома галогену локалізація електронів на орбіталях атома галогену і полярність молекул $\text{H}\Gamma$ зменшуються. Це узгоджується з простим правилом: чим менше різниця електронегативності атомів H і Γ , тим нижче полярність молекули $\text{H}\Gamma$.

В стандартних умовах галогеноводні – безбарвні гази з різким запахом. Аномально високі температури плавлення і кипіння фтороводню пояснюються посиленням міжмолекулярної взаємодії за рахунок утворення водневих зв'язків між молекулами HF . Твердий фтороводень складається з зигзагоподібних полімерних ланцюгів:



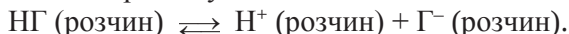
У рідкому і газоподібному HF аж до 57°C присутні олігомери від $(\text{HF})_2$ до $(\text{HF})_6$. Для HCl , HBr , HI утворення водневих зв'язків не характерно через меншу електронегативність атома галогену.

Завдяки високій полярності газоподібні $\text{H}\Gamma$ добре розчинні у воді. У водних розчинах $\text{H}\Gamma$ встановлюється протолітична рівновага:



тобто ці розчини є кислотами.

В ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ ступінь протолізу, тобто сила кислот збільшується у міру зростання розміру аніону Γ^- і зменшення енергії гетеролітичного розпаду:

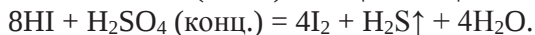
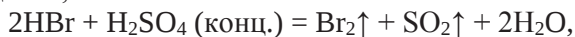


Водні розчини HCl , HBr , HI поводяться як сильні кислоти. У розбавлених розчинах HF є слабкою кислотою, що пов'язано з високою енергією зв'язку $\text{H}-\text{F}$ порівняно з енергією зв'язку $\text{H}-\text{O}$ в молекулі води.

Особливістю фтороводню і фторидної (плавикової) кислоти є здатність роз'їдати скло:

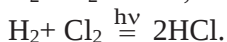
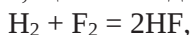
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 28 \text{ HF (г.)} = 2\text{NaF} + \text{CaF}_2 + 6\text{SiF}_4\uparrow + 14\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + 36\text{HF (p-p)} = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{CaSiF}_6 + 4\text{H}_2\text{SiF}_6 + 14\text{H}_2\text{O}$,
тому при роботі з ними користуються посудом, зробленим з тефлону.

Зі збільшенням розміру і зменшенням енергії іонізації атома галогену відновна здатність в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ збільшується. Наприклад, HF і HCl з концентрованою сульфатною кислотою не взаємодіють, а HBr і HI нею окиснюються:



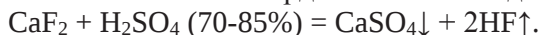
Всі галогеноводні можна отримувати:

1. Прямим синтезом з елементів. Фтор і хлор реагують з воднем з вибухом, що є наслідком ланцюгового механізму реакції:

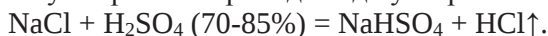


Бром і йод реагують з воднем більш спокійно, однак вихід невеликий, оскільки рівновага $\text{H}_2 + \text{Г}_2 \rightleftharpoons 2\text{HГ}$ ($\text{Г} = \text{Br}, \text{I}$) зміщена вліво.

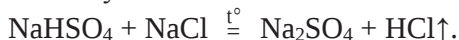
2. Витіснення галогеноводнів з їх солей при дії концентрованих розчинів нелетких кислот на тверді іонні галогеніди металів:



Взаємодія кухонної солі з концентрованою сульфатною кислотою при слабкому нагріванні приводить до утворення кислої солі:



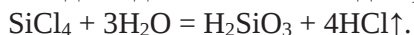
Подальше нагрівання ($> 530^\circ\text{C}$) призводить до виділення додаткової кількості газу:



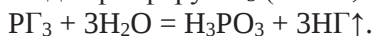
При отриманні HBr і HI , що мають сильні відновні властивості, використовують нелеткі кислоти-неокисники, наприклад, H_3PO_4 :



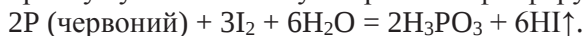
3. Гідролізом галогенідів неметалів. Більшість галогенідів неметалів відносяться до сполук з ковалентним зв'язком і гідролізуються з виділенням відповідного галогеноводню, наприклад:



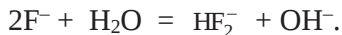
Для отримання галогеноводнів часто використовують реакції гідролізу галогенідів фосфору PГ_3 ($\text{Г} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$):



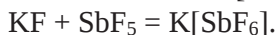
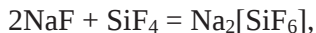
або обробку суміші галогену і червоного фосфору водою:



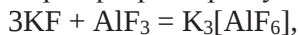
Галогеніди металів. Галогеніди лужних і лужноземельних металів є іонними речовинами. Вони розчиняються у воді, мають високі температури плавлення і кипіння. Іонні галогеніди, за винятком фторидів, при нормальних умовах не гідролізуються. Фториди гідролізуються за схемою:



Подібно до оксидів, фториди підрозділяють на основні, кислотні та амфотерні. Кислотними є фториди елементів IV-VII груп періодичної системи. Вони взаємодіють з основними фторидами:

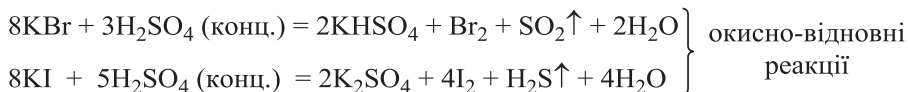


Амфотерні фториди реагують і з основними, і з кислотними:



Солі HCl, HBr, HI зазвичай добре розчинні у воді. Погано розчинні AgCl, PbCl₂, Hg₂Cl₂, BiI₃.

Посилення відновної активності галогенідів в ряду $Cl^- - Br^- - I^-$ можна простежити на прикладі реакцій:

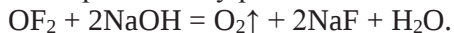


Сполуки галогенів з Оксигеном. Бінарні оксигенові сполуки Флуору називають фторидами внаслідок того, що за електронегативністю Флуор перевершує Оксиген. Решта галогенів в оксигенових сполуках формально проявляють позитивні ступені окиснення. Деякі сполуки галогенів з Оксигеном представлені в табл. 3.6.

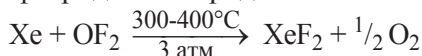
Дифторид OF₂ може бути отриманий при пропущенні фтору через 2%-вий водний розчин NaOH:



При збільшенні концентрації натрій гідроксиду вихід OF₂ зменшується через побічну реакцію:



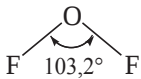
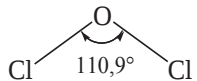
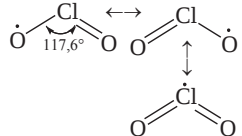
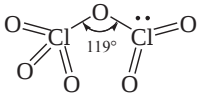
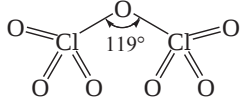
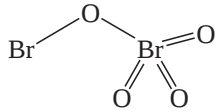
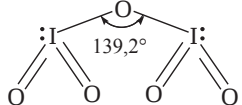
OF₂ – сильний окисно-фторуючий агент, що використовується для синтезу фторидів благородних газів:



При пропущенні електричного розряду через охолоджену суміш фтору і кисню може бути отриманий інший фторид – O_2F_2 . Він містить зв'язок $O-O$ подібно до пероксидів.

Таблиця 3.6

Деякі сполуки галогенів з Оксигеном

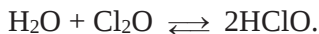
Сполука	Т.пл., °C	Т.кип., °C	Будова	$d(X-O)$, нм	Стан
OF_2	-224	-145		0,141	безбарвний газ
Cl_2O	-116	2		0,169	світло-коричневий газ
ClO_2	-60	10		0,147	жовтий газ
Cl_2O_6	4	—		немає даних	жемно-коричнева рідина
Cl_2O_7	-90	82		0,141 0,171	безбарвна рідина
Br_2O_4	—	—		0,186 1,161	блідно-жовті кристали
I_2O_5	400	—		0,178 0,193	безбарвні кристали

Хлор(I) оксид Cl_2O (закис хлору) – жовто-коричневий газ із запахом, схожим на запах хлору, але більш різким. Його отримують, пропускаючи хлор через трубку зі свіжоосадженим і висушеним меркурій(II) оксидом:



Утворюваний Cl_2O конденсують при температурі $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сполука вкрай нестійка, при підвищеній температурі розкладається з вибухом. Cl_2O добре розчинний у воді (при температурі $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в одному

об'ємі H_2O розчиняється 200 об'ємів Cl_2O), його водний розчин проявляє властивості слабкої кислоти:



Дана реакція є оборотною, тому розчини гіпохлоритної кислоти мають виразний запах її ангідриду.

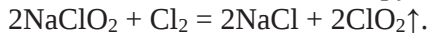
Хлор(I) оксид є сильним окисником, при контакті з відновниками вибухає:



Хлор(IV) оксид (діоксид хлору) ClO_2 – єдиний з оксидів галогенів, який виробляють у промислових масштабах, його отримують, пропускаючи SO_2 через підкислений розчин натрій хлорату:



а в невеликих кількостях дією хлору на натрій хлорит:



В лабораторних умовах ClO_2 синтезують з калій хлорату і вологої оксалатної (щавлевої) кислоти в присутності концентрованої сульфатної кислоти:



Працювати з ClO_2 слід вкрай обережно: він вибухає від механічного впливу, введення в систему будь-якого відновника (відновником може служити навіть гумова пробка), при нагріванні до 100°C .

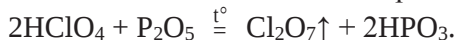
Молекула ClO_2 має кутову будову. У лужному середовищі ClO_2 диспропорціонує:



Йод(V) оксид I_2O_5 – єдиний термодинамічно стійкий оксид галогенів. Твердий оксид I_2O_5 складається з молекул O_2IOIO_2 , пов'язаних між собою слабкою міжмолекулярною взаємодією. Його отримують дегідратацією йодатної кислоти HIO_3 , ангідридом якої він є. Реакцію проводять при 230°C в потоці сухого повітря.

Оксид Cl_2O_6 утворюється при озonoлізі ClO_2 , у твердому вигляді він складається з іонів $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$.

Вищий хлор(VII) оксид Cl_2O_7 – масляниста безбарвна рідина, легко вибухає. Молекула Cl_2O_7 побудована з двох тетраедрів ClO_4 , що мають спільну вершину. Cl_2O_7 – ангідрид перхлоратної кислоти HClO_4 . Його отримують дегідратацією концентрованої перхлоратної кислоти за допомогою P_2O_5 з подальшою перегонкою у вакуумі:



Обробка бромом озonom при низьких температурах призводить до утворення відразу декількох нестійких сполук: Br_2O , Br_2O_3 , Br_2O_4 , BrO_3 .

Вони є кристалічними речовинами жовто-оранжевого або червоно-коричневого кольору. При кімнатній температурі розкладаються.

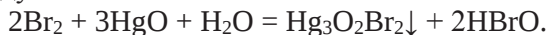
Оксигенвмісні кислоти галогенів. Формули і назви оксокислот галогенів та їхніх солей (в дужках) наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Назви оксигенвмісних кислот галогенів і їх солей

Ступінь окиснення	Хлор		Бром		Йод	
	формула	назва	формула	Назва	формула	Назва
+1	HClO	Гіпохлоритна (гіпохлорити)	HBrO	Гіпобромітна (гіпоброміти)	HIО	Гіпойодитна
+3	HClO ₂	Хлоритна (хлорити)	-	-	-	-
+5	HClO ₃	Хлоратна (хлорати)	HBrO ₃	Броматна (бромати)	HIО ₃	Йодатна (йодати)
+7	HClO ₄	Перхлоратна (перхлорати)	HBrO ₄	Перброматна (пербромати)	HIО ₄ H ₅ IO ₆	Метаперйодатна Ортоперйодатна (перйодати)

Гіпогалогенітні кислоти НГО відомі лише в розбавлених водних розчинах. Їх отримують взаємодією галогену з суспензією меркурій(II) оксиду:

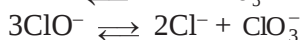
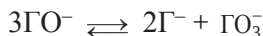


Гіпогалогенітні кислоти є слабкими. При переході від Хлору до Йоду у міру збільшення радіусу і зменшення електронегативності атом галогену слабкіше зміщує електронну густину від атома Оксигену і, тим самим, слабкіше поляризує зв'язок Н–О. В результаті кислотні властивості в ряду HClO – HBrO – HIО послаблюються, а основні збільшуються.

Гіпохлорити і гіпоброміти отримують взаємодією галогену з охолодженим розчином луку. У промисловості таким чином синтезують білильне вапно:

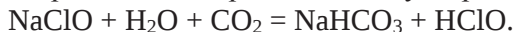


Гіпогалогеніт-іони ГО⁻ нестійкі і легко диспропорціонують на галогенід- Г⁻ і галогенат-іони ГО₃⁻.

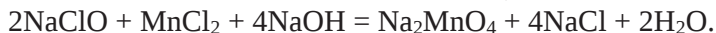


Стійкість гіпогалогенітів знижується вниз по групі. Тверді гіпоброміти зберігаються лише при температурі нижче 0 °С, а тверді гіпоїодити взагалі не існують.

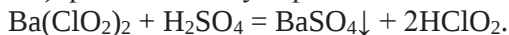
Розчини гіпогалогенітів мають сильнолужну реакцію, а пропускання через них CO₂ призводить до утворення кислоти:



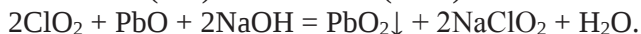
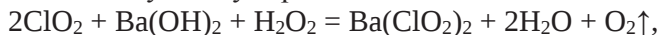
Гіпогалогенітні кислоти та їх солі є сильними окисниками:



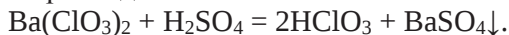
Галогенітні кислоти НГО₂. З кислот НГО₂ відома лише хлоритна кислота HClO₂. Водні розчини HClO₂ отримують обробкою суспензії Ba(ClO₂)₂ розведеною сульфатною кислотою:



HClO₂ є кислотою середньої сили. Хлорити отримують м'яким відновленням ClO₂ в лужному середовищі:



Галогенатні кислоти НГО₃ більш стійкі, ніж гіпогалогенітні кислоти. Хлоратна HClO₃ і броматна HBrO₃ кислоти отримані в розчинах з концентрацією нижче 50%, а йодатна HIO₃ виділена як індивідуальна речовина. Вона являє собою безбарвні кристали (т. пл. 110 °С), дуже добре розчинні у воді (236,7 г в 100 г води при 0 °С). Розчини HClO₃ і HBrO₃ отримують дією розведеної H₂SO₄ на розчини відповідних солей, наприклад:

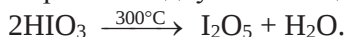


При концентрації розчинів вище 30% кислоти HClO₃ і HBrO₃ часто розкладаються з вибухом.

Йодатну кислоту отримують окисненням йоду димлячою нітратною кислотою або концентрованим розчином гідроген пероксиду:



При нагріванні відбувається її дегідратація:



Галогенатні кислоти НГО₃ є сильними кислотами. В ряду HClO₃ – HBrO₃ – HIO₃ спостерігається деяке зменшення сили кислот. Це можна пояснити тим, що з ростом розміру атома галогену міцність кратного зв'язку $\text{Г}=\text{О}$ зменшується, що призводить до зменшення полярності зв'язку Н–О і ускладнює дисоціацію кислот у водних розчинах.

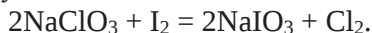
Тверді галогенати є сильними окисниками:



В ряду $\text{BrO}_3^- \approx \text{ClO}_3^- > \text{IO}_3^-$ окисна здатність зменшується. Дійсно, в кислому середовищі при взаємодії натрій бромату з йодом виділяється вільний бром:

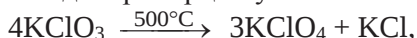


а взаємодія йоду з розчином натрій хлорату призводить до виділення хлору:

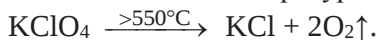


Солі завжди більш стійкі до нагрівання, ніж відповідні кислоти. Зокрема, деякі з йодатів зустрічаються в природі у вигляді мінералів, наприклад, лаутариту $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

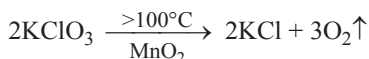
Термодинамічна стабільність аніонів GO_3^- по відношенню до розкладу на пергалогенат- GO_4^- і галогенід-іони G^- збільшується від ClO_3^- до IO_3^- . В водних розчинах диспропорціонування KClO_3 не відбувається навіть при кип'ятінні. При нагріванні твердого KClO_3 до 500°C можливе диспропорціонування:



а при більш високій температурі – розклад розплаву KClO_4 :



В присутності каталізаторів, наприклад, MnO_2 або Fe_2O_3 , вдається не тільки знизити температуру розкладання, а й змінити напрям реакції:



Термічний розклад калій бромата і йодата на галогенід і кисень відбувається за відсутності каталізатора при $330\text{--}530^\circ\text{C}$.

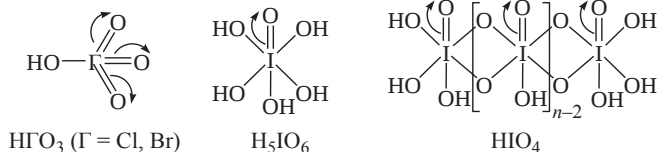
Тверді хлорати є сильними окисниками, що використовуються в піротехніці (KClO_3 – бертолетова сіль, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$). Однак, у водному розчині їх окисна здатність проявляється лише в кислому середовищі. Наприклад, окиснення гарячим розчином бертолетової солі йодид- і нітрит-іонів проходить тільки при підкисленні:



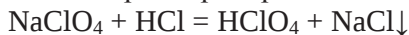
Пергалогенатні кислоти HGO_4 . Чиста перхлоратна кислота HClO_4 – безбарвна рідина (густина при 25°C $1,76\text{ г/см}^3$), змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. З концентрованих водних розчинів при охолодженні перхлоратна кислота виділяється у вигляді гідратів $\text{HClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\text{--}3$).

Перброматна кислота HBrO_4 відома лише в розчинах. Іони ClO_4^- і BrO_4^- мають тетраедричну будову.

Ортоперйодатна кислота H_5IO_6 – безбарвна кристалічна речовина, що плавиться з розкладанням при 128°C . Структура її, на відміну від HClO_4 , побудована з октаедрів $(\text{HO})_5\text{IO}$, пов'язаних між собою водневими зв'язками $\text{H}-\text{O}\cdots\text{O}$ в тривимірний каркас. Відомі й інші перйодатні кислоти: мета- HIO_4 , мезоперйодатна H_3IO_5 , також побудовані з октаедрів $(\text{HO})_5\text{IO}$, що з'єднані один з одним в нескінченні ланцюги:

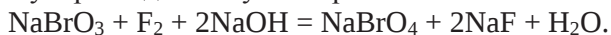


Перхлоратну кислоту отримують дією концентрованої HCl на безводний натрій перхлорат NaClO_4 :

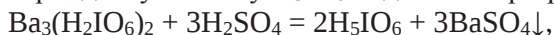


Натрій хлорид, нерозчинний в концентрованій хлоридній кислоті, відокремлюють фільтруванням, а фільтрат концентрують дистиляцією при зниженому тиску ($0,1 \text{ кПа}$) у присутності концентрованої сульфатної кислоти. Поводитися з перхлоратною кислотою слід акуратно, бо вона легко вибухає при контакті з органічними речовинами.

Розчини солей перброматної кислоти HBrO_4 отримують підкисленням перброматів NaBrO_4 , які, у свою чергу, синтезують електролізом розчинів броматів, а також окисненням їх фтором або фторидами ксенону в розведених лужних розчинах:

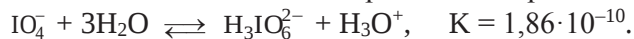


Ортоперйодатну кислоту H_5IO_6 виділяють при реакції обміну:



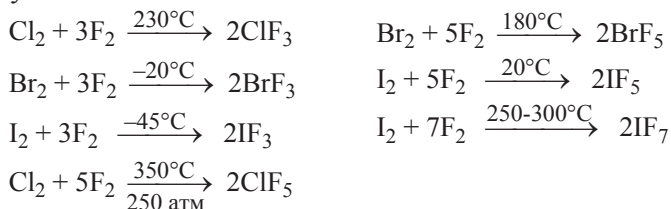
з послідовним упарюванням фільтрату.

Перхлоратна і перброматна кислоти містять по три кінцевих атоми Оксигену і належать до числа найбільш сильних кислот. У молекулі H_5IO_6 міститься лише один кінцевий атом Оксигену, тому ортоперйодатна кислота у водних розчинах проявляє властивості слабкої п'ятиосновної кислоти: $K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$. В кислих середовищах стійкі тетра- і тригідроортоперйодат-іони знаходяться в рівновазі один з одним і з полімерним метаперйодатом:

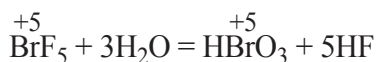


В ряду $\text{ClO}_4^- - \text{BrO}_4^- - \text{IO}_4^-$ (H_5IO_6) спостерігається немонотонна зміна термодинамічної стабільності і окисної здатності: перброматна кислота і її солі виявляються більш сильними окисниками, ніж відповідні кислоти і солі хлору(VII) та йоду(VII).

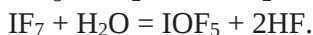
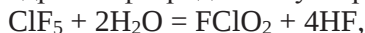
Міжгалогенні сполуки синтезують при безпосередній взаємодії простих речовин варіюванням співвідношення реагентів, температури і тиску:



Всі міжгалогенні сполуки розкладаються водою. Виняток становить лише бром(І) хлорид BrCl , який утворює гідрат $3\text{BrCl} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$, стійкий нижче 18°C :



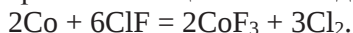
При гідролізі фторидів GF_n утворюються оксофториди:



Чим полярніша молекула міжгалогенних сполук, тим повніше їх гідроліз. Гідроліз в лужному середовищі призводить до утворення солей відповідних кислот:



Міжгалогенні сполуки подібно індивідуальним галогенам є сильними окисниками. Їх часто використовують в лабораторній практиці для отримання вищих галогенідів перехідних металів:



Застосування галогенів та їх сполук. Сполуки Флуору застосовують у металургії та медицині. Пластмаси на основі флуорорганічних сполук мають багато цінних властивостей: негорючість, хімічна стійкість, легкість, відсутність вологопроникності і крихкості при низьких температурах. Флуорвмісні каучуки зберігають еластичність у великому інтервалі температур і не руйнуються навіть у концентрованій нітратній кислоті. Першим таким полімером був фторопласт-4 (тефлон), що одержаний полімеризацією тетрафлуоретилену C_2F_4 – безбарвного неотруйного газу. В холодильниках, кондиціонерах в якості хладоагентів застосовуються фреони – флуор- і хлорпохідні вуглеводнів ряду метану. Найбільш поширений фреон-12 (CF_2Cl_2) – безбарвний нерозчинний у воді газ з ефірним запахом, що має т. кип. $-29,8^\circ\text{C}$.

Водні розчини галогенів відомі давно: йодна вода використовується як дезінфікуючий засіб, хлорна вода – як відбілювач. Хлор у великих кількостях використовується для виробництва хлорорганічних продуктів: розчинників, мономерів і полімерів, наприклад, поливінілхлориду, який використовують для виготовлення ізоляції, захисних покриттів, хімічної апаратури та побутових виробів:



Гіпохлорити застосовуються для відбілювання тканин і паперу, для дезінфекції, перхлорати й хлорати – в якості окисників у вибухових сумішах і ракетному паливі, ClO_2 – як відбілюючий засіб, а також для знезараження води. Амоній перхлорат NH_4ClO_4 використовується як окисник в ракетних двигунах, а безводний магній перхлорат $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ («ангідрон») – як осушувач.

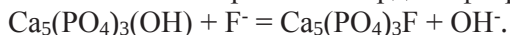
Сполуки бромов застосовуються у фотографії (AgBr), шкіряній промисловості (NaBr). Броморганічні сполуки застосовують для пропитки деревини від гниття, для фарбування тканин від синього (броміндіго) до червоного кольору.

Йодидний спосіб отримання металів використовують для одержання особливо чистих матеріалів. Додавання йоду до мастил (0,6% I_2) у багато разів знижує роботу тертя в підшипниках. Розпилення в хмарах аерозолів AgI і PbI_2 часто використовують для штучного викликання дощу і боротьби з градом.

3.6.2. Біологічна роль елементів VIIA-групи та їх застосування у фармації та медицині

За вмістом в організмі людини Хлор (0,15%) належить до макроелементів, а інші галогени є мікроелементами (вміст $\sim 10^{-5}$ %). Галогени у вигляді різних сполук входять до складу тканин людини і тварин.

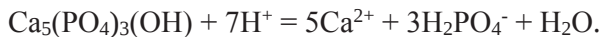
Маса *Флуору* в організмі людини становить близько 7 мг ($\sim 10^{-5}$ %). Недолік Флуору в організмі призводить до карієсу зубів. Мінеральну основу зубних тканин – дентину складають гідроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ і фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фторид-іон легко заміщає гідроксид-іон в гідроксилапатиті, утворюючи захисний емалевий шар більш твердого фторапатита:



Крім того фторид-іони сприяють осадженню кальцій фосфату, прискорюючи процес ремінералізації (утворення кристалів):



Карієс починається з утворення на поверхні зуба пошкодженої ділянки емалі у вигляді плями. Під дією кислот, що виробляються бактеріями, відбувається розчинення гідроксилапатитної компоненти емалі:



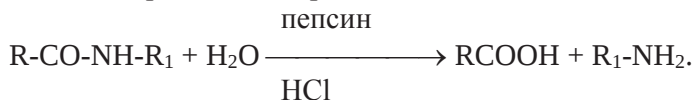
Збагачення питної води Флуором, тобто фторування води з метою доведення вмісту Флуору до норми (1 мг/л), призводить до значного зниження захворюваності населення карієсом зубів. Шкідливим є і надлишок Флуору. При значному підвищенні вмісту Флуору в питній воді, зубна емаль стає крихкою, руйнується, таке захворювання називається флуорозом (фторозом). У багатьох біохімічних процесах Флуор виступає інгібітором, блокуючи активні центри ферментів, що містять Ca^{2+} , Mg^{2+} та іони інших металів.

В організмі людини міститься близько 100 г Хлору (мас. частка 0,15%). Газоподібний Cl_2 , що є сильним окисником, являє собою отруйну речовину, що викликає подразнення слизових оболонок ока, носа, гортані, тяжке ураження легенів. Гранично допустима концентрація (ГДК) газоподібного хлору в повітрі 0,001 мг/л. Хлорид-іони активізують деякі ферменти, створюють сприятливе середовище для дії протеолітичних ферментів шлункового соку, беруть участь у підтримці осмотичної рівноваги.

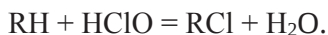
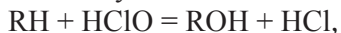
Cl^- присутній в організмі в макрокількостях, у виді хлоридної кислоти є необхідним компонентом шлункового соку. Хлоридна кислота відіграє важливу роль у процесі травлення. Для вироблення хлоридної кислоти в шлунку необхідна NaCl – кухонна сіль, виділення соляної кислоти описується рівнянням:



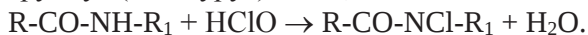
Хлоридна кислота шлункового соку необхідна для переходу ферменту пепсину в активну форму. Пепсин забезпечує переварювання білків шляхом гідролітичного розщеплення пептидних зв'язків:



Гіпохлоритна кислота – сильний окисник, її утворенням пояснюється бактерицидна і відбілююча дія хлорної води. Вона реагує з органічними сполуками RH і як окисник, і як хлоруюча речовина:



$HClO$ руйнує (денатурує) білки, з яких складаються мікроорганізми:



В результаті порушується вторинна структура білків, що призводить до загибелі мікроорганізмів.

Маса *Брому* в організмі людини становить близько 7 мг. Є дані, що сполуки Брому пригнічують функцію щитовидної залози і підсилюють активність кори надниркових залоз. При введенні в організм бромід-іонів найуразливішою виявляється центральна нервова система. Бромід-іони сприяють відновленню порушеної рівноваги між процесами збудження і гальмування, вони легко всмоктуються в шлунково-кишковому тракті. Токсичність бромідів невисока, однак, внаслідок повільного виведення з організму (30–60 діб), вони можуть накопичуватися, що веде до розвитку хронічного отруєння, яке називається "бромізмом".

Сполуки брому у вигляді розчинів калій і натрій бромідів застосовуються в медицині як заспокійливі засоби. Більш ефективні броморганічні сполуки – брометон, бромалін, бромурал; деякі використовуються для боротьби з інфекціями (бромтетрациклін), як антисептики (ксероформ).

Йод належить до мікроелементів і належить до числа незамінних біогенних елементів. Його сполуки відіграють важливу роль у процесі обміну речовин. Йод впливає на синтез деяких білків, жирів, гормонів, заміщає атоми Гідрогену біля атомів Нітрогену в молекулах білків мікроорганізмів, що призводить до їх загибелі:



У тварин і людини йод входить до складу тиреоїдних гормонів, які виробляються щитоподібною залозою, – тироксину і трийодтироніну, що виявляють багатобічний вплив на ріст, розвиток і обмін речовин організму. В організмі людини (масою тіла 70 кг) міститься 12–20 мг йоду. Добова потреба людини в йоді визначається віком, фізіологічним станом і масою тіла. Середня добова доза йоду становить 0,15 мг. Відсутність або недолік йоду в раціоні (що типово для деяких територій) призводить до захворювань (ендемичний зоб, кретинізм, гіпотиреоз). У зв'язку із цим до повареної солі, що надходить у продаж у районах із

природнім геохімічним дефіцитом йоду, із профілактичною метою додають йодид калію, йодид натрію або йодат калію (йодована сіль).

Також при невеликому недоліку йоду відзначаються втома, головний біль, подавлений настрій, лінь, нервовість і дратівливість; слабшає пам'ять і знижується інтелект. Згодом з'являється аритмія, підвищується артеріальний тиск, знижується рівень гемоглобіну в крові. Йод отруйний (смертельна доза 3 г). Викликає ураження нирок і серцево-судинної системи. При вдиханні парів йоду з'являються головний біль, кашель, нежить, може розвинутися набряк легенів. При потраплянні на слизувату оболонку очей з'являються сльозотеча, біль в очах і почервоніння. При потраплянні усередину виникають загальна слабкість, головний біль, підвищення температури, блювота, понос, бурий наліт на язичі, болі в серці та почастишання пульсу. Через день з'являється кров у сечі, через два дні – ниркова недостатність і міокардит. Без лікування настає летальний результат.

Астат за хімічними властивостями схожий з йодом, токсичний. При потраплянні в організм концентрується в печінці. Як і йод, астат здатний накопичуватися в щитоподібній залозі. α -Випромінювання аstatу вражає прилеглі тканини, призводить до порушення їх функцій та до утворення пухлин. Часткове накопичення аstatу спостерігається в молочних залозах.

Аналіз біохімічних властивостей розглянутих елементів показав, що Бром і Хлор, зазвичай, знаходяться в організмі у вигляді гідратованих іонів Γ^- , а Флуор і Йод – у зв'язаному стані. Йод в організмі утворює сполуки зі зв'язком C-I, Флуор зв'язується з металами (Ca, Mg, Fe). За фізико-хімічними характеристиками і схильністю до координації з біогенними елементами, Флуор різко відрізняється від інших галогенів, тому він мало бере участь в заміщенні іонів Хлору, Броду і Йоду. Три останні елементи близькі за властивостями і заміщають один одного в організмі. При цьому вони проявляють як синергізм, так і антагонізм.

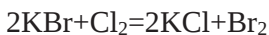
?

Приклади розв'язування задач

Задача 1. 88,81 мл розчину калій броміду ($\rho = 1,34$ г/мл) кількісно прореагували з 4,48 л хлору. Розрахувати масову частку калій броміду в розчині.

Рішення

1. За рівнянням реакції калій броміду з хлором маємо:



$$\nu(\text{Cl}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,2 \text{ моль}$$

$$2. \text{ З рівняння реакції: } \frac{\nu(\text{KBr})}{\nu(\text{Cl}_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow \nu(\text{KBr}) = 2 \cdot \nu(\text{Cl}_2) = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{KBr}) = \nu \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 119 \text{ г/моль} = 47,6 \text{ г}; M(\text{KBr}) = 119 \text{ г/моль};$$

$$3. m_{\text{роз-ну}} = V \cdot \rho = 88,81 \text{ мл} \cdot 1,34 \text{ г/мл} = 119 \text{ г}$$

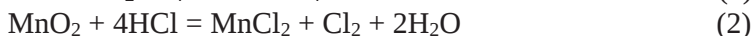
$$\omega(\text{KBr}) = \frac{m(\text{KBr})}{m_{\text{роз-ну}}} \cdot 100\% = \frac{47,6}{119} \cdot 100\% = 40\%$$

Відповідь: $\omega(\text{KBr}) = 40\%$.

Задача 2. З хлороводню, що виділився при обробці 200 г технічного натрій хлориду сульфатною кислотою, отримали хлор, який повністю прореагував з 20,8 г хрому. Визначити відсотковий вміст натрій хлориду в технічному препараті.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються:



2. З рівняння (3) розрахуємо кількість речовини хлору.

$$\nu(\text{Cr}) = \frac{m}{M} = \frac{20,8 \text{ г}}{52 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}; M(\text{Cr}) = 52 \text{ г/моль}$$

$$3. (3): \frac{\nu(\text{Cl}_2)}{\nu(\text{Cr})} = \frac{3}{2} \Rightarrow \nu(\text{Cl}_2) = \frac{3 \cdot \nu(\text{Cr})}{2} = \frac{3 \cdot 0,4}{2} = 0,6 \text{ моль}$$

3. Визначаємо кількість речовини HCl з рівняння (2):

$$\frac{\nu(\text{HCl})}{\nu(\text{Cl}_2)} = \frac{4}{1} \Rightarrow \nu(\text{HCl}) = 4 \cdot \nu(\text{Cl}_2) = 4 \cdot 0,6 = 2,4 \text{ моль}$$

4. З рівняння (1):

$$\nu(\text{NaCl}) = \nu(\text{HCl}) = 2,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaCl}) = \nu \cdot M = 2,4 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 140,4 \text{ г};$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль}$$

$$5. \omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m_{\text{техн. преп.}}} \cdot 100\% = \frac{140,4 \text{ г}}{200 \text{ г}} \cdot 100\% = 70,2\%$$

Відповідь. $\omega(\text{NaCl}) = 70,2\%$.

Задача 3. При нагріванні бертолетової солі частина її розкладалася з виділенням кисню, а частина – з утворенням KClO_4 та калій хлориду. Визначити масу та склад залишку, якщо при нагріванні 73,5 г бертолетової солі виділилось 6,72 л кисню.

Рішення

1. Мають місце дві реакції:



2. Розрахуємо кількість бертолетової солі, що розкладається за рівнянням (1).

$$v(\text{O}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{6,72 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,3 \text{ моль}$$

$$\frac{v(\text{KClO}_3)}{v(\text{O}_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow v_1(\text{KClO}_3) = \frac{2 \cdot v(\text{O}_2)}{3} = \frac{2 \cdot 0,3}{3} = 0,2 \text{ моль}$$

$$m_1(\text{KCl}) = v \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 14,9 \text{ г}; M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}$$

3. За рівнянням (2) розкладається $73,5 - 24,5 = 49 \text{ г KClO}_3$

$$v_2(\text{KClO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{49 \text{ г}}{122,5 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}; M(\text{KClO}_3) = 122,5 \text{ г/моль}$$

В результаті реакції (2) утворюються тверді речовини KCl та KClO₄

$$\frac{v(\text{KCl})}{v(\text{KClO}_3)} = \frac{1}{4} \Rightarrow v(\text{KCl}) = \frac{v(\text{KClO}_3)}{4} = \frac{0,4 \text{ моль}}{4} = 0,1 \text{ моль}$$

$$m_2(\text{KCl}) = v \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 74,5 \text{ г/моль} = 7,45 \text{ г}$$

$$\frac{v(\text{KClO}_4)}{v(\text{KClO}_3)} = \frac{3}{4} \Rightarrow v(\text{KClO}_4) = \frac{3 \cdot v(\text{KClO}_3)}{4} = \frac{3 \cdot 0,4 \text{ моль}}{4} = 0,3 \text{ моль}$$

$$m(\text{KClO}_4) = v \cdot M = 0,3 \text{ моль} \cdot 138,5 \text{ г/моль} = 41,55 \text{ г};$$

$$M(\text{KClO}_4) = 138,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{\text{зал}}(\text{KCl}) = 14,9 + 7,45 = 63,9 \text{ г}$$

Відповідь. Твердий залишок складається з 63,9 г KCl та 41,55 г KClO₄.

Задача 4. У розчин, що містить 16,59 мл 10%-ного розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,1 \text{ г/мл}$) додали 51 г аргентум нітрату. Який об'єм 26%-го розчину натрій хлориду ($\rho = 1,2 \text{ г/мл}$) потрібно, щоб увесь аргентум з розчину аргентум нітрату випав в осад?

Рішення

1. Вихідний розчин містить AgNO₃:

$$v(\text{AgNO}_3) = \frac{m}{M} = \frac{51 \text{ г}}{170 \text{ г/моль}} = 0,3 \text{ моль}; M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ г/моль}$$

Відбуваються такі реакції:



2. Розрахуємо скільки витратили HCl на реакцію (1) і скільки прореагувало AgNO₃.

$$m(\text{HCl}) = \omega(\text{HCl}) \cdot m_{\text{р-ну}} = \omega(\text{HCl}) \cdot V_{\text{р-ну}} \cdot \rho = 0,1 \cdot 16,59 \text{ мл} \cdot 1,1 \text{ г/мл} = 1,825 \text{ г};$$

$$v(\text{HCl}) = \frac{m}{M} = \frac{1,825 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 0,05 \text{ моль}; M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/мл}$$

$$3 (1): v(\text{AgNO}_3) = v(\text{HCl}) = 0,05 \text{ моль}$$

3. Залишилось у розчині $0,3 - 0,05 = 0,25$ моль AgNO_3 . Обчислимо, скільки необхідно NaCl , щоб зв'язати увесь аргентум.

3 (2): $\nu(\text{NaCl}) = \nu(\text{AgNO}_3) = 0,25$ моль;

$m(\text{NaCl}) = \nu \cdot M = 0,25 \text{ моль} \cdot 58,7 \text{ г/моль} = 14,675 \text{ г};$

$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль};$

$$m(\text{NaCl}) = \omega(\text{NaCl}) \cdot V_{p-np} \cdot \rho \Rightarrow V_{p-np} = \frac{m(\text{NaCl})}{\omega(\text{NaCl}) \cdot \rho}$$

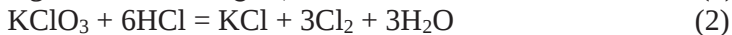
$$V_{p-np}(\text{NaCl}) = \frac{14,675 \text{ г}}{0,26 \cdot 1,2 \text{ г/мл}} = 47 \text{ мл}$$

Відповідь. Об'єм 26%-ного розчину NaCl 47 мл.

Задача 5. У трьох пробірках знаходяться розчини аргентум нітрату, калій хлорату та калій дихромату. При дії одного і того ж реактиву на вміст трьох пробірок у першій з них випадає 57,4 г білого осаду, а в другій та третій – у результаті реакцій утворюється по 13,44 л хлору. Назвати формулу реактиву, що використали. Визначити маси вихідних солей.

Рішення

1. З умов задачі можна зробити висновок, що використаний реактив – хлоридна кислота, а відбуваються такі реакції:



В результаті реакції (1) утворюється білий осад, тобто, використаний реактив повинен вміщувати хлорид-іони. KClO_3 і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – окисники, вони окислюють HCl , в результаті (2) і (3) утворюється газ – Cl_2 .

2. З рівняння (1) розрахуємо масу AgNO_3 .

$$\nu(\text{AgCl}) = \frac{m}{M} = \frac{57,4 \text{ г}}{143,5 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}; \quad M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{AgNO}_3) = \nu(\text{AgCl}) = 0,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = \nu \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 170 \text{ г/моль} = 68 \text{ г};$$

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ г/моль}$$

3. В результаті реакцій (2) і (3) утворюється однакова кількість хлору:

$$\nu(\text{Cl}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{13,44 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,6 \text{ моль}$$

$$\text{З рівняння (2): } \frac{\nu(\text{KClO}_3)}{\nu(\text{Cl}_2)} = \frac{1}{3} \Rightarrow \nu(\text{KClO}_3) = \frac{\nu(\text{Cl}_2)}{3} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{KClO}_3) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 122,5 \text{ г/моль} = 24,5 \text{ г};$$

$$M(\text{KClO}_3) = 122,5 \text{ г/моль}$$

$$\text{4. З рівняння (3): } \nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\nu(\text{Cl}_2)}{3} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 294 \text{ г/моль} = 58,8 \text{ г};$$

$M(K_2Cr_2O_7) = 294 \text{ г/моль}$

Відповідь. 68 г $AgNO_3$; 24,5 г $KClO_3$; 58,8 г $K_2Cr_2O_7$.



Завдання для самостійної роботи

1. Чи може молекулярний хлор Cl_2 виявляти відновні властивості?
2. Наведіть приклади внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення та самоокиснення-самовідновлення за участю хлорвмісних сполук.
3. Охарактеризуйте зміну властивостей хлоридів на прикладі елементів третього періоду залежно від характеру хімічного зв'язку.
4. Поясніть з точки зору електронної будови атомів, чому Флуор має ступінь окиснення тільки -1, а Хлор, Бром і Йод від -1 до +7.
5. Закінчити рівняння реакцій та розставити коефіцієнти методом іонно-електронного балансу:
а) $KI + KIO_3 + HCl \rightarrow$ б) $MnCl_2 + KClO + KOH \rightarrow$
в) $Cl_2 + H_2S + H_2O \rightarrow$ г) $KI + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
6. До розчину, що містить 1,19 г калій броміду, додали 2 г аргентум нітрату. Осад, який утворився, відділили. Розрахувати маси сполук, що містяться у фільтраті. (0,3 г $AgNO_3$, 1,01 г KNO_3).
7. Хлороводень, який виділився при дії сульфатної кислоти на 14,9 г калій хлориду, пропустили крізь розчин, що містить 8 г натрій гідроксиду, а потім розчин випарили досуха. Визначити склад і масу отриманого сухого залишку. (11,7 г $NaCl$).
8. При дії сульфатної кислоти на 120,5 г натрій хлориду отримали 73 г хлороводню. Визначити масову частку домішок у зразку натрій хлориду. (2,9 %).
9. Розрахувати масову частку HCl у розчині, який отримали розчиненням 4,48 л газоподібного хлороводню в 12,7 мл води. (36,5 %).
10. Яка маса розчину хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 15 % потрібна, щоб очистити поверхню металу від іржі ($Fe(OH)_3$), маса якої 21,4 г? (146 г).

3.7. ЕЛЕМЕНТИ VIIIА-ГРУПИ

3.7.1. Загальна характеристика та властивості

Елементи VIIIА-групи *Гелій, Неон, Аргон, Криптон, Ксенон, Радон* називають інертними (благородними) газами.

Електронна будова атомів. Електронна конфігурація першого представника групи – Гелію – $1s^2$, атоми інших інертних газів на зовнішньому рівні мають вісім валентних електронів, що відповідає стійкій електронній конфігурації. Деякі характеристики атомів цих елементів надані в табл. 3.8.

Таблиця 3.8

Деякі характеристики атомів інертних газів

Характеристика	Гелій He	Неон Ne	Аргон Ar	Криптон Kr	Ксенон Xe	Радон Rn
Порядковий номер	2	10	18	36	54	86
Атомна маса	4,003	20,183	39,948	83,80	131,30	222
Електронна конфігурація в основному стані	$1s^2$	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Атомний радіус, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,220

Фізичні властивості простих речовин. Всі благородні гази не мають кольору і складаються із одноатомних молекул. Всі вони погано розчиняються у воді. Наприклад, в 1 л води при 20 °С розчиняється 8,8 мл гелію, 10,4 мл неону, 33,6 мл аргону. Благородні гази відрізняються порівняно високою електропровідністю і світяться при електричному розряді: гелій – жовтим, неон – червоним, аргон – синім, криптон – зеленуватим, ксенон – фіолетовим, радон – яскраво-білим світлом. Основні фізичні властивості благородних газів наведені в табл. 3.9.

Добування. Гелій одержують із природних газів, використовуючи його особливість дуже слабо адсорбуватись активованим вугіллям, який охолоджується рідким повітрям.

Аргон отримують з повітря. Для цього „сирий” кисень, в якому міститься близько 3% аргону, пропускають над розпеченим кальцій карбідом. Кисень і азот поглинаються, залишається „сирий” аргон. При його фракційній перегонці одержують чистий криптон і ксенон.

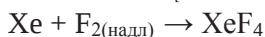
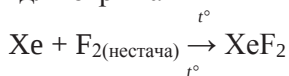
Радон отримують при радіоактивному розпаді радію.

Таблиця 3.9

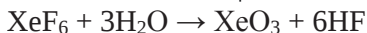
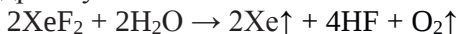
Основні фізичні властивості інертних газів

Характеристика	гелій He	неон Ne	аргон Ar	криптон Kr	ксенон Xe	радон Rn
Густина, г/л	0,178	0,899	1,7837	3,736	5,891	9,96
Температура кипіння, °C	-268,98	-246,03	-185,87	-152,90	-107,10	-65
Температура плавлення, °C	-272,1	-248,6	-189,4	-156,6	-111,5	-71

Хімічні властивості простих речовин та їх сполук. Істинні хімічні сполуки отримані лише для криптону, ксенону і радону. Криптон, ксенон, радон здатні реагувати з фтором з утворенням фторидів різного складу. Найбільш вивчені ксенон фториди (XeF_2 , XeF_4 , XeF_6), які є вихідними речовинами для отримання інших його сполук:



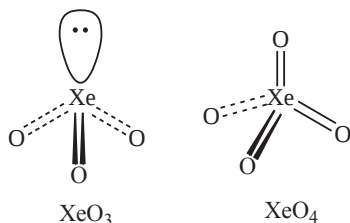
Ксенон фториди являють собою безбарвні леткі кристалічні речовини, що легко гідролізуються:



При високих температурах гідроліз ксенон тетрафториду супроводжується диспропорціонуванням:



З киснем інертні гази не взаємодіють. Оксигеновмісні сполуки відомі лише для ксенону і отримуються при гідролізі фторидів. Ксенон утворює два оксиди: XeO_3 і XeO_4 , які надзвичайно нестійкі і легко вибухають від найменшого струсу.



Ксенон(VI) оксид XeO_3 – безбарвна вибухова кристалічна речовина, добре розчиняється у воді з утворенням дуже слабкої ксенонової кислоти, яка не змінює забарвлення індикатора:



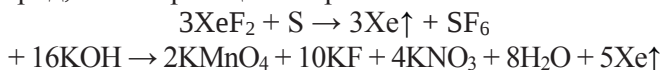
У присутності лугів утворюються солі ксенонової кислоти. У твердому вигляді вдалося виділити лише кислі ксенати лужних металів складу MeHXeO_4 , які при додаванні надлишку лугу диспропорціонують:



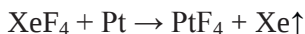
Дією на перксенати 100%-ої сульфатної кислоти отримують вищий ксенон оксид:



Ксенон фториди є сильними окисниками, перетворюючи сульфур в гексафторид, солі марганцю в перманганати:



Ксенон фториди використовуються для синтезу вищих фторидів ерехідних металів:



3.7.2. Біологічна роль елементів VIIIA-групи та їх застосування у фармації та медицині

Інертні гази мають фізіологічну дію, яка проявляється в їх наркотичному впливі на організм. Наркотичний вплив *неону* (як і *гелію*) при нормальному тиску не реєструється в той час, як при підвищенні тиску виникають симптоми "нервового синдрому високого тиску".

Як і гелій, неон у складі неоно-гелієвої суміші використовується для дихання людей, що працюють при підвищених тисках (океанавтів, водолазів), щоб уникнути газової емболії та азотного наркозу. Перевага суміші в тому, що вона менше охолоджує організм, оскільки теплопровідність неону менше, ніж гелію. Легке неоно-гелієве повітря полегшує також стан хворих, що страждають розладами дихання. Вміст

неону у високих концентраціях у вдихуваному повітрі може викликати запаморочення, нудоту, блювоту, втрату свідомості та смерть від асфіксії.

Наркотичний ефект від вдихання *аргону* виявляється тільки при барометричному тиску понад 0,2 МПа. Вміст аргону у високих концентраціях у вдихуваному повітрі може також викликати запаморочення, нудоту, блювоту, втрату свідомості та смерть у результаті кисневого голодування.

Велика кількість вдихуваного *криптон*у при недостатній кількості кисню може привести до ядухи. При вдиханні газових сумішей, що містять криптон, при тиску більш 0,35 МПа спостерігається наркотичний ефект.

Газ *ксенон* нешкідливий, може бути використаний як наркоз, але у великих концентраціях (більш 80%) викликає асфіксію. Ксенон застосовується для рентгеноскопії головного мозку.

Радон у медицині використовується у фізіотерапії (радонові ванни). Один з головних механізмів дії радонових ванн – вплив на нервову систему на всіх її рівнях. Радонові ванни мають виражену анальгуючу дію, знижують чутливість периферичних рецепторів, підсилюють гальмові процеси в ЦНС, поліпшують нервово-м'язову провідність. Для них характерний нормалізуючий вплив при різних вегетативних дисфункціях. У разі приймання радонових ванн середньої концентрації (не вище 3,0–4,4 кБк/л) відзначені позитивна дія на центральну гемодинаміку, гіпотензивний ефект, а також поліпшення коронарного кровообігу та скорочувальної здатності міокарду. Досить істотною, особливо у разі судинної патології, є здатність радонових ванн знижувати агрегацію тромбоцитів і зменшувати рівень гіперхолестеринемії при атеросклерозі. Ванни з невисокою концентрацією радону виявляють нормалізуючу дію на нейроендокринні органи: щитоподібну та парашитоподібні залози, надниркову залозу, полові залози, підшлункову залозу. Ця властивість радонових вод є основою для їх широкого застосування при ендокринній патології.

Радоновим ваннам властиві також чітко виражений протизапальний і десенсибілізуючий ефекти, стимуляція імунологічної реактивності організму. Застосовуються загальні радонові ванни з концентрацією 1,5–4,5 кБк/л при температурі води 36–37 °С тривалістю 10–15 хв., 4–5 разів на тиждень.

При тривалому впливі радон може бути токсичний. Потрапляючи в організм людини, радон сприяє процесам, що призводять до раку легенів. Розпад ядер радону і його дочірніх ізотопів у легеневій тканині викликає мікроопік, оскільки вся енергія альфа-частинок поглинається практично у точці розпаду. Особливо небезпечна комбінація впливу радону і паління. Радон вважається другим за частотою фактором, що викликають рак легенів переважно бронхогенного типу. Радіонукліди радону обумовлюють більш половини всієї дози радіації, яку в середньому отримує організм людини від природних і техногенних радіонуклідів довкілля.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. У балоні об'ємом 20 л знаходиться аргон під тиском 1,0 МПа і температурі 300 К. Після того, як з балона було взято 20 г аргону, температура в балоні знизилася до 280 К. Визначити тиск газу, що залишився в балоні.

Рішення.

1. Для вирішення задачі скористаємось рівнянням стану ідеального газу, застосувавши його до початкового та кінцевого станів газу:

$$P_1 V = \frac{m_1}{M} R T_1 \quad (1)$$

$$P_2 V = \frac{m_2}{M} R T_2 \quad (2)$$

З рівнянь (1) і (2) виразимо m_1 і m_2 і знайдемо їх різницю:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \frac{M V}{R}$$

звідки знаходимо

$$P_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1} - \frac{\Delta m R T_2}{M V} \quad (3)$$

Обчислення зробимо за формулою (3) з урахуванням, що для аргону $M = 40 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$

$$P_2 = 1 \cdot 10^6 \cdot \frac{280}{300} - \frac{8,31 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \cdot 2,8 \cdot 10^2}{40 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = 93,3 \cdot 10^4 - 5,8 \cdot 10^4 = 87,5 \cdot 10^4 \text{ Па} \\ = 875 \text{ кПа}$$

Відповідь: 875 кПа.

Приклад 2. Чому елементи VIIIA підгрупи довгий час мали назву «інертних газів»?

Рішення

Всі елементи цієї підгрупи - гази, існують у вигляді одноатомних молекул і майже не мають реакційної здатності. Були отримані лише з'єднання з фтором, після чого ці гази отримали назву благородних.

Приклад 3. Для якого з елементів благородних газів отримано найбільше хімічних сполук? У яких хімічних реакціях можуть брати участь?

Рішення

Отримано сполуки благородних газів із фтором лише для ксенону, криптону та радону. Більш вивчені властивості ксенон фториди, де Хе виявляє ступеня окиснення +2, +4, +6, +8. Для цих сполук були здійснені реакції гідролізу, окислення-відновлення (всі фториди ксенону - окиснювачі), реакції диспропорціонування та комплексоутворення.



Завдання для самостійної роботи

1. Які особливості електронної будови визначають властивості інертних газів? Як залежить реакційна здатність інертних газів від радіусу атома?
2. Як протікає гідроліз ксенон фториду? Наведіть рівняння реакцій.
3. Наведіть приклади токсикологічного впливу на організм інертних газів?
4. На чому ґрунтується застосування радону у фізіотерапії?
5. Які з інертних газів легші за повітря? Визначте масу 1 л воднево-гелієвої суміші, що складається з водню (30%) та гелію (70%).
6. Які унікальні фізичні властивості має рідкий гелій?
7. Яку функцію виконують ксенон фториди в окиснювально-відновних реакціях?
8. Чому атоми гелію та неону не виявляють ступенів окиснення +2, +4 та ін.?
9. Як змінюються фізичні та хімічні властивості простих речовин у ряду від He до Rn.
10. Де у природі містяться інертні гази? Як їх добувають у промисловості?
11. Напишіть рівняння реакцій ксенону гексафториду із рубідію фторидом, фосфору пентафторидом, водою та розчином повареної солі. Які властивості виявляє ця сполука у кожному випадку?
12. У 2000 році з'явилося повідомлення про одержання першої органічної сполуки ксенону(IV) за реакцією $\text{C}_6\text{F}_5\text{--BF}_2$ із ксенон тетрафторидом (-55°C , CH_2Cl_2). Напишіть рівняння реакції, якщо речовини реагують у співвідношенні 1:1, а єдиним продуктом реакції є тетрафтороборат.

13. У присутності води, радон дифторид гідролізується аналогічно ксенон дифториду. Напишіть рівняння реакції.
14. Які сполуки відомі для криптону? Охарактеризуйте їхні властивості.
15. Охарактеризуйте оксигенові сполуки ксенону.



4. НАЙВАЖЛИВІШІ d-, f-ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ

4.1. ЕЛЕМЕНТИ ІБ-ГРУПИ

До складу ІБ-групи Періодичної системи входять *Купрум*, *Аргентум* та *Аурум*, які іноді називають «монетними металами», оскільки в стародавні часи їх використовували як гроші, а пізніше з їх сплавів карбували монети.

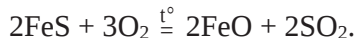
Електронна будова. В основному стані атоми елементів ІБ-групи мають електронну конфігурацію $(n-1)d^{10}ns^1$, в якій валентні електрони розташовані на d- і s-орбіталях. Вона нагадує електронну конфігурацію лужних металів $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^1$, що мають заповнену p-орбіталь і один зовнішній s-електрон. Однак, незважаючи на деяку схожість електронних конфігурацій, хімічні властивості лужних металів і металів ІБ-групи значно різняться.

Знаходження в природі. У природі мідь ($6,8 \cdot 10^{-2}$ мас.%), срібло ($8 \cdot 10^{-4}$ мас.%) і золото ($4 \cdot 10^{-5}$ мас.%) зустрічаються як у самородному вигляді, так і у вигляді сполук. Значна частина Купруму та Аргентуму знаходиться в земній корі у формі сульфідів («мідний блиск» або халькозин Cu_2S , «срібний блиск» або аргентит Ag_2S , халькопірит $CuFeS_2$). Купрум також входить до складу деяких оксигеновмісних сполук – оксидів (куприт Cu_2O) і карбонатів (малахіт $Cu_2(OH)_2CO_3$). Золото поширене переважно в самородному стані (95%), хоча відомі і природні мінерали, наприклад, калаверит $AuTe_2$, ауростибіт $AuSb_2$.

4.1.1. Властивості сполук елементів ІБ-групи

Прості речовини. Мідь – м'який метал червонуватого кольору, має високу електропровідність. Срібло – білий метал з характерним блиском. Воно плавиться при температурі $960,8^\circ C$ і кипить при $2163^\circ C$. Срібло має найбільшу серед всіх металів електро- і теплопровідність. Воно утворює сплави з багатьма металами. Золото – жовтий інертний пластичний метал, має найвищі в порівнянні з усіма іншими металами пластичність і ковкість. Воно легко розплющується на найтонші листочки – сусальне золото. Золото легко полірується.

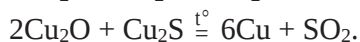
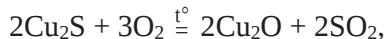
Добування. Мідь отримують в основному з халькопіритної сировини, що містить 0,5-2,0% Cu. Після флотаційного збагачення вихідної руди концентрат піддають окисному випалюванню при температурі $1400^\circ C$:



У розплав для зв'язування ферум(II) оксиду додають кремнезем:



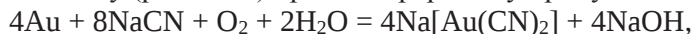
Купрум(I) сульфід Cu_2S частково окислюється до оксиду Cu_2O і потім відновлюється до металеві міді:



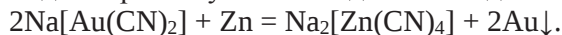
Одержана чорнова мідь, що містить до 90,95% Cu, піддається подальшому електролітичному очищенню.

Срібло отримують як побічний продукт переробки мідних і свинцево-цинкових сульфідних руд, але основне джерело – це шлами електролітичного рафінування міді. У цьому випадку для відділення срібла від інших металів анодні шлами спочатку обробляють гарячою розведеною сульфатною кислотою, потім нагрівають з кальцій оксидом або кремнеземом. З нітратних розчинів срібло з чистотою 99,9% виділяють електролізом.

Саморідне *золото* відокремлюють від великих шматків порожньої породи шляхом промиванням водою, оскільки його густина ($19,3 \text{ г/см}^3$) набагато вище густини кварцового піску ($2,5 \text{ г/см}^3$). Чистий метал отримують ціанідним методом або амальгамуванням. При ціануванні роздроблену породу обробляють розведеним лужним розчином натрій ціаніду (pH 10-11) при безперервному пропусканні повітря:

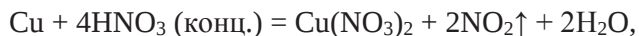


а з ціанідного розчину золото виділяють за допомогою цинкового пилю:

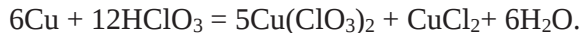


Хімічні властивості простих речовин. Купрум, Аргентум та Аурум розташовані в ряду напруг правіше водню і не витісняють його з води і кислот-неокисників. Навіть мідь – найбільш реакційноздатний метал ІВ-групи – не вступає в реакцію з водяною парою аж до 1000°C .

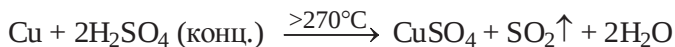
Мідь легко реагує як з концентрованою, так і з розведеною нітратною кислотою:



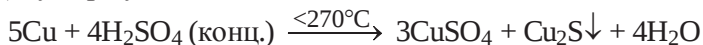
а також з іншими кислотами-окисниками:



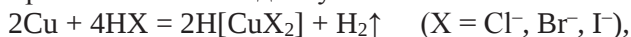
Реакція з концентрованою сульфатною кислотою енергійно відбувається лише при нагріванні на піщаній бані:



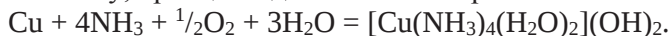
При більш низькій температурі взаємодія відбувається повільно, і в продуктах реакції виявляється значна кількість чорного осаду купрум(I) сульфіді:



Утворення малорозчинних і комплексних сполук призводить до зниження потенціалу Cu^+/Cu і збільшенню відновної активності металу. Чим менше значення добутку розчинності солі і вище константа стійкості комплексу, тим істотніше зниження потенціалу Cu^+/Cu . Саме цим пояснюється розчинення міді у водних розчинах ціанідів, а при $\text{pH} = 0$ і в розчинах галогенідів лужних металів:



У присутності кисню повітря мідь повільно взаємодіє з водним розчином аміаку, про що свідчить поява яскраво-синього забарвлення:



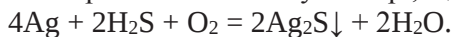
На повітрі мідь розчиняється також у водному розчині амоній нітрату. Розчин поступово набуває синього кольору, з часом з нього випадає зелена основна сіль:



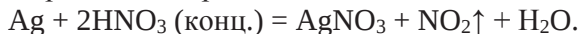
Срібло взаємодіє з кислотами-окисниками аналогічно міді, але з утворенням малорозчинних солей:



Утворення малорозчинного аргентум(I) сульфіді пояснює і потемніння виробів зі срібла на вологому повітрі, що містить сполуки сірки:



Кращим способом для переведення срібла в розчин служить реакція з концентрованою нітратною кислотою:



Золото можна назвати найбільш «благородним» металом. Воно стійке до дії нітратної та сульфатної кислот, але взаємодіє з «царською горілкою» (суміш хлоридної та нітратної кислот):



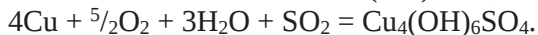
На відміну від міді, срібло і золото не реагують з водним розчином аміаку і галогеноводневими кислотами. Реакція з ціанідами протікає лише у присутності окисника – гідроген пероксиду або кисню:



Препаративно золото переводять у розчин або взаємодією з «царською горілкою», або окисненням хлором у концентрованій хлоридній кислоті:



При тривалому зберіганні на повітрі мідні вироби покриваються зеленим нальотом, який представляє собою суміш основних карбонатів і сульфатів:



Срібло та золото не вступають в реакцію з киснем навіть при високих температурах, однак у вигляді тонких плівок можуть окиснюватися кисневою плазмою або озоном при опромінюванні ультрафіолетом.

Галогенування призводить до утворення сполук ауруму(III), купруму(II) (за винятком йодиду) і аргентуму(I). Із золотом найбільш енергійно реагує бром – реакція відбувається вже при кімнатній температурі і супроводжується нагріванням суміші. Реакція міді з сульфідною кислотою вище 400 °С призводить до утворення купрум(I) сульфідну, а нижче цієї температури – суміші Cu_2S і CuS ; з фосфором мідь дає фосфіди Cu_3P , CuP_2 , Cu_2P_7 , срібло – AgP_2 , Ag_3P_{11} , золото – AuP_3 , Au_2P_3 . При нагріванні срібло реагує з сіркою, перетворюючись на сульфід Ag_2S . З сіркою золото не взаємодіє, хоча з телуром утворює теллурид AuTe_2 .

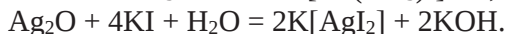
З воднем, азотом і вуглецем метали групи міді безпосередньо не реагують навіть при нагріванні. Гідриди, нітриди і карбіди отримують непрямыми шляхами. Всі ці сполуки нестійкі.

Елементи ІВ-групи утворюють ряд оксидів, деякі властивості яких представлені в табл. 4.1.

Оксиди M_2O . Термічна стійкість оксидів знижується вниз по групі, причому оксиди аргентуму(I) і ауруму(I) розкладаються вже при слабкому нагріванні. Для цих сполук характерні основні властивості – вони взаємодіють з хлоридною кислотою з утворенням хлоридів, а з надлишком хлорид-іонів – хлоридних комплексів:



Також вони переходять в розчин під дією інших лігандів, що дають міцні комплекси з катіонами, що мають d^{10} -конфігурацію:

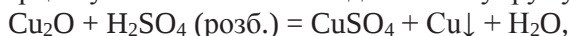


Таблиця 4.1

Оксиди елементів ІВ-групи та їх властивості

Оксид	Забарвлення	Т.пл., °С	Продукти взаємодії	
			з HCl	з K ₂ O
Cu ₂ O	Червоне	1230	CuCl, H[CuCl ₂]	K ₄ Cu ₄ O ₄ , K ₃ CuO ₂
Ag ₂ O	Темно-коричневе	300	AgCl	K ₄ Ag ₄ O ₄ , K ₃ AgO ₂
Au ₂ O	Сіро-фіолетове	200	AuCl, H[AuCl ₂]	K ₄ Au ₄ O ₄
CuO	Чорне	> 800	CuCl ₂	K ₂ CuO ₂
AgO	Темно-сіре	> 100	AgCl + Cl ₂	K ₄ Ag ₄ O ₄ + O ₂
Ag ₃ O ₄	Чорне	20	AgCl + Cl ₂	K ₄ Ag ₄ O ₄ + O ₂
Cu ₂ O ₃	Червоне	-	CuCl ₂ + Cl ₂	KCuO ₂
Ag ₂ O ₃	Чорне	-	AgCl + Cl ₂	K ₄ Ag ₄ O ₄ + O ₂
Au ₂ O ₃	Буре	155	AuCl ₃ , [HAuCl ₄]	KAuO ₂

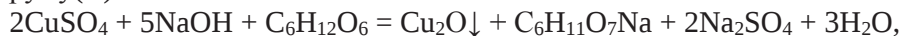
Ступінь окиснення +1 найбільш стійка тільки для Аргентуму, тому розчинення оксиду Ag₂O в кислотах-окисниках не призводить до окисно-відновних перетворень. Купрум(I) оксид в цих умовах диспропорціонує або окиснюється до солей купруму(II):



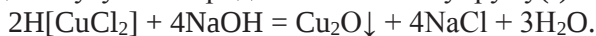
а аурум(I) оксид перетворюється в ацидокомплекси ауруму(III).

Амфотерний характер оксидів проявляється при їх сплавленні з оксидами лужних металів.

Купрум(I) оксид Cu₂O отримують відновленням солей купруму(II):



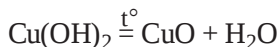
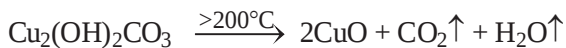
або дією лугу на хлоридні комплекси купруму(I):



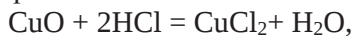
Аргентум(I) і аурум(I) оксиди – більш сильні окисники, ніж купрум(I) оксид. Так, оксид Ag₂O відновлюється воднем вже при температурі 100 °С, а гідроген пероксид перетворює його на срібло навіть при кімнатній температурі:



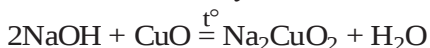
Оксиди МО. З оксидів МО найбільш стійкий купрум(II) оксид CuO – чорна кристалічна речовина. Його отримують окисненням порошку міді на повітрі, розкладанням основного карбонату, купрум(II) нітрату або гідроксиду:



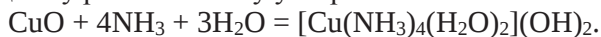
Переважно основний характер цього оксиду проявляється в легкості розчинення в кислотах:



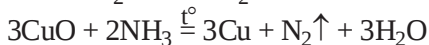
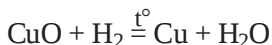
а слабкі амфотерні властивості можуть бути проілюстровані лише реакціями сплавлення з лугами:



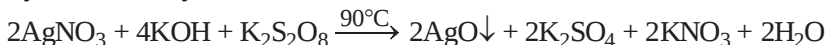
У водному розчині аміаку утворюється аміакат темно-синього кольору:



Водень, вуглець, монооксид карбону і аміак при нагріванні легко відновлюють його до міді:



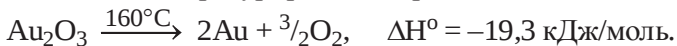
Чорний осад Ag_2O утворюється при окисненні солей аргентуму(I) в лужному середовищі пероксодисульфатом або калій перманганатом, взятому в надлишку:



Оксид Ag_2O є сильним окисником:



Оксиди $M_2\text{O}_3$. Серед оксидів в ступені окиснення +3 найбільш стійкий коричневий аурум(III) оксид Au_2O_3 , його отримують обережним зневоднюванням аурум(III) гідроксиду при 100°C , оскільки при більш високій температурі речовина розкладається:

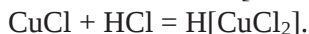


Стійкість вищих оксидів металів ІВ-групи зростає в ряду $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Au}$, що пов'язано з посиленням перекривання р-орбіталей кисню і d-орбіталей металу.

Сполуки купруму(I). Сполуки Cu(I) утворюються при відновленні сполук купруму(II) гідрaziном, станум(II) хлоридом, йодид- і ціанід-іонами. Рівновага диспропорціонування:



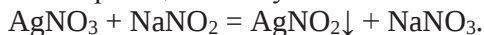
в газовій фазі сильно зміщена вліво – у бік катіонів купруму(I). Іони купруму(I) можуть бути стабілізовані в комплексах.



Більшість сполук Cu(I) легко окиснюється киснем повітря, переходячи в сполуки Cu(II) :



Сполуки аргентуму(I). Для Аргентуму ступінь окиснення +1 найбільш стійка у водних розчинах, тому відома велика кількість солей з різними аніонами. Більшість з них мало розчиняються у воді – виняток становлять нітрат, ацетат, хлорат, перхлорат і фторид. Особливо висока розчинність аргентум(I) нітрату: в 100 г води при 20 °C розчиняється 222,5 г солі, а при 100 °C – 770 г. Солі аргентуму(I) отримують розчиненням металу або оксиду в кислотах, а малорозчинні у воді – за допомогою реакцій обміну:

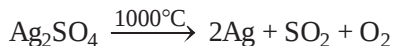
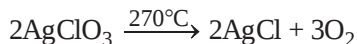
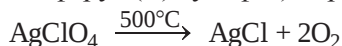


Усі солі аргентуму(I) чутливі до світла, під дією якого вони чорніють, відновлюючись до срібла. Аргентум(I) нітрат AgNO_3 або ляпіс – безбарвна кристалічна речовина, при нагріванні розкладається:



Працювати з цією речовиною треба обережно, оскільки при попаданні на шкіру сполуки срібла викликають опіки, які стають помітними через кілька годин після їх виникнення: в місці контакту з іонами срібла шкіра темніє, а потім відмирає. Саме на цьому ґрунтується використання ляпісу в медицині для припікання і видалення бородавок. Аргентум(I) нітрат також застосовують для виготовлення срібних дзеркал, як реагент в аналітичній хімії і для синтезу інших сполук аргентуму.

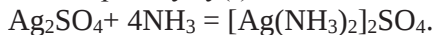
Завдяки сильним окисним властивостям іона Ag^+ ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ В}$) сполуки аргентуму(I) під дією відновників (цинк, мурашина кислота, ферум(II) сульфат) чорніють, а при нагріванні розкладаються:



При дії на солі аргентуму(I) аміаку або лугів перші краплі розчину дають білуватий осад нестійкого аргентуму(I) гідроксиду, який відразу ж перетворюється на бурий оксид:



Для аргентум(I) характерні переважно лінійні комплекси, наприклад, диціаноаргентат(I) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, утворюється при розчиненні аргентум(I) ціаніду в надлишку калій ціаніду і має будову $[\text{NC-Ag-CN}]$. Лінійний амікат $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ отримують дією надлишку розчину аміаку на солі аргентуму(I) або його оксид:

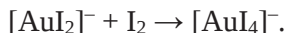


Сполуки ауруму(I). Хімія ауруму(I) представлена бінарними галогенідами, а також комплексами. Прикладом стійкої комплексної сполуки ауруму(I) служить безбарвний диціаноаурат $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, який утворюється при розчиненні золота в розчині калій ціаніду в присутності кисню або гідроген пероксиду.

Аурум(I) хлорид розчиняється в концентрованому водному розчині натрій хлориду з утворенням дихлороаурата(I) $[\text{AuCl}_2]^-$, однак під дією води цей іон легко диспропорціонує:



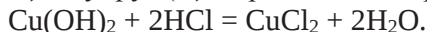
Галогенідні комплекси Au(I) легко окиснюються до сполук Au(III) :



Сполуки купруму(II). Солі купруму(II) у водних розчинах гідролізовані. Так, 0,1 М розчин CuSO_4 має рН 4,2. Кип'ятіння розчину CuSO_4 призводить до утворення малорозчинних основних солей.



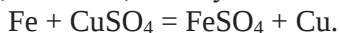
При дії розчину лугів випадає синій осад аморфного гідроксиду $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Купрум(II) гідроксид легко розчиняється в кислотах:



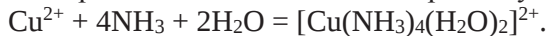
З розведеними розчинами лугів він не взаємодіє, а в концентрованих розчиняється, утворюючи яскраво-сині тетрагідроксокупрати(II):



Це свідчить про амфотерність гідроксиду, хоча основні властивості переважають. Окисні властивості іонів купруму(II) можуть бути виявлені при внесенні в розчин сильного відновника, наприклад, більш активного, ніж мідь, металу:



Купрум(II), подібно іншим металам ІВ-групи, утворює комплексні сполуки. Так, блакитно-сині аміачні комплекси купруму(II) утворюються при дії на солі Cu^{2+} водного розчину аміаку:

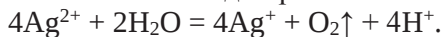


При надлишку аміаку у водних розчинах переважають тетраамінкомплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Аміакати Cu(II) поступово руйнуються при

кип'ятінні з розчином лугу і швидко – при пропусненні сульфідної кислоти через осадження малорозчинного сульфиду:



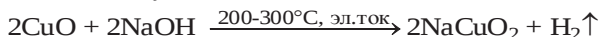
Сполуки аргентуму(II) і ауруму(II). Стійкість ступеня окиснення +2 різко знижується при переході від Купруму до Аргентуму, а для Ауруму вона взагалі аномальна. Як сильні окисники, солі аргентуму(II) виділяють кисень з води і розчинів оксигенвмісних кислот:



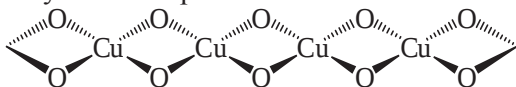
Із сполук аргентуму(II) відомі лише фторид AgF_2 , гексафлуорантимонат $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ і флуорсульфонат $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$.

Сполуки купруму(III), аргентуму(III). Хімія перших двох елементів групи в ступені окиснення +3 представлена сполуками з найбільш електронегативними елементами – Оксигеном і Флуором, які здатні протистояти їх високій окисній активності.

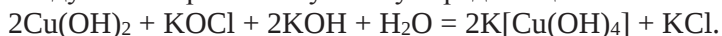
При окисненні купрум(II) оксиду електролітично в розплавлених лугах або киснем у присутності оксидів активних металів можуть бути отримані темно-сині, іноді практично чорні купрати(III) складу MCuO_2 , де М – лужний метал:



У цих сполуках не містяться окремі купрат-іони, атоми Купруму знаходяться в плоскочватратному оточенні з атомів Оксигену і пов'язані один з одним у пласкі стрічки:



Червоні гідроксокомплекси синтезують окисненням купрум(II) гідроксиду гіпохлоритом в лужному середовищі:



Вони руйнуються не тільки при зниженні рН до нейтрального, але й просто при зберіганні. Солі купруму(III) і аргентуму(III), за винятком фториду AgF_3 , невідомі.

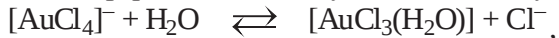
Сполуки ауруму(III). Ступінь окиснення +3 найбільш характерна для Ауруму і представлена переважно аніонними комплексами. Вихідною речовиною для проведення багатьох синтезів служить кислота $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, яка виділяється у вигляді світло-жовтих розпливчастих на повітрі голчастих кристалів тетрагідрату при концентруванні розчинів, отриманих взаємодією золота з «царською горілкою» або хлором в середовищі хлоридної кислоти. Речовина розчинна не тільки у воді, але

і в спирті, ефірі. При нагріванні вона розкладається, виділяється червоно-бура пара трихлориду:

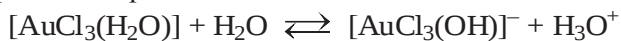


Відомі й солі цієї кислоти – жовті тетрахлороаурати, наприклад, $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які названі «золотою сіллю». Їх розчинність зменшується з ростом іонного радіусу лужного металу.

У водному розчині тетрахлороауратів один з атомів хлору в координаційній сфері золота заміщується на молекулу води:



яка під впливом атома Ауруму депротонується, виділяючи протон і утворюючи гідроксокомплекс:

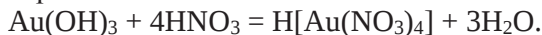


Додавання луку до розчинів $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ викликає випадання жовто-коричневого осаду гідроксиду $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (добуток розчинності $3,98 \cdot 10^{-4}$), розчинного в розчинах лугів з утворенням жовтих тетрагідроксоауратів(III):



Кислотні властивості цієї речовини, хоча і слабо виражені, але переважають над основними, що пояснює її тривіальну назву – «золота кислота». Деякі гідроксокомплекси можуть бути виділені в твердому вигляді, наприклад, $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

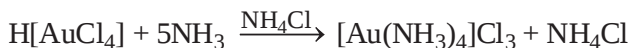
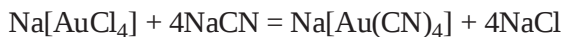
Реакція аурум(III) гідроксиду з сильними кислотами призводить до утворення аніонних комплексів:



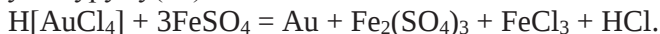
Отримані також комплексні нітрати, наприклад, $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$. Є відомості про те, що при взаємодії сполуки $(\text{H}_3\text{O})[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$ з N_2O_5 і подальшим нагріванням у вакуумі при 80°C сублимуються золотисто-жовті кристали $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$.

Таким чином, солі оксигенвмісних кислот ауруму у водних розчинах не можуть бути отримані. Аурум(III) не утворює стійких аквакомплексів. Серед солей ауруму(III) крім галогенідів і сульфїду надійно охарактеризований лише флуоросульфонат $\text{Au}_2(\text{SO}_3\text{F})_6$ – яскрава оранжево-жовта речовина, отримана взаємодією золота з бром(I) флуоросульфонатом при температурі 65°C .

Роданідні, ціанідні і аміачні комплекси ауруму(III) одержують додаванням розчину тетрахлороауратної кислоти або її солі до розчину ціанїду, роданїду або амїаку:



Сполуки ауруму(III) є сильними окисниками:



Стійкість галогенідів металів ІВ-групи в цілому відповідає стійкості оксигенвмісних сполук: для Купруму характерні дигалогеніди (йодид CuI_2 не існує), для Аргентуму – моногалогеніди, для Ауруму – моно- и тригалогеніди. З галогенідів металів з більш високими ступенями окиснення (+5, +7) відомі лише фториди.

Застосування сполук елементів ІВ-групи. Широке застосування міді пов'язане з її високою електропровідністю, пластичністю і здатністю утворювати сплави з багатьма металами. Мідь використовується в різних галузях промисловості: електротехнічній, машинобудуванні, будівельній, харчовій і хімічній галузях. Мідний купорос використовується у сільському господарстві для боротьби з хворобами рослин та в промисловості при виробництві штучних волокон, органічних барвників, мінеральних фарб, хімікатів. Оксиди Cu_2O , CuO є основою для отримання високотемпературних надпровідників. Срібло використовують головним чином у вигляді сплавів: з них карбують монети, виготовляють ювелірні та побутові вироби, лабораторний та столовий посуд. Основна кількість срібла використовується в радіоелектронній та електротехнічній промисловості. Іони аргентуму знищують бактерії і вже в малих концентраціях стерилізують питну воду. Величезна кількість сполук аргентуму (AgBr , AgCl , AgI) застосовується для виробництва кіно-і фотоматеріалів. Золото широко використовується у монетній справі, карбуванні, ювелірних виробках, творах мистецтва і в умовах товарного виробництва виконує функцію загального цінового еквіваленту.

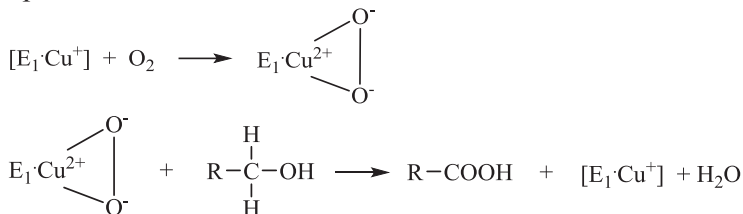
4.1.2. Біологічна роль елементів ІВ-групи та їх застосування у фармації та медицині

Купрум є необхідним мікроелементом рослинних і тваринних організмів – метал життя. В даний час відомо близько 25 купрумвмісних білків і ферментів. Ферменти, що містять Купрум, займають друге місце після ферумвмісних за своїм значенням для окисно-відновних реакцій (ОВР).

Частина ферментів каталізує взаємодію кисню з субстратом. Вони складають групу так званих оксигеназ і гідроксилаз. Механізм дії цих ферментів різний. Гідроксилази (E) приєднують тільки один атом Оксигену:

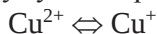


Оксигенази (E_1) приєднують обидва атоми Оксигену з утворенням пероксидного ланцюжка:

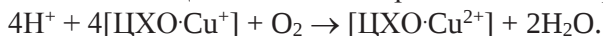


У цій схемі кисень відіграє роль акцептора електронів, а Купрум, що входить до ферменту, виконує роль донора електронів. У купрумвмісних ферментах мідь знаходиться в ступені окиснення +1 і кисень легко окиснює її до +2.

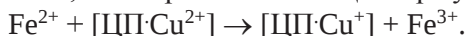
Є велика група купрумвмісних білків, що каталізують ОВР з перенесенням протонів або електронів від речовини, що окиснюється, безпосередньо на молекулярний кисень – це так звані оксидази. До оксидаз належить такий найважливіший дихальний фермент, як цитохромоксидаза (ЦХО), який каталізує завершальний етап тканинного дихання. Всі ферменти тканинного дихання пов'язані з внутрішніми мембранами мітохондрій. У ході каталітичного процесу ступінь окиснення купруму цитохромоксидази оборотно змінюється:



Потім кисень приєднує протони з навколишнього середовища і перетворюється на воду. Доведено, що на завершальному етапі тканинного дихання ЦХО здійснює перенесення електронів на кисень:



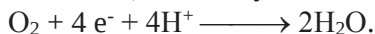
Дуже важливим купрумвмісним білком, який міститься в плазмі крові ссавців, є церулоплазмін (ЦП) ("блакитна" оксидаза). Встановлено, що в окисненому ЦП чотири атоми Купруму мають ступінь окиснення +2, а чотири інших +1. ЦП бере участь в окисненні Fe^{2+} :



Паралельно йде процес окиснення протонованих субстратів (RH) з утворенням вільнорадикальних проміжних продуктів:

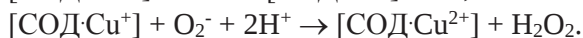
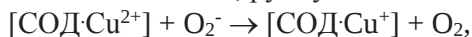


У той же час ЦП каталізує відновлення кисню до води:



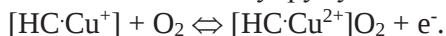
Разом з тим ЦП, утворюючи комплекс з іонами купруму, транспортує їх в органи: $\text{ЦП} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow [\text{органи Cu}^{2+}] + \text{ЦП}$. Виконуючи транспортну функцію, ЦП регулює баланс Купруму і забезпечує виведення його надлишку з організму.

Відомі купрумвмісні білки, наприклад супероксиддисмутаза (СОД), які прискорюють реакцію розкладання вільного радикалу – супероксид-іону O_2^- . Цей радикал, вступаючи у взаємодію з органічними компонентами клітини, руйнує її:



Таким чином, СОД переводить супероксид-іон O_2^- в гідропероксид, який є відносно слабким окисником і швидко розкладається в організмі під дією ферменту каталази.

Одним з купрумвмісних білків, що оборотно приєднують молекулярний кисень, є гемоціанін (НС). НС зустрічається у молюсків і членистоногих, містить 0,15-0,26% Купруму. За структурою НС подібний гемоглобину, у процесі зв'язування та звільнення кисню має місце окиснення та відновлення Купруму в гемоціаніні:



Купрум разом із Ферумом бере участь у кровотворенні. При дефіциті Купруму в організмі порушується обмін Ферумом між плазмою крові і еритроцитами, це може призвести до руйнування еритроцитів. Потреба людини в Купрумі 2-3 мг на добу, вона повністю забезпечується споживаною їжею.

Відома хвороба Коновалова-Вільсона, яка пов'язана з надмірним вмістом Купруму в організмі. У великих концентраціях розчинні солі купруму токсичні. Купрум(II) сульфат масою до 2 г викликає сильне отруєння з можливим смертельним результатом. Це пояснюється тим, що Купрум утворює з білками нерозчинні біонеорганічні хелати – альбумінати, тобто згортає білки. У рослинних організмах Купрум підсилює фотосинтез і вуглеводний обмін.

Аргентум – домішковий мікроелемент рослинних і тваринних організмів. Як і більшість важких металів, цей елемент не грає важливої ролі, але як всі важкі метали, токсичний, оскільки з'єднуючись з білками, що містять Сульфур, Аргентум інактивує ферменти, руйнує і згортає білки, утворюючи нерозчинні альбумінати. Ця ж здатність утворювати альбумінати визначає бактеріцидні властивості Аргентуму та

його сполук. Всі медичні препарати аргентуму – зовнішньої дії. Їх використання ґрунтується на в'яжучих, припікальних і бактерицидних властивостях цих сполук. З неорганічних сполук широко застосовують аргентум(I) нітрат (ляпіс). Срібло використовується також для отримання "срібної" води у фармацевтичній промисловості.

Біонеорганічні комплекси Аргентуму з білками – протеїнати, являють собою колоїдні розчини. Колоїдні препарати Аргентуму не викликають осадження білків тканин на відміну від неорганічних сполук, їх використовують при кон'юнктивітах, інфекційних захворюваннях слизових оболонок (носу, горла та ін), для лікування шкірних і венеричних захворювань. Зі сполук Аргентуму найбільш відомі протаргол і колларгол. У невеликій кількості застосовується срібло для отримання сплавів (мідь, срібло, олово), які використовуються в стоматології для виготовлення пломб. При попаданні в організм великих доз розчинних солей аргентуму може наступити гостре отруєння, яке супроводжується відмиранням слизової оболонки шлунково-кишкового тракту. Перша допомога при отруєнні – промивання шлунку розчином натрій хлориду, при цьому утворюється нерозчинний аргентум(I) хлорид, який і виводиться з організму.

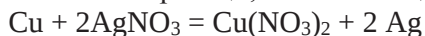
Аурум належить до ультрамікроелементів, його вміст в організмі нижче $10^{-5}\%$. Фізіологічна роль ауруму вивчена недостатньо. Вважається, що в організмі дорослої людини міститься близько 10 мг ауруму, приблизно половина від цієї кількості сконцентрована в кістках. Лікування всіляких хвороб з використанням сполук ауруму описане ще в 2500 р. до н.е. і одержало назву хризотерапії. Починаючи з 1920-х рр. почали застосовувати сучасні лікарські препарати ауруму для лікування автоімунних і запальних захворювань, таких як ревматоїдний і псоріатичний артрит. Протизапальні та імуносупресивні фармакологічні ефекти лікарських препаратів ауруму пояснюють їх дисоціацією з утворенням іонів ауруму, які зв'язують сульфгідрильні SH-групи різних функціональних білків. На цей час багато експериментальних досліджень присвячено вивченню біологічної активності наночастинок ауруму (розмірами від 1 до 100 нм). Використання таких надмалих частинок ауруму розглядається, наприклад, як можливий засіб для ранньої діагностики пухлин (за рахунок підвищення сигналів рентгенівського розсіювання пухлин досить малих розмірів), для підвищення чутливості пухлини до променевої терапії, доставки в пухлину інших лікарських засобів. Однак робити остаточні висновки про безпеку і ефективність таких способів діагностики і лікування поки передчасно.

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Мідну пластинку масою 80 г занурили в розчин аргентум нітрату. Через деякий час маса пластинки збільшилась на 3,8%. Скільки грамів аргентум нітрату було в розчині?

Рішення

1. Рівняння реакції, яка має місце після занурення пластинки в розчин:



2. Маса пластинки збільшилась на:

$$\Delta m_{\text{пл}} = \frac{80 \cdot 3,8\%}{100\%} = 3,04 \text{ г}$$

$$\Delta m_{\text{пл}} = m(\text{Ag}) - m(\text{Cu})$$

3. З рівняння реакції:

$$\frac{\nu(\text{Cu})}{\nu(\text{Ag})} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{Ag}) = 2 \cdot \nu(\text{Cu}) \quad \text{або} \quad \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{2m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})};$$

$$\frac{m(\text{Ag})}{108} = \frac{2m(\text{Cu})}{64} \Rightarrow m(\text{Ag}) = \frac{108 \cdot 2 \cdot m(\text{Cu})}{64} = 3,375m(\text{Cu});$$

$$M(\text{Ag}) = 108 \text{ г/моль}; M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

На цьому етапі можна виразити і $m(\text{Cu})$ через $m(\text{Ag})$.

4. Підставляємо $m(\text{Ag})$ в формулу для зміни маси пластинки

$$\Delta m_{\text{пл}} = 3,375 \cdot m(\text{Ag}) - m(\text{Cu})$$

$$3,04 = 2,375 \cdot m(\text{Cu})$$

$$m(\text{Cu}) = 1,28 \text{ г}; \quad \nu(\text{Cu}) = \frac{m}{M} = \frac{1,28 \text{ г}}{64 \text{ г/моль}} = 0,02 \text{ моль};$$

$$5. \text{ З рівняння реакції: } \frac{\nu(\text{AgNO}_3)}{\nu(\text{Cu})} = \frac{2}{1} \Rightarrow \nu(\text{AgNO}_3) = 2\nu(\text{Cu}) = 2 \cdot 0,02 = 0,04 \text{ моль}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = \nu \cdot M = 0,04 \text{ моль} \cdot 170 \text{ г/моль} = 6,8 \text{ г.}$$

Відповідь. 6,8 г AgNO_3 .

Задача 2. Для повного хлорування суміші заліза та міді масою 13,4 г витрачено 6,44 л (н. у.) хлору. Визначити масову частку міді у суміші.

Рішення

1. При хлоруванні суміші проходять реакції:



2. Позначимо $m(\text{Cu}) = x \text{ г}$; тоді $m(\text{Fe}) = 13,4 - x \text{ (г)}$.

$$\nu(\text{Cu}) = \frac{m}{M} = \frac{x}{64} \text{ (моль)}; \quad \nu(\text{Fe}) = \frac{13,4 - x}{56} \text{ (моль)}; \quad M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

$$3. \quad \nu_{\text{зв}}(\text{Cl}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{6,44 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,2875 \text{ моль};$$

$$3 \text{ рівняння (1): } \frac{\nu(\text{Fe})}{\nu_1(\text{Cl}_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu_1(\text{Cl}_2) = \frac{3\nu(\text{Fe})}{2} = \frac{3(13,4-x)}{2} = \frac{40,2-3x}{112}$$

$$3 \text{ рівняння (2): } \nu_2(\text{Cl}_2) = \nu(\text{Cu}) = \frac{x}{64};$$

$$4. \nu_1(\text{Cl}_2) + \nu_2(\text{Cl}_2) = \nu_{\text{заг}}(\text{Cl}_2)$$

$$\frac{40,2-3x}{112} + \frac{x}{64} = 0,2875$$

$$64(40,2-3x) + 112x = 0,2875 \cdot 112 \cdot 64$$

$$2572,8 - 192x + 112x = 2060,8$$

$$80x = 512$$

$$x = 6,4; \text{ тобто } m(\text{Cu}) = 6,4 \text{ г}$$

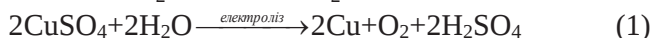
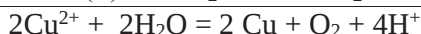
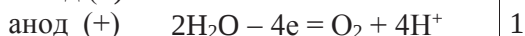
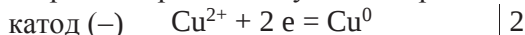
$$5. \omega(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{6,4\text{г}}{13,4\text{г}} \cdot 100\% = 48\%$$

Відповідь. $\omega(\text{Cu}) = 48\%$.

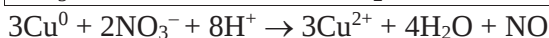
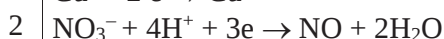
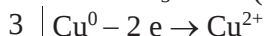
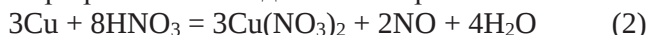
Задача 3. Мідь, що виділилася при повному електролізі 600 мл 25%-го (за масою) розчину купрум (II) сульфату ($\rho=1,2$ г/мл), розчинили в нітратній кислоті з масовою часткою HNO_3 40% ($\rho=1,2$ г/мл). Розрахувати об'єм розчину нітратної кислоти.

Рішення

1. При електролізі відбуваються реакції:



а при розчиненні міді в 40% нітратній кислоті:



$$2. m(\text{CuSO}_4) = m_{\text{р-ну}} \cdot \omega(\text{CuSO}_4) = \rho \cdot V \cdot \omega(\text{CuSO}_4) = 1,2 \text{ г/мл} \cdot 600 \text{ мл} \cdot 0,25 = 180 \text{ г}$$

$$\nu(\text{CuSO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{180\text{г}}{160\text{г/моль}} = 1,125 \text{ моль}; M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}$$

$$3. 3 (1): \nu(\text{Cu}) = \nu(\text{CuSO}_4) = 1,125 \text{ моль}$$

$$3 (2): \frac{\nu(\text{Cu})}{\nu(\text{HNO}_3)} = \frac{3}{8} \Rightarrow \nu(\text{HNO}_3) = \frac{8 \cdot \nu(\text{Cu})}{3} = \frac{8 \cdot 1,125}{3} = 3 \text{ моль.}$$

$$m(\text{HNO}_3) = \nu \cdot M = 3 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль} = 189 \text{ г}; M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль}$$

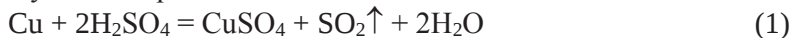
$$4. m_{\text{р-ну}}(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{\omega(\text{HNO}_3)} \cdot 100\% = \frac{189\text{г}}{40\%} \cdot 100\% = 472,5\text{г}; V_{\text{р-ну}} = \frac{m}{\rho} = \frac{472,5\text{г}}{1,2\text{г/мл}} = 393,75 \text{ мл}$$

Відповідь. Об'єм 40% розчину нітратної кислоти 393,75 мл.

Задача 4. Розрахувати масову частку сульфатної кислоти, якщо при повному розчиненні міді у 78,4 г гарячого розчину цієї кислоти виділився газ, який при взаємодії з надлишком сірководню дає 19,2 г сірки.

Рішення

1. Відбуваються реакції:



$$2. \nu(\text{S}) = \frac{m}{M} = \frac{19,2\text{г}}{32\text{г/моль}} = 0,6\text{моль}; \quad M(\text{S}) = 32 \text{ г/моль};$$

$$3 (2): \quad \frac{\nu(\text{S})}{\nu(\text{SO}_2)} = \frac{3}{1} \Rightarrow \nu(\text{SO}_2) = \frac{\nu(\text{S})}{3} = \frac{0,6}{3} = 0,2\text{моль}.$$

$$3 (1): \quad \frac{\nu(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{SO}_2)} = \frac{2}{1} \Rightarrow \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot \nu(\text{SO}_2) = 2 \cdot 0,2 = 0,4\text{моль}.$$

$$3. m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 39,2 \text{ г}$$

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\% = \frac{39,2\text{г}}{78,4\text{г}} \cdot 100\% = 50\%$$

Відповідь. $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 50\%$.



Завдання для самостійної роботи

1. Скласти електронні формули атомів Купруму, Аргентуму, Ауруму та іонів Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} . На основі аналізу електронних формул зробити узагальнений огляд хімічних властивостей сполук Купруму, Аргентуму, Ауруму.
2. Як металічна мідь відноситься до води, кисню повітря, кислот і лугів? Написати рівняння відповідних реакцій.
3. Купрум(II) гідроксид розчиняється у розведених кислотах та в розчині аміаку. Написати в молекулярному та іонно-молекулярному вигляді відповідні рівняння реакцій.
4. Який осад утворюється при взаємодії розчинів CuSO_4 і Na_2CO_3 ? Написати рівняння в молекулярній і іонно-молекулярній формах.
5. Скласти рівняння реакцій до наступних перетворень:

$$\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$$
6. Після утримування мідної пластинки масою 14,72 г в розчині аргентум(I) нітрату маса пластинки склала 19,28 г. Визначити об'єм розчину 62%-вої нітратної кислоти ($\rho = 1,384 \text{ г/мл}$), який необхідний для розчинення пластинки. (67,55 мл).
7. При розчиненні 20 г сплаву міді та срібла в концентрованій нітратній кислоті утворилось 5,28 г суміші нітратів. Визначити масові частки металів у сплаві. ($\omega(\text{Cu}) = 22,86\%$; $\omega(\text{Ag}) = 77,14\%$).

8. До розчину, що містить 1,36 г сірководню, добавили розчин, який отримали розчиненням 8,55 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл води. Осад, що випав, відфільтрували, а фільтрат випарили. Визначити склад твердого залишку. (1,71 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
9. Яка кількість кристалогідрату $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та води необхідна для приготування 500 г 6,75%-го розчину купрум(II) хлориду? ($m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 42,75$ г; $m(\text{H}_2\text{O}) = 457,25$ г).
10. Визначити масову частку купрум сульфату у розчині, який отримали при розчиненні 25 г мідного купоросу в 100 г 10%-го розчину купрум(II) сульфату. (20,8%).

4.2. ЕЛЕМЕНТИ ПБ-ГРУПИ

До складу ПБ-групи входять *Цинк, Кадмій та Меркурій*. В основному стані атоми елементів ПБ-підгрупи мають *електронну конфігурацію* $(n-1)d^{10}ns^2$, що відповідає повністю заселеному d-рівню. Висока стійкість повністю заповненої d-оболонки обумовлює труднощі відриву третього електрону, що виражається у великих значеннях третьої енергії іонізації. Це призводить до того, що для всіх елементів групи найбільш стійкий вищий ступінь окиснення +2 з електронною конфігурацією $(n-1)d^{10}$.

При русі вниз по групі зростають атомні та іонні радіуси, особливо значно – при переході від Цинку до Кадмію. Ефект лантанідного стиснення, істотний для 5d-перехідних металів початку ряду, у міру заповнення d-підрівня електронами слабшає, тому іонні радіуси Кадмію та Меркурію відрізняються вже майже на 7%.

Істотно розрізняється і хімія цих двох елементів. Кадмій за властивостями набагато ближче першому елементу групи – Цинку. Обидва метали мають високу хімічну активність, у з'єднаннях виявляють ступінь окиснення +2. Меркурій завдяки наявності «інертної» $6s^2$ -електронної пари, навпаки, хімічно інертний; іон Hg^{2+} є досить сильним окисником.

Знаходження в природі. Всі три елементи завдяки високій спорідненості до Сульфуру зустрічаються в земній корі переважно у формі сульфідів. За поширеністю Цинк ($7,6 \cdot 10^{-3} \%$) близький до Рубідію та Купруму. Вміст Кадмію майже на три порядки нижче, ніж Цинку, але в два рази перевищує вміст Меркурію. Серед цинквмісних мінералів найбільше значення мають сфалерит ZnS , а також вюрцит – інша поліморфна модифікація сульфідів. Кадмій – типовий рідкісний і розсіяний елемент. Хоча відомо шість його мінералів (наприклад, сульфід – гринокіт CdS , карбонат – отавіт $CdCO_3$), жоден з них не має практичного значення.

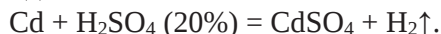
Найважливішим джерелом Кадмію служать цинкові руди, в яких частина атомів Цинку ізоморфно заміщена на Кадмій. Меркурій, незважаючи на належність до рідкісних елементів ($8,0 \cdot 10^{-6} \%$), утворює мінерали, що, завдяки високій щільності, легко піддаються збагаченню. Найбільш поширений – кіновар HgS , що видобувається з родовищ гідротермального походження.

4.2.1. Властивості сполук елементів ІІБ-групи

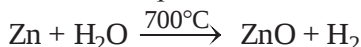
Хімічні властивості простих речовин. Хімічна активність простих речовин зменшується вниз по групі. Цинк при зберіганні на повітрі тьмяніє, покривається тонким шаром оксиду ZnO . Особливо легко окиснення протікає при високій вологості і в присутності вуглекислого газу.

Кадмій і ртуть на повітрі стійкі і не втрачають металевого блиску. У реакцію з киснем з утворенням оксидів MO вони вступають лише при нагріванні приблизно до 350°C . При підвищеній температурі цинк і кадмій реагують також з галогенами, сіркою, фосфором. Ртуть вступає в реакцію з галогенами і сіркою вже при кімнатній температурі, утворюючи галогеніди HgX_2 і сульфід HgS , проте з фосфором не взаємодіє.

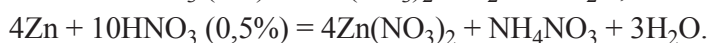
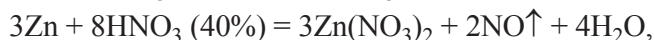
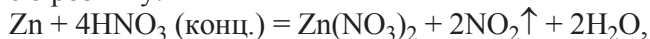
Цинк і кадмій взаємодіють з кислотами-неокисниками з виділенням водню:



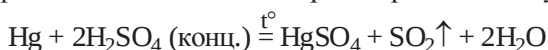
Особливо легко розчиняється в кислотах технічний цинк, що містить домішки менш активних металів, наприклад, міді або кадмію. При температурі червоного розжарювання розплавлений цинк витісняє водень з водяної пари:



Цинк і кадмій взаємодіють також з кислотами-окисниками: сульфатною та нітратною. Склад продуктів відновлення визначається концентрацією розчину:



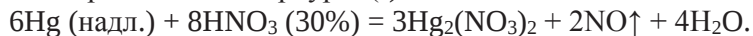
На напрямок вказаних процесів впливають також температура, кількість кислоти, чистота металу, час проведення реакції. Ртуть розташовується в ряду напруг правіше водню і не відновлює іони H^+ . На холоді не взаємодіє вона і з концентрованою сульфатною кислотою – суху ртуть можна тривалий час зберігати під шаром концентрованої сульфатної кислоти. Однак при нагріванні відбувається окиснення:



Концентрована нітратна кислота, взята у надлишку, перетворює ртуть в меркурій(II) нітрат:

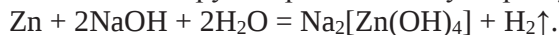


Використовуючи розбавлений розчин HNO_3 і надлишок металу, вдається отримати сіль меркурію(I):



Розчиненням ртуті в «царській горілці» отримують сулему HgCl_2 .

З металів ІІБ-групи з розчинами лугів реагує тільки цинк:



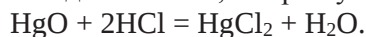
У сильнолужному середовищі цинк є настільки сильним відновником, що здатний перетворювати нітрати і нітри на аміак:



За рахунок комплексоутворення цинк повільно розчиняється не тільки в лугах, але навіть в розчинах аміаку:



Для елементів ІІБ-групи відомі лише *оксиди складу МО* (табл. 4.2). Оксиди елементів ІІБ-групи практично нерозчинні у воді і не взаємодіють з нею, але реагують з кислотами з утворенням солей:



Цинк оксид амфотерний: він легко розчиняється в розчинах лугів з утворенням гідроксоцинкатів $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ і $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Кадмій(II) оксид утворює гідроксокомплекси $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$ лише в дуже концентрованих лужних розчинах, а меркурій(II) оксид з розчинами лугів не взаємодіє. Таким чином, основні властивості оксидів посилюються при русі вниз по групі.

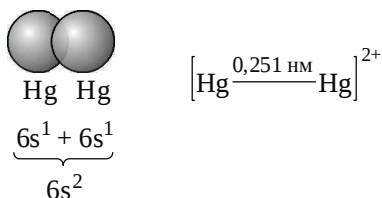
Таблиця 4.2

Властивості оксидів елементів ІІБ-групи

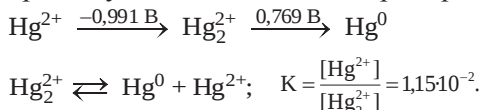
Ок-сид	Забарвлення	Т.пл., °С	Метод синтезу
ZnO	Біле	1975	$\text{ZnCO}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{ZnO} + \text{CO}_2$
CdO	Коричнєве	900	$\text{Cd}(\text{OH})_2 \xrightarrow{180^\circ\text{C}} \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}$
HgO	Жовте або червоне	400	$2\text{Hg} + \text{O}_2 = 2\text{HgO}$ $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{HgO}\downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Окисні властивості оксидів посилюються вниз по групі, це демонструють температури їх відновлення: цинк оксид відновлюється вуглецем при 900 °С, кадмій(II) оксид – при 500 °С, ртуть(II) оксид розкладається при 400 °С навіть без участі відновника.

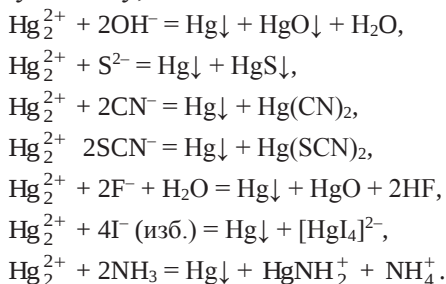
Сполуки елементів ІІВ-групи зі ступенем окиснення +I. Ступінь окиснення +1 представлена сполуками ртуті, що містять кластерні групи. Найбільш стабільні біядерні катіони Hg_2^{2+} , утворення яких зумовлено високою стійкістю $6s^2$ -електронної пари і прагненням атома Ртуті при окисненні зберегти цю пару хоча б у вигляді ковалентного зв'язку:



Іон димертуті(І) у формі аквакомплексу $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$ за стандартних умов стійкий до диспропорціонування:



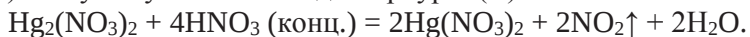
Однак при введенні аніонів, що знижують окисний потенціал ртуті(ІІ) шляхом зв'язування іонів Hg^{2+} в комплекси або малорозчинні сполуки, рівновага диспропорціонування зміщується вправо. Це відбувається під дією на солі ртуті(І) іонів OH^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , F^- , I^- , молекул аміаку, амінів:



Таким чином, солі ртуті(І) стійкі лише з аніонами оксигеновмісних кислот, а також з хлоридом і бромідом.

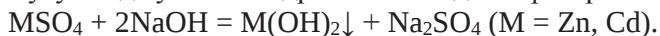
З солей ртуті(І) частіше використовують нітрат, що кристалізується у вигляді $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ з розчинів, отриманих взаємодією

надлишку ртуті з розведеною нітратною кислотою. Сполуки меркурію(I) можуть бути окиснені до меркурію(II):



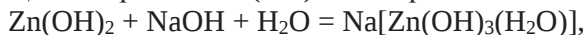
Сполуки елементів ІІВ-групи зі ступенем окиснення +2. Ступінь окиснення +2 найбільш характерна для всіх елементів групи і відповідає електронній конфігурації d^{10} з повністю заповненим d -підрівнем. Сполуки Цинку і Кадмію часто мають подібну будову та близькі властивості і дуже відрізняються від сполук Меркурію. Це робить неправомірним зіставлення властивостей всіх трьох елементів. При переході від Цинку до Кадмію у зв'язку із зростанням іонного радіусу посилюється основний характер гідроксиду, зменшується ступінь гідролізу солей, збільшується координаційне число.

Сполуки цинку(II) і кадмію(II). У водних розчинах солей цинку і кадмію в кислому середовищі переважають гексаакваіони $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Дією лугу осаджують білі драглисті осадки амфотерних гідроксидів:

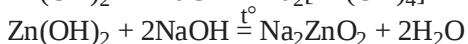


Процес проходить через стадію утворення основних солей.

Цинк гідроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ легко розчиняється в надлишку лугів:



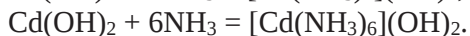
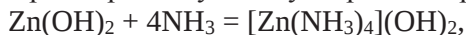
в той час як кадмій гідроксид $\text{Cd}(\text{OH})_2$ розчиняється лише в дуже концентрованому лужному розчині. Таким чином, цинк гідроксид проявляє типово амфотерні властивості.



а $\text{Cd}(\text{OH})_2$ проявляє більш сильні основні властивості:



При дії розчину аміаку гідроксиди розчиняються:



Солі цинку і кадмію з аніонами оксигенвмісних кислот, як правило, ізоморфні солям магнію, але менш стійкі при нагріванні. Серед солей цинку і кадмію малорозчинні сульфід, ортофосфат, карбонати, оксалати, силікати і сульфіти. Безводні карбонати, сульфати, нітрати термічно розкладаються до оксидів.

Сполуки ртуті(II). Солі ртуті(II) подібно сполукам цинку і кадмію безбарвні, але на відміну від них у водних розчинах сильно гідролізовані:

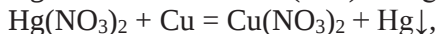
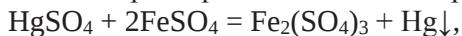


З метою зменшення гідролізу та уникнення утворення осадів основних солей розчини підкислюють. Іони $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ виявлені в структурі гексагідрату ртуті(II) перхлорату $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, присутні вони і в підкислених розчинах цієї солі. Гідроліз солей ртуті(II) супроводжується утворенням поліядерних гідроксо- і оксокатіонів $[\text{Hg}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, $[\text{Hg}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$, $[\text{Hg}_4\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{5+}$, причому на заключних стадіях процесу оксоформи переважають. Кінцевим продуктом гідролізу є оксид HgO .

Ртуті(II) гідроксид не відомий, хоча в сильно розбавлених розчинах солей $\text{Hg}(\text{II})$ на кінцевих стадіях гідролізу припускають утворення лінійних молекул $[\text{HO}-\text{Hg}-\text{OH}]$. Солі ртуті(II) відомі переважно з сильними оксигеновмісними кислотами. У розчинах вони сильно гідролізовані, багато з них лише частково дисоційовані. При нагріванні всі вони розкладаються до оксиду, а вище 400°C – і до металу.

Серед солей ртуті(II) в лабораторній практиці часто використовують нітрат, що кристалізується з розчинів, отриманих розчиненням ртуті в надлишку концентрованої нітратної кислоти. Сульфат отримують розчиненням ртуті або її оксиду в концентрованій сульфатній кислоті. З розчинів кристалізується моногідрат $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Середні солі слабких кислот (карбонатної, силікатної та сульфідної) малосתיקі або взагалі невідомі.

Сполуки ртуті(II) виявляють окисні властивості і під дією відновників перетворюються на солі ртуті(I) або металеву ртуть:



4.2.2. Біологічна роль елементів ПБ-групи та їх застосування у фармації та медицині

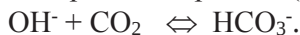
Цинк – важливий мікроелемент, за змістом в організмі серед перехідних металів він поступається лише залізу. *Кадмій і Ртуті* високотоксичні, що обумовлено взаємодією іонів цих металів з Сульфуром сульфгідрильних груп білків.

Цинк входить до складу більше 40 металоферментів, що каталізують гідроліз пептидів, білків, деяких ефірів і альдегідів. Постійний ступінь окиснення визначає його роль в реакціях гідролізу, що йдуть без перенесення електронів.

Одним з найбільш вивчених є цинквмісний фермент – карбоангідраза. Цей фермент крові міститься в еритроцитах, зустрічається в трьох формах, які відрізняються активністю. Фермент складається приблизно з 260 амінокислотних залишків і являє собою біонеорганічний комплекс. Координаційне число Цинку в біонеорганічному комплексі дорівнює 4. Три координаційних місця зайняті амінокислотними залишками, четверта орбіталь Цинку зв'язує воду (або групу -ОН). Єдиної думки про механізм дії ферменту немає. Частина експериментальних даних говорять на користь того, що Цинк координує молекулу води, яка і бере участь у процесі гідратації CO₂ (механізм "цинк - вода"):



За іншими даними Цинк координує гідроксильну групу, що бере участь в процесі гідратації (механізм "цинк - гідроксид"):



Карбоксипептидаза (КОП) існує в природі в кількох формах, які розрізняються числом амінокислотних залишків і молярною масою. Карбоксипептидаза бере участь у реакціях гідролізу пептидних зв'язків:



Механізм дії КОП також до кінця не ясний. Існують ферменти, що беруть участь у гідролізі дипептидів, вони називаються дипептидазами і до їх складу обов'язково входить Цинк. Цинк входить до складу гормону інсуліну, який впливає на вміст цукру в крові. Найбільш багаті Цинком м'ясо, печінка, молоко, яйця. Рослини при нестачі Цинку хворіють. Щоб заповнити дефіцит Цинку в ґрунт вносять мікродобрива, що містять Цинк. Найчастіше – це суміш цинкового купоросу ZnSO₄·7H₂O з аммофосом (NH₄)₂HPO₄.

Кадмій – один з найбільш токсичних важких металів. Великі кількості кадмію дуже небезпечні для здоров'я. Як і багато інших важких металів, кадмій здатний накопичуватися в організмі: період його напі-

введення становить 10-35 років. Головним "сховищем" кадмію в організмі служать нирки і печінка. Також кадмій перебуває в підшлунковій залозі, селезінці, трубчастих кістках, інших органах і тканинах.

В організмі кадмій, як правило, перебуває у зв'язаному стані – у комплексі з білком-металотіонеїном і альфа-2-глобуліном, і в такому вигляді він менш токсичний. Навіть "зв'язаний" кадмій, накопичуючись роками, здатний призвести до порушення функції нирок і утворення каменів.

Кадмій хімічно дуже близький до цинку і може заміщати його в біохімічних реакціях, наприклад, виступати як псевдоактиватор або, навпаки, інгібітор білків, що містять цинк, і ферментів. Отруєння кадмієм відбувається у разі вживання води, зернових і овочів, що ростуть на землях, розташованих поблизу нафтоперегінних заводів і металургійних підприємств. З'являються нестерпний біль у м'язах, мимовільні переломи кісток (кадмій здатний вимивати кальцій з організму), деформація кістяка, порушення функцій легенів, нирок та інших органів.

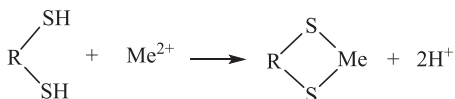
Надлишок кадмію інгібує синтез ДНК, білків і нуклеїнових кислот, впливає на активність ферментів, порушує засвоєння та обмін інших мікроелементів (Zn, Cu, Se, Fe), що сприяє їх дефіциту. Надлишок кадмію може викликати виникнення злоякісних пухлин. Найбільш важкою формою хронічного отруєння кадмієм є хвороба ітай-ітай, що характеризується деформацією кістяка з помітним зменшенням росту, поперековими болями, хворобливими явищами в м'язах ніг, «качиною» ходою.

У зв'язку з високою токсичністю *меркурій* майже не застосовують у медичних препаратах. Експериментально доведено, що сулема (хлорид ртуті(II)) при потраплянні в організм у мікродозах викликає наступні ефекти: стимулює синтез імуноглобулінів, підсилює кооперативну взаємодію Т- і В-лімфоцитів і утворення інтерлейкіну-2, інтерферону, сприяє підтримці високого рівня цитотоксичних Т-лімфоцитів, які можуть вбивати пухлинні клітки. Меркурій використовується в медичних термометрах (в одному термометрі міститься до 2 г ртуті).

Сулема (HgCl_2) – одна з найсильніших отрут. Серйозні отруєння викликають і пари металевої ртуті. Сполуки Cd і Hg викликають порушення білкового обміну, що призводить до виведення білків плазми через нирки (протеїнурія).

Токсична дія сполук ІІБ-групи на організм спричиняється ще й тим, що іони цих металів взаємодіють з сульфгідрильними групами білків, ферментів і деяких амінокислот.

Блокування сульфгідрильних груп призводить до інгібування активності ферментів і згортання білків. Найбільш токсичними є форми, які розчиняються у ліпідах і легко проникають крізь мембрану в клітину.



?

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Суміш порошків цинку, міді та магнію масою 8,5 г обробили надлишком хлоридної кислоти. При цьому виділилось 3,36 л газу (н. у.). Осад, що залишився, розчинили в концентрованій нітратній кислоті з виділенням 0,56 л газу (н. у.). Визначити масову частку цинку в суміші.

Рішення

1. В реакцію з хлоридною кислотою вступає цинк та магній:



Нерозчинний залишок – мідь, його розчинили в концентрованій нітратній кислоті: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (3)$

$$2. \quad \nu(\text{NO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{0,56 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,025 \text{ моль};$$

$$3 \text{ (3): } \frac{\nu(\text{Cu})}{\nu(\text{NO}_2)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{Cu}) = \frac{\nu(\text{NO}_2)}{2} = \frac{0,025}{2} = 0,0125 \text{ моль.}$$

$$m(\text{Cu}) = \nu \cdot M = 0,0125 \text{ моль} \cdot 64 \text{ г/моль} = 0,8 \text{ г}; \quad M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

$$3. \quad m(\text{Zn} + \text{Mg}) = m_{\text{сум}} - m(\text{Cu}) = 8,5 - 0,8 = 7,7 \text{ г}$$

Позначимо $m(\text{Zn}) = x \text{ (г)}$; тоді $m(\text{Mg}) = 7,7 - x \text{ (г)}$.

$$\nu(\text{Zn}) = \frac{m}{M} = \frac{x}{65} \text{ (моль)}; \quad M(\text{Zn}) = 65 \text{ г/моль}; \quad \nu(\text{Mg}) = \frac{7,7-x}{24} \text{ (моль)};$$

$$M(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль}$$

$$4. \quad \nu_{\text{заг}}(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{3,36 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,15 \text{ моль};$$

$$3 \text{ (1): } \nu_1(\text{H}_2) = \nu(\text{Zn}) = \frac{x}{65}; \quad 3 \text{ (2): } \nu_2(\text{H}_2) = \nu(\text{Mg}) = \frac{7,7-x}{24};$$

$$\nu_1(\text{H}_2) + \nu_2(\text{H}_2) = \nu_{\text{заг}}(\text{H}_2)$$

$$\frac{x}{65} + \frac{7,7-x}{24} = 0,15;$$

$$24x + 65 \cdot (7,7 - x) = 0,15 \cdot 65 \cdot 24$$

$$24x + 500,5 - 65x = 234$$

$$41x = 266,5$$

$$x = 6,5; \quad m(\text{Zn}) = 6,5 \text{ г};$$

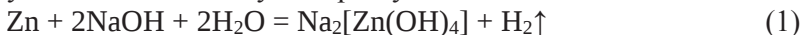
$$5. \omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{6,5\text{г}}{8,5\text{г}} \cdot 100\% = 76,47\%$$

Відповідь. $\omega(\text{Zn}) = 76,47\%$.

Задача 2. Зразок сплаву цинку, алюмінію та міді масою 20 г обробили надлишком концентрованого розчину лугу. При цьому виділився газ об'ємом 7,1 л (н.у.). Маса нерозчиненого осаду складає 2 г. Визначити масову частку цинку у сплаві.

Рішення

1. З лугом із складових суміші реагують Zn та Al:



Нерозчинний осад – мідь; $m(\text{Cu}) = 2 \text{ г}$; $m(\text{Zn} + \text{Al}) = m_{\text{сум}} - m(\text{Cu}) = 20 - 2 = 18 \text{ г}$

2. Позначимо $m(\text{Zn}) = x \text{ (г)}$; тоді $m(\text{Al}) = 18 - x \text{ (г)}$.

$$\nu(\text{Zn}) = \frac{m}{M} = \frac{x}{65} \text{ (моль)}; \quad M(\text{Zn}) = 65 \text{ г/моль}; \quad \nu(\text{Al}) = \frac{18-x}{27} \text{ (моль)};$$

$$M(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$$

$$3. \nu_{\text{заг}}(\text{H}_2) = \nu_1(\text{H}_2) + \nu_2(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{7,1\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 0,317 \text{ моль};$$

$$3(1): \nu_1(\text{H}_2) = \nu(\text{Zn}) = \frac{x}{65}; \quad 3(2): \frac{\nu_2(\text{H}_2)}{\nu(\text{Al})} = \frac{3}{2} \Rightarrow \nu_2(\text{H}_2) = \frac{3 \cdot \nu(\text{Al})}{2} = \frac{3 \cdot (18-x)}{2 \cdot 27} = \frac{18-x}{18}$$

$$\text{Складаємо рівняння: } \frac{x}{65} + \frac{18-x}{18} = 0,317;$$

$$18x + 65(18 - x) = 0,317 \cdot 65 \cdot 18$$

$$18x + 1170 - 65x = 370,9$$

$$47x = 799,1$$

$$x = 17; \quad m(\text{Zn}) = 17 \text{ г};$$

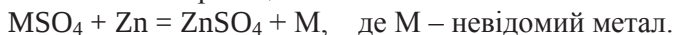
$$5. \omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{17\text{г}}{20\text{г}} \cdot 100\% = 85\%$$

Відповідь. $\omega(\text{Zn}) = 85\%$.

Задача 3. В розчин, що містить 2,24 г металу у вигляді сульфату, занурили цинкову пластинку. Через деякий час маса пластинки збільшилась на 0,94 г. Який це метал, якщо він двовалентний?

Рішення

1. Відбувається хімічна реакція:



2. $\Delta m_{\text{пл}} = m(\text{M}) - m(\text{Zn}) = 0,94 \text{ г}$

3. $\nu(\text{M}) = \frac{m(\text{M})}{M(\text{M})}; \quad \nu(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = \frac{m(\text{Zn})}{65}; \quad M(\text{Zn}) = 65 \text{ г/моль};$

3 рівняння реакції: $\nu(\text{Zn}) = \nu(\text{M}); \quad m(\text{M}) = 2,24 \text{ г}$

$$\frac{m(\text{Zn})}{65} = \frac{2,24}{M(\text{M})} \Rightarrow m(\text{Zn}) = \frac{2,24 \cdot 65}{M(\text{M})} = \frac{145,6}{M(\text{M})}$$

4. Підставляємо $m(\text{Zn})$ в формулу для зміни маси пластинки:

$$2,24 - \frac{145,6}{M(\text{M})} = 0,94$$

$$\frac{145,6}{M(\text{M})} = 1,3; \quad M(\text{M}) = 112 \text{ г/моль}; \quad \text{метал} - \text{кадмій}$$

Відповідь. Невідомий метал – кадмій.

Задача 4. На розчинення суміші цинку і цинк оксиду витратили 100,8 мл 36,5%-го розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$), при цьому виділилось 8,94 л газу. Розрахувати масу вихідної суміші речовин.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакції, що відбуваються:



2. Увесь газ (водень) виділився за реакцією (1).

$$\nu_{\text{заг}}(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{8,94 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,4 \text{ моль}; \quad \text{з (1): } \nu(\text{H}_2) = \nu(\text{Zn}) = 0,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{Zn}) = \nu \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = 26 \text{ г}; \quad M(\text{Zn}) = 65 \text{ г/моль}$$

3. Загальна маса HCl, що пішла на реакції (1) і (2):

$$m_{\text{заг}}(\text{HCl}) = \frac{\rho \cdot V \cdot \omega(\text{HCl})}{100\%} = \frac{1,19 \text{ г/мл} \cdot 100,8 \text{ мл} \cdot 36,5\%}{100\%} = 43,78 \text{ г}$$

$$\nu_{\text{заг}}(\text{HCl}) = \frac{m}{M} = \frac{43,78 \text{ г}}{36,5 \text{ г/моль}} = 1,2 \text{ моль}; \quad M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$\nu_1(\text{HCl}) = 2 \cdot \nu(\text{H}_2) = 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ моль}$$

$$\text{На реакцію (2) пішло: } \nu_2(\text{HCl}) = \nu_{\text{заг}}(\text{HCl}) - \nu_1(\text{HCl}) = 1,2 - 0,8 = 0,4 \text{ моль}$$

$$\frac{\nu(\text{ZnO})}{\nu_2(\text{HCl})} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{ZnO}) = \frac{\nu_2(\text{HCl})}{2} = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{ZnO}) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 81 \text{ г/моль} = 16,2 \text{ г}; \quad M(\text{ZnO}) = 81 \text{ г/моль}$$

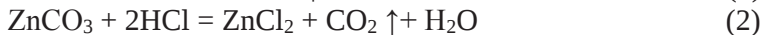
$$m_{\text{сум}} = m(\text{Zn}) + m(\text{ZnO}) = 26 + 16,2 = 42,2 \text{ г}$$

Відповідь. Маса суміші 42,2 г.

Задача 5. При взаємодії суміші металічного цинку та його карбонату з хлоридною кислотою виділилось 6,72 л газу. Після спалювання утвореного газу у повітрі та конденсації водяної пари об'єм його зменшився до 4,48 л. Розрахувати відсотковий вміст цинку у вихідній суміші.

Рішення

1. При дії хлоридної кислоти на суміш проходять реакції:



З газів, що виділились за реакціями (1) і (2) H_2 і CO_2 підтримує горіння тільки водень: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ (3)

Значить, після спалювання залишився тільки CO_2 .

$V(\text{CO}_2) = 4,48$ л, а $V(\text{H}_2) = 6,72 - 4,48 = 2,24$ л

$$2. \nu(\text{H}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{2,24 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,1 \text{ моль}; \quad \nu(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,2 \text{ моль};$$

З реакції (1): $\nu(\text{Zn}) = \nu(\text{H}_2) = 0,1 \text{ моль}$

$m(\text{Zn}) = \nu \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 65 \text{ г/моль} = 6,5 \text{ г}; \quad M(\text{Zn}) = 65 \text{ г/моль}$

З реакції (2): $\nu(\text{ZnCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ моль}$

$m(\text{ZnCO}_3) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 125 \text{ г/моль} = 25 \text{ г}; \quad M(\text{ZnCO}_3) = 125 \text{ г/моль}$

3. $m_{\text{сум}} = m(\text{Zn}) + m(\text{ZnCO}_3) = 6,5 + 25 = 31,5 \text{ г}$

$$\omega(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn})}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{6,5 \text{ г}}{31,5 \text{ г}} \cdot 100\% = 20,63\%$$

Відповідь. $\omega(\text{Zn}) = 20,63\%$.



Завдання для самостійної роботи

1. Скласти молекулярні та іонно-молекулярні рівняння взаємодії цинку з розчинами лугу та двох будь-яких кислот.
2. Чи буде взаємодіяти цинк з розчинами натрій хлориду та купрум (II) хлориду? Чому? Написати рівняння реакцій.
3. В чому розчиняється цинк гідроксид? Скласти молекулярні та іонно-молекулярні рівняння реакцій.
4. Написати в молекулярному та іонному вигляді рівняння реакцій гідролізу цинк нітрату та цинк ацетату.
5. Скласти рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:

$$\text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$$
6. В розчин, що містить 3,76 г купрум (II) нітрату та 3,25 г меркурій (II) нітрату занурили цинкову пластинку. Як зміниться маса пластинки після повного витіснення міді та ртуті з розчину. (збільшилась на 1,3 г).

7. В розчин, що містить 4,48 г металу зі ступенем окиснення +2 у вигляді нітрату, занурили цинкову пластинку. Після повного виділення металу маса пластинки збільшилась на 1,88 г. Визначити метал. (*Cd*).
8. При спалюванні 15,4 г суміші магнію та цинку утворилось 20,2 г суміші продуктів реакції. Визначити масову частку цинку у суміші. (84,42%).
9. Суміш цинк оксиду та цинку повністю розчинили в 265,6 мл 20%-го розчину хлоридної кислоти ($\rho=1,1$ г/мл). При цьому виділився газ, при спалюванні якого утворилось 7,2 г води. Визначити масові частки речовин у суміші. (44,52%-*Zn*; 55,48%-*ZnO*).
10. Суміш залізних та цинкових ошурок масою 2,51 г обробили 30,7 мл 19,6%-го розчину сульфатної кислоти ($\rho=1,14$ г/мл). Для нейтралізації надлишку кислоти знадобилось 25 мл калій гідрокарбонату з концентрацією 2,4 моль/л. Визначити масові частки металів у вихідній суміші. ($\omega(\text{Zn})=77,7\%$; $\omega(\text{Fe})=22,3\%$).

4.3. ЕЛЕМЕНТИ ІІІБ ГРУПИ

4.3.1. Особливості ІІІБ групи

Група ІІІБ Періодичної системи охоплює майже третину всіх елементів, оскільки до неї включаються й елементи *f*-блоку – лантаніди та актиніди. До *d*-елементів цієї групи відносяться скандій ($_{21}\text{Sc}$) та ітрій ($_{39}\text{Y}$). Рівною мірою можуть претендувати на роль *d*-елементу лантан ($_{57}\text{La}$) та лютецій ($_{71}\text{Lu}$), а також актиній ($_{89}\text{Ac}$) та лоуренсій ($_{103}\text{Lr}$). Останнім часом дедалі частіше зустрічаються періодичні таблиці, в яких лантан винесений разом з лантанідами, а актиній – з актинідами, а їхні місця займають лютецій та лоуренсій. У деяких таблицях вказано обидва елементи, але один з них у дужках.

Елементи ІІІБ групи – *d*-метали – мають електронну конфігурацію $(n-1)d^1ns^2$ та мають загальні хімічні властивості. Характеристика елементів цієї групи наведена у табл. 4.3.

Скандій – завдяки малому радіусу, відрізняється від інших елементів, та його хімія зазвичай розглядається окремо. Скандій є типовим розсіяним елементом, який виділяють з відходів виробництва титану, цирконію, вольфраму. Це легкий та м'який сріблястий метал з жовтим відливом, що легко піддається обробці. Хімічні властивості скандію(ІІІ) багато в чому нагадують хімічні властивості алюмінію. Оскільки скандій відноситься до домішкових елементів, кількість та біологічна роль яких не з'ясована, розгляд його властивостей у цій книзі є недоцільним.

Таблиця 4.3

Характеристика елементів ІІІБ групи

Елемент	Вміст у земній корі, % за масою	Електронегативність за Полінгом	Електронна формула
Sc	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,4[Ar]	$3d^14s^2$
Y	$3,0 \cdot 10^{-4}$	1,2[Kr]	$4d^15s^2$
La	$3,2 \cdot 10^{-4}$	1,1[Xe]	$5d^16s^2$
Lu	$5,1 \cdot 10^{-5}$	1,3[Xe]	$4f^{14}5d^16s^2$
Lr	-	1,1[Rn]	$5f^{14}6d^17s^2$

4.3.2. Елементи f-блоку

Елемент лантан генетично пов'язаний з 4f-елементами, що йдуть за ним та називаються лантанідами. Тяжіє до лантанідів також ітрій. Всі ці 16 елементів у природі зустрічаються в одних і тих самих мінералах, та їх прийнято об'єднувати в одну групу рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Скандій, завдяки малому радіусу, відрізняється від РЗЕ, і його хімічні властивості зазвичай розглядаються окремо.

Під час руху за групою зверху вниз атомний та іонний радіус елементів послідовно збільшується, але під час розгляду ряду 4f-елементів спостерігається монотонне зменшення радіусів атомів, що пояснюється кулонівським стисненням оболонки через збільшення заряду ядра та числа електронів. Це явище отримало назву лантанідного стиснення.

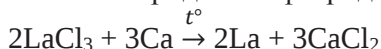
Елементи ШБ, окрім актинія, характеризуються порівняно високим вмістом у земній корі, але вони розсіяні та власні мінерали утворюють рідко. Головні мінерали лантанідів: монацит (Y, La, Ln, Th)PO₄ та бастнезит (Y, La, Ln)CO₃F. Кожен з них містить одразу всі або майже всі РЗЕ.

Під час розділення рідкісноземельних елементів було помічено, що за властивостями легкі лантаніди близькі до лантану, важкі – до ітрію. На підставі цього перші шість лантанідів (Ce – Eu) і сам лантан відносять до *церієвої підгрупи*, а ітрій та більш важкі лантаніди (Gd – Lu) – до *ітрієвої підгрупи*. Монацит – основна сировина для виробництва РЗЕ церієвої підгрупи. Джерелом елементів ітрієвої підгрупи слугує близький за складом мінерал ксенотим.

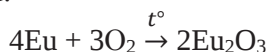
Рідкісноземельні метали – тугоплавкі речовини сріблясто-білого кольору, празеодим та неодим мають жовтуватий відтінок. Для всіх РЗЕ характерний поліморфізм.

Для всіх РЗЕ найбільш стійкий ступінь окиснення (+3). У лантанідів він реалізується переходом одного f-електрона на d-орбіталь з подальшою втратою трьох 5d¹6s²-електронів. Поведінка f-елементів дещо несподівана. Число f-електронів зростає, а ступінь окиснення не змінюється. Це пояснюється тим, що більше двох f-електронів не беруть участь в утворенні зв'язків, причиною чого є складна форма f-орбіталей. Вони не гібридизуються з s- та p-орбіталами, тому лантаніди переважно утворюють іонні зв'язки.

У металевому стані лантан та інші метали одержують внаслідок відновлення хлоридів або фторидів металевим кальцієм:



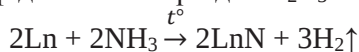
У формі простих речовин РЗЕ легко вступають у хімічні реакції. За підвищеної температури вони легко окиснюються, утворюючи оксиди:



Для церію більш стійким є діоксид CeO_2 . Оксиди РЗЕ багато в чому нагадують оксид магнію.

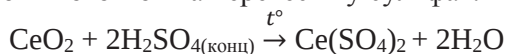
Під час сплавлення з сульфуром РЗЕ утворюють сульфід Ln_2S_3 , а під час взаємодії з галогенами – тригалогеніди LnX_3 . Серед галогенідів найбільше значення мають трифториди та трихлориди – гігроскопічні речовини, подібні до алюміній галогенідів, але на відміну від них вони не піддаються значному гідролізу.

Реакція рідкісноземельних елементів з водородом протікає з виділенням теплоти, але для її початку необхідне нагрівання. За такої умови зазвичай утворюються гідриди нестехіометричного складу. Нітриди лантанідів одержують під час взаємодії металів з аміаком, а фосфіди LnP та карбіди Ln_2C_3 безпосередньо з простих речовин:

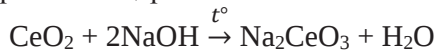


За умови підвищення ступеня окиснення від (+3) до (+4) основні властивості оксидів змінюються амфотерними. Сполуки церію(IV) подібні до сполук 3d-елементів за окиснювальною здатністю та кислотно-основними властивостями.

CeO_2 – блідо-жовтий порошок, нерозчинний у воді та розчинах кислот. Під час нагрівання з надлишком концентрованої сульфатної кислоти його можна перевести у сульфат:



Під час сплавлення CeO_2 з лугами або оксидами лужних металів утворюються церати:



Під дією різних окисників сполуки церію(III) легко переходять у сполуки церію(IV), що знаходить застосування у кількісному аналізі. Так, під час окиснення церій(III) гідроксиду пероксидом водню утворюється червонувато-бурий осад пероксосполуки. Ця реакція використовується для якісного визначення іонів церію:



РЗЕ утворюють комплексні сполуки з різними лігандами, в яких виявляють незвичайно великі координаційні числа від 7 до 12:

$[\text{NdI}_9]^{6-}$, $[\text{Gd}(\text{BrO}_3)_9]^{6-}$. Високі та змінні координаційні числа викликані іонним характером зв'язків.

Солі РЗЕ та сильних кислот (сульфати, нітрати, хлориди, перхлорати) добре розчиняються у воді. Їхні водні розчини лише незначною мірою гідролізовані, причому ступінь гідролізу зростає зі зменшенням радіусу металу. Солі слабких кислот (нітрити, сульфіді, ціаніди) з водних розчинів виділити не вдається через їхній повний гідроліз. Карбонати, фосфати та фториди РЗЕ практично не розчиняються.

Гідроксиди РЗЕ випадають у вигляді драглистих осадів $\text{Ln}(\text{OH})_3$ під час дії на розчини солей аміаком, амінами або розчинами лугів. За своїми властивостями вони подібні до магній гідроксиду. Основність гідроксидів незначно зменшується зі зменшенням радіусу атома елемента.

Скандій – типовий розсіяний елемент. Виділяють скандій з відходів виробництва титану, цирконію, вольфраму. Це легкий та м'який сріблястий метал з жовтим відливом, що легко піддається обробці. Хімічні властивості скандію(III) багато в чому нагадують хімічні властивості алюмінію.

4.3.3. Біологічна роль елементів ІІІБ групи та їх застосування у фармації та медицині

Рідкісноземельні метали (Sc, Y, La, Lu) відносять до елементів, біологічна роль яких для організму людини з'ясована недостатньо повно. Водночас є відомості, що деякі з них можуть бути токсичними, особливо у разі їх тривалого надходження до організму.

Так, ітрій сульфат під час його курсового застосування у експериментальних тварин чинить токсичну дію на них, що проявляється морфологічними та функціональними змінами печінки та нирок. Високі дози лантан карбонату під час його тривалого застосування у щурів кумулюють у різних тканинах (у кістках, печінці та інших органах), викликають зниження маси тіла потомства, а також затримку їхнього статевого дозрівання.

Можливість використання у медицині сполук на основі рідкісноземельних елементів вивчається особливо пильно, а деякі з них вже знайшли застосування у клінічній практиці. Наприклад, скандій оксид розглядають як перспективну сполуку для створення високоміцних зубних протезів. Виявлено, що деякі сполуки ітрію, такі як ітрій орто-танталат, мають хороші контрастні властивості і можуть застосовува-

тися для рентгеноскопії статевих органів, а також як рентгенконтрастне покриття. Нині в медицині використовують короткоживучі радіоізотопи ітрію-90 у складі протипухлинних радіофармпрепаратів. Ізотоп ітрію-90 є джерелом радіоактивного β -випромінювання, проникаюча здатність якого для живих тканин становить близько 5 мм. Прикладом використання ітрію-90 у клінічній практиці є протипухлинний препарат ібритумомаб. Цей лікарський препарат являє собою мічені ітрієм-90 рекомбінантні моноклональні антитіла. Такі протипухлинні препарати на основі моноклональних антитіл називають «таргетними» (мішень-спрямованими), оскільки вони зв'язуються лише з певними структурами на клітинах. Ібритумомаб зв'язується з білком, що експресується на мембранах деяких пухлин і, таким чином, за рахунок радіоактивного випромінювання «вбиває» злоякісні пухлинні клітини. Нині вчені фармакологи з метою розробки нових протипухлинних лікарських засобів також досліджують пептиди, мічені радіоактивним ізотопом лютеція-177.

Висока спорідненість іонів лантану до фосфат-іону знайшла свою клінічну нішу. У медицині застосовується карбонат лантану як препарат, що зв'язує надлишок фосфатів. Його призначають у разі підвищеної концентрації фосфатів у крові (гіперфосфатемії), яка часто спостерігається під час порушення видільної функції нирок. Дія лантан карбонату заснована на тому, що в кислому середовищі шлунка іони лантану вивільняються зі зв'язку з карбонат-аніоном та утворюють нерозчинний лантан фосфат. Отже, використаний препарат зменшує всмоктування фосфатів, що містяться в їжі, з шлунково-кишкового тракту до крові.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. При сплавленні церій(IV) фториду з калій фторидом утворюється калій фтороцерат(IV). Яка маса K_2CeF_6 утворюється при сплавленні 6,48 г церій(IV) фториду з 5,8 г калій фториду, якщо вихід продукту реакції становить 62 % від теоретичного?

Рішення

1. Відбувається реакція:



2. Знаходимо кількість речовини церій(IV) фториду та калій фториду,

$$n(CeF_4) = \frac{m}{M} = \frac{6.48 \text{ г}}{216 \text{ г/моль}} = 0,03 \text{ моль}; M(CeF_4) = 216 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{KF}) = \frac{m}{M} = \frac{5,8 \text{ г}}{58 \text{ г/моль}} = 0,1 \text{ моль}; M(\text{KF}) = 58 \text{ г/моль}$$

KF – надлишок

0.03 моль CeF_4 - 0.03 моль K_2CeF_6

$$m(\text{K}_2\text{CeF}_6)_{\text{теор}} = \nu \cdot M = 0.03 \cdot 332 = 9.96 \text{ г}$$

$$m(\text{K}_2\text{CeF}_6)_{\text{прак}} = m \cdot \eta = 9.96 \cdot 0.62 = 6.2 \text{ г}$$

Відповідь. 6.2 г

Задача 2.

Напишіть рівняння хімічних реакцій:

- 1) $\text{La} + \text{C} \rightarrow \dots$
- 2) $\text{Y} + \text{HNO}_3(\text{розб.}) \rightarrow \dots$
- 3) $\text{Gd} + \text{NH}_3 \rightarrow \dots$
- 4) $\text{Ce} + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$
- 5) $\text{Tb} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$
- 6) $\text{Pr} + \text{F}_2 \rightarrow \dots$

Рішення

- 1) $\text{La} + 2\text{C} \rightarrow \text{LaC}_2$
- 2) $8\text{Y} + 30\text{HNO}_3(\text{дуже розб.}) \rightarrow 8\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{Gd} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{GdN} + 3\text{H}_2(t^\circ)$
- 4) $2\text{Ce} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CeCl}_3(200^\circ\text{C})$
- 5) $8\text{Tb} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Tb}_4\text{O}_7(350^\circ\text{C}, \text{спалювання на повітрі})$
- 6) $2\text{Pr} + 3\text{F}_2 \rightarrow 2\text{PrF}_3$

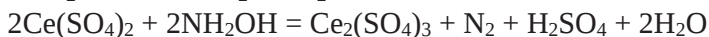
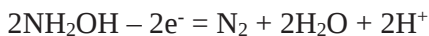
Задача 3.

Напишіть рівняння хімічних реакцій:

- 1) $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t} \dots$
- 2) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t} \dots$
- 3) $\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$
- 4) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- 5) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{CrSO}_4 \rightarrow \dots$
- 6) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \dots$

Рішення

- 1) $4\text{La}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{La}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2(780^\circ\text{C})$
- 2) $4\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow 2\text{Pr}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$
- 3) $2\text{Ce}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 2\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LaCl}_3 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 5) $2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{CrSO}_4 \rightarrow \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
- 6) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \dots$
 $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{e}^- = 2\text{Ce}^{3+}$

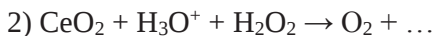


Завдання для самостійної роботи

1. Яку будову мають гідроксиди РЗЕ типу $\text{E}(\text{OH})_3$? Як змінюється їхня основність зі збільшенням атомного номера Е?
2. Напишіть рівняння реакцій взаємодії з розчинами лугів скандій гідроксиду і ітрій гідроксиду. Як змінюються основні властивості і розчинність у воді таких гідроксидів: $\text{Sc}(\text{OH})_3$ - $\text{Y}(\text{OH})_3$ - $\text{La}(\text{OH})_3$ - $\text{Ac}(\text{OH})_3$?
3. Напишіть молекулярні та іонні рівняння реакцій добування гідроксидів Sc, Y, La. Як змінюється сила основ?
4. Гідроксид скандію добувають осадженням з розчину солей скандію натрій тіосульфатом. Реакція перебігає за схемою:
 $\text{ScCl}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{S}$. Яка маса добутого $\text{Sc}(\text{OH})_3$, якщо в результаті реакції виділилося 56 л (н.у.) сульфур(IV) оксиду?
5. Рівняннями реакцій покажіть кислотно-основну подвійність скандій гідроксиду. Синтезуйте натрій метаоксоскандіат NaScO_2 сплавленням Sc_2O_3 або $\text{Sc}(\text{OH})_3$ з натрій гідроксидом.
6. Складіть електронні конфігурації для атомів таких елементів ІІІБ групи: а) лантану, гадолінію і лютецію в нульовому ступені окислення; б) церію і неодиму в ступені окислення +3; в) церію в ступені окислення +4. Чому всі лантаніди(ІІІ) виявляють велику схожість у хімічних властивостях?
7. Чим обумовлено досить значну схожість хімічних властивостей лантанідів? Які з них можуть проявляти додаткові ступені окислення і які?
8. Перелічніть лантаніди, які в сполуках виявляють: а) ступінь окислення +2; б) ступінь окислення +4. Наведіть приклади сполук, охарактеризуйте окислювально-відновні властивості сполук лантанідів(ІІ) і (ІV).
9. Чи будуть взаємодіяти оксиди Ln_2O_3 з водою, кислотами, розплавами лугів? Напишіть рівняння реакцій, вкажіть умови їх проведення.

10. Груповим реагентом на катіони лантанідів(III) служить щавлева кислота, яка осаджує оксалати лантанідів навіть з кислого розчину. При прожарюванні оксалатів утворюються оксиди лантанідів(III). Наведіть рівняння добування лантан(III) оксиду у такий спосіб.
11. Окислення церій(III) нітрату калій перманганатом найлегше здійснюється в лужному середовищі. Реакція йде за схемою:

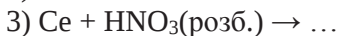
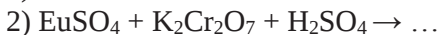
$$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$
Яка маса церій(IV) оксиду утворилася, якщо в реакцію вступило 0.025л 0.2н. KMnO_4 ?
12. Яка маса металу утворюється в процесі електролізу при проходженні крізь розплав скандій хлориду 9650 Кл електрики?
13. Складіть рівняння розчинення скандію в розведеній нітратній кислоті. Який об'єм нітратної кислоти з масовою часткою 15,53% ($\rho = 1,09$ г/мл) необхідний для розчинення скандію, щоб в результаті реакції утворилося 0.03 моль амоній нітрату?
14. Лантан оксид масою 12.5 г «погасили» водою. Після тривалого стояння на повітрі спочатку утворився слизовий білий осад, що перетворився в щільний нерозчинний у воді осад лантан карбонату. Розрахуйте масу нерозчинного осаду. З властивостями якого оксиду можна порівняти поведінку лантан оксиду?
15. У кислих розчинах сполуки церію(IV) виступають як сильні окисники. Реакція церій(IV) гідроксиду з хлоридною кислотою йде за схемою: $\text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{CeCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
16. Визначте масу церій(IV) гідроксиду, що вступив у реакцію, якщо при цьому виділилося 3.584 л (н.у.) хлору, а втрати хлору склали 20 %.
17. Складіть рівняння таких реакцій за участю скандію та його сполук:
 - 1) $\text{Sc} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \dots$
 - 2) $\text{Sc} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \dots$
 - 3) $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \dots$
 - 4) $\text{Sc}^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{нест.}) \rightarrow \text{осад}$
 - 5) $\text{Na}[\text{Sc}(\text{OH})_4] \xrightarrow{t} \dots$
 - 6) $\text{BaO} (\text{т}) + \text{Sc}_2\text{O}_3 (\text{т}) \rightarrow \dots$
 - 7) $\text{Sc}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
 - 8) $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} (\text{надл.}) \rightarrow \dots$
18. Складіть рівняння таких реакцій за участю сполук церію(III) і (IV):
 - 1) $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CeO}_2 + \dots$



19. Напишіть рівняння хімічних реакцій:



20. Напишіть рівняння хімічних реакцій:



4.4. ЕЛЕМЕНТИ ІVБ ГРУПИ

Підгрупа титану – це d-елементи IV групи: *Титан, Цирконій, Гафній і Резерфордій* – з електронною конфігурацією $(n-1)d^2ns^2$. Характеристика основних елементів ІVБ групи наведена в табл. 4.4.

Титан досить поширений, у земній корі його більше, ніж карбону. Серед металів він займає за поширеністю сьоме місце, його вміст вище, ніж вміст таких широко використовуваних у техніці металів, як купрум, цинк, плюмбум. У ґрунті міститься 0,5 % Ті у хімічно зв'язаному вигляді. Титан трапляється у вивержених і осадових породах, а також у торфі і кам'яному вугіллі. Однак у великих концентраціях він трапляється лише в кількох місцях.

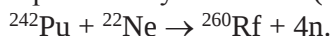
Вміст Цирконію і Гафнію у земній корі перевершує вміст, наприклад, Брому, Йоду, Стібію, Бісмуту, Стануму, Меркурію. У геохімії Цирконію і Гафнію помітно проявляється їхня хімічна подібність, Гафній виявлений у всіх цирконієвих мінералах, де його вміст зазвичай не перевищує кількох відсотків від вмісту Цирконію. Розділити ці елементи дуже важко, навіть важче, ніж сусідні лантаніди. Відомо близько 70 мінералів Титану, найважливішими є такі: TiO_2 – рутил, брукит, анатаз (три поліморфні модифікації), $FeTiO_3$ – ільменіт, $CaTiO_3$ – перовскит, $FeTiO_3 \cdot xFe_3O_4$ – титаномagnetит, $CaTiSiO_5$ – сфен.

Трапляються також мінерали, до складу яких входить Манган, натрій титанат і т. п. Титан міститься також і в багатьох силікатах, в яких він, будучи ізоморфним з Силіцієм, може замінювати його.

Найважливіші мінерали цирконію: ZrO_2 – баделіт, цирконієва земля, $ZrSiO_4$ – циркон.

Гафній відноситься до розсіяних елементів, практично не утворює самостійних мінералів, він частково заміщує E^{+3} в тортвейтиті $(Sc, Y)_2Si_2O_7$, а також супроводжує Цирконій в його мінералах. Наприклад, у ZrO_2 міститься до 5,5 % HfO_2 . Тільки у деяких мінералах, наприклад в альвиті $MSiO_4 \cdot xH_2O$ ($M = Hf, Th, Zr$) вміст гафнію іноді вище, ніж цирконію.

Резерфордій – елемент 104 – вперше отриманий в 1964 р. групою вчених під керівництвом Г. М. Флєрова при опроміненні у потужному прискорювачі плутонію-242 ($Z=94$) ядрами неону-22 ($Z=10$):



Титан, цирконій, гафній - сріблясто-білі метали, що мають вигляд сталі. Для всіх них характерний поліморфізм, за звичайних умов стійка

α -модифікація з гексагональною ґраткою (к.ч. 12) та низькою ентропією. З підвищенням температури ентропія росте та відбувається перебудова у пухкішу кубічну об'ємноцентровану ґратку з к.ч. 8 – утворюється β -модифікація.

Таблиця 4.4

Характеристика елементів IVБ групи

Елемент	Ti	Zr	Hf
Порядковий номер	22	40	72
Атомна маса	47.88	91.224	178.49
Розподіл зовнішніх електронів по підрівнях	$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	$4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$
Атомний радіус, Å	1,45	1,60	1,59
Іонний радіус E^{4+} , Å	0,68	0,82	0,82
Потенціал іонізації, eV			
I	6,82	6,84	7,5
II	13,58	13,13	14,9
III	27,47	23,0	21,0
IV	43,24	34,3	31,0
Спорідненість до електрону, eV	0,39	0,45	-0,63
Електронегативність (за Полінгом)	1,5	1,4	1,3
Масові числа природних ізотопів	46, 47, 48, 49, 50	90, 91, 92, 94, 96	174, 176, 180, 189 та ін. (всього 6)
Головний ізотоп	$^{22}_{48}\text{Ti}$ (стабільний)	$^{40}_{90}\text{Zr}$ (стабільний)	$^{72}_{180}\text{Hf}$ (стабільний)
Ступінь окиснення	+2, +3, +4	+2, +3, +4	+4
Стандартний електродний потенціал φ^0 , В	-1,75 (Ti^{3+}/Ti)	-1,43 (Zr^{4+}/Zr)	-1,57 (Hf^{4+}/Hf)

Титан належить до легких, а цирконій та гафній – до важких металів. У чистому стані всі метали підгрупи титану добре піддаються механічній обробці: мають високу пластичність, ковкість у холодному стані, стійкість проти спрацювання. Однак навіть сліди кисню, азоту,

водню, вуглецю, бору та інших елементів спричиняють втрату пластичності, надають металам твердість та крихкість. Всі вони тугоплавкі. У протилежність закономірності, що спостерігається у IVA підгрупі (у ряду C - Si - Ge - Sn - Pb), у ряду Ti - Zr - Hf температура плавлення зростає. Високі температури плавлення свідчать про наявність ковалентного внеску у характер зв'язку в кристалах, а зростання температур плавлення від титану до гафнію може бути якісно пояснене зменшенням у цьому ряді поляризаційних взаємодій.

У подрібненому вигляді (особливо у порошок) при нагріванні ці метали добре поглинають водень, азот та інші гази. За хорошою тепло- та електропровідністю титан, цирконій та гафній нагадують інші перехідні метали, такі, як залізо, нікель та ін.

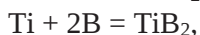
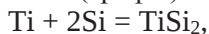
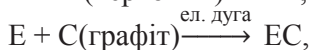
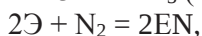
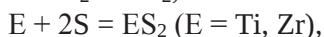
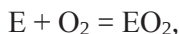
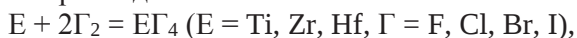
В основному стані атоми елементів підгрупи титану мають електронну конфігурацію $(n-1)d^2ns^2$. При переході від Титану до Цирконію зростають атомні та іонні радіуси, а Цирконій і Гафній через лантанідне стиснення мають майже однакові розміри атомів та іонів. Тому вони асоційовані в природі, їхні хімічні властивості дуже близькі і їх розділення – одна з найскладніших проблем хімічної технології. Сумарна енергія іонізації при переході від титану до цирконію помітно знижується, що обумовлено зменшенням енергії зв'язку ns -електронів з ядром; а при переході від цирконію до гафнію істотно не змінюється. На відміну від елементів підгрупи германію у підгрупі титану з ростом атомного номера стійкий ступінь окиснення підвищується. Тобто в ряду Ti-Zr-Hf стійкість сполук E^{+2} і E^{+3} знижується, а для сполук E^{+4} зростає.

Цирконій і Гафній майже у всіх сполуках чотиривалентні. Для Титану також ступінь окиснення +4 найбільш характерний, але він порівняно легко відновлюється до нижчих ступенів окиснення, відомі сполуки Ti(III) і рідше Ti(II). Головною причиною прояви Титаном нижчих ступенів окиснення є те, що третій і четвертий іонізаційні потенціали Титану набагато перевершують відповідні іонізаційні потенціали його гомологів. Це пов'язано з тим, що у елементів підгрупи титану під валентними $(n-1)d^2ns^2$ - електронами є «електронна підкладка» типу інертного газу $(n-1)s^2(n-1)p^6$, із зростанням радіуса зменшується поляризуюча дія і відповідно валентні електрони утримуються менш міцно у Zr і Hf, ніж у Ti.

4.4.1. Властивості сполук елементів IVБ-групи

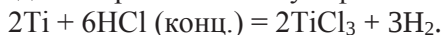
Хімічні властивості елементів підгрупи титану характеризують переважно їхній металевий характер. Всі метали підгрупи титану мають високу хімічну стабільність. При звичайній температурі вони досить стійкі на повітрі і у воді, що пояснюється утворенням на їхній поверхні тонкої, але дуже міцної захисної плівки оксиду EO_2 . Металеві Ti, Zr та Hf у компактному стані стійкі на повітрі до 600°C і вище. При підвищених температурах їхня активність помітно зростає, вони сполучаються з галогенами, киснем, сіркою та іншими неметалами, зокрема, при поглинанні водню утворюють гідриди складу MH_x ($x=1-4$).

Наприклад:

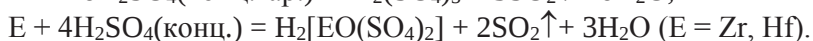
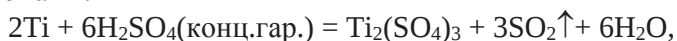


Титан, цирконій і гафній хімічно стійкі у багатьох агресивних середовищах. Корозійна стійкість титану перевищує стійкість нержавіючої сталі. Корозійна стійкість цирконію вище, ніж титану, а стійкість гафнію ще вище.

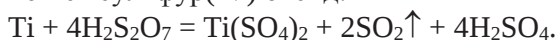
Хоча всі три елементи у ряді напруг розташовані лівіше водню, вони досить стійкі по відношенню до мінеральних кислот. Цирконій і гафній не реагують з жодною з розбавлених кислот. На відміну від цирконію і гафнію титан при нагріванні розчиняється в концентрований хлоридній та розбавленій сульфатній кислотах.



Взаємодія з концентрованою сульфатною кислотою відбувається за схемами:



При взаємодії титану з олеумом утворюється титан(IV) сульфат і виділяється сульфур(IV) оксид:

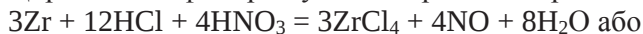


В концентрованій нітратній кислоті всі три метали пасивуються. Вкрай повільно титан розчиняється у розбавленій нітратній кислоті:



а також в царській горілці – перешкоджає перебігу реакції утворення на поверхні металу шару β -титанової кислоти.

Цирконій і гафній реагують з царською горілкою:



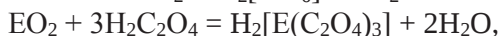
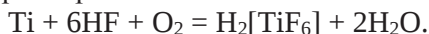
Всі три метали реагують із сумішшю кислот HF і HNO_3 :



Ti, Zr та Hf реагують з HF , а при нагріванні також з H_3PO_4 і з концентрованими розчинами слабких органічних кислот (оцтової, щавлевої). Це пояснюється тим, що такі кислоти, як HF , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, будучи джерелами кислотних залишків для утворення міцних ацидокомплексів, розчиняють плівку оксиду; звільнені від пасивуючої плівки метали добре реагують з кислотами. Взаємодія перебігає за схемами:



на повітрі реакція титану з фторидною (плавиковою) кислотою йде за сумарним рівнянням:



При високих (понад 800°C) температурах все три метали реагують з парами води:



Цирконій, гафній і меншою мірою титан стійкі у розчинах лугів, що пояснюється слабо вираженими кислотними властивостями оксидів EO_2 . Порошок титану при нагріванні розчиняється у концентрованих розчинах і розплавах лугів:



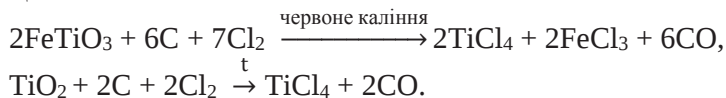
Цирконій з розплавленим NaOH взаємодіє лише з поверхні, утворюючи чорну плівку. Гафній стійкий у розчинах лугів.

Гафній реагує з розплавом гідродифториду KHF_2 :

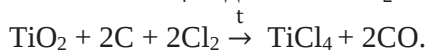


Титан і цирконій з багатьма металами дають інтерметалічні сполуки, наприклад: TiAl, TiNi, Ti₃Cr₄, ZrCr₃. Відомі численні сплави титану з Be, Mg, Ca, Al, d-металами.

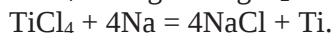
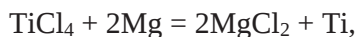
Способи добування. Титан у промисловості виробляють за допомогою процесу Кроля. Титановмісні мінерали хлорують у присутності вуглецю:



Можливо також добування TiCl₄ без FeCl₃ з FeTiO₃. Ільменіт FeTiO₃ обробляють концентрованою H₂SO₄, виходять FeSO₄ і TiOSO₄. Гідролізом TiOSO₄ виділяють TiO₂ і переводять його в TiCl₄:



3 TiCl₄ металевий титан отримують відновленням магнієм або натрієм:

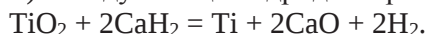


Реакція відновлення проводиться при нагріванні вихідних речовин до 900°C в атмосфері аргону або гелію або у вакуумі.

Відновником може бути також натрій гідрид при 400-500° C:



Титан у вигляді дрібного порошку добувають відновленням титан(IV) оксиду кальцій гідридом при нагріванні у вакуумі:



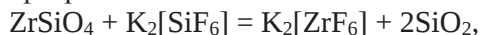
Можливо також добути титан електролізом розплаву титан галогеніду разом з галогенідами лужних або лужноземельних металів.

Титан високого ступеня чистоти можна добути за методом ван Аркеля-де Бура, що полягає в термічному розкладанні TiI₄ при високій температурі 1800°C у вакуумі на вольфрамовій нитці:

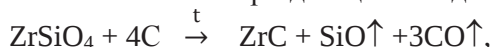


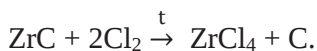
Аналогічно добувають високочисті цирконій і гафній.

Для добування цирконію і гафнію концентрати їхніх силікатів розкладають спіканням з CaO або CaCO₃ з подальшою обробкою концентрованою H₂SO₄, сплавленням з NaOH або Na₂CO₃, спіканням з калій фторосилікатом:

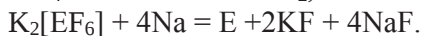
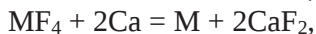
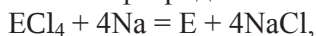


а також шляхом карбідизації та подальшого хлорування:





Металеві Zr і Hf добувають натрійтермічним (або магнійтермічним) відновленням хлоридів ECl_4 , фторидів EF_4 або комплексних фторидів:



Необхідність застосування металотермії для добування Ti, Zr та Hf зумовлена дуже великою міцністю їхніх оксидів, карбідів і нітридів.

Застосування Ti, Zr, Hf і сплавів на їх основі. Титан та його сплави – дуже цінний конструкційний матеріал. Титан використовують також як легуючу добавку і як речовину, що зв'язує домішки в металі в малорозчинні сполуки. Сплав феротитан додають до спеціальних марок сталей для підвищення їхньої корозійної стійкості та механічної міцності при високих температурах. Сплави титану використовують як матеріал при виготовленні надзвукових літаків, підводних човнів, ракет, залізничної техніки, суден, автомобілів.

Завдяки високій міцності титану та його виключній інертності по відношенню до плазми крові і речовин, що виробляє організмом людини, він використовується як матеріал для протезування (протези кісток, арматура штучних серцевих клапанів та ін.) і виготовлення медичних інструментів.

Титан – спеціальний конструкційний матеріал для хімічних апаратів і гальванічних ванн. Чистий ковкий титан застосовується для виготовлення анодів і антикатодів рентгенівських трубок. В радіоелектроніці титан застосовують при виготовленні ламп інших вакуумних пристроїв для поглинання азоту і кисню.

Цирконій – конструкційний матеріал для ядерних реакторів, що відбиває нейтрони. Виняткова хімічна стійкість цирконію дозволяє застосовувати його в хімічній промисловості, в хірургії, для виготовлення фільтрів. Цирконієві сталі йдуть на виробництво турбін, броні тощо. Сплав цирконію з 5% ніобію служить конструкційним матеріалом для виготовлення контейнерів, призначених для зберігання урану. Присадки цирконію широко застосовуються для розкислення і очищення сталі від азоту, кисню, сірки, водню. Як легуючий елемент цирконій входить до складу броньових, нержавіючих і жароміцних сплавів.

Цирконій і гафній застосовують як поглиначі газів в електровакуумних приладах. Порошкоподібний цирконій використовують як

займає у детонаторах (вибухових сумішах), оскільки він легко загоряється і швидко згорає. Гафній використовується для виготовлення регульовальних стрижнів і захисних пристроїв атомних реакторів (як поглинач нейтронів); застосовується в електронній техніці (нитки і катоди телевізійних трубок). Сплав гафнію з танталом, стійкий до температури 2200 °С, застосовують в ракетобудуванні, для виготовлення турбореактивних двигунів.

4.4.2. Біологічна роль елементів IVБ-групи та їх застосування у фармації та медицині

Титан є одним з найбільш біологічно інертних металів. Вміст Титану в організмі людини становить 9 мг. Висока концентрація Титану в селезінці, наднирниках та щитовидній залозі, досить висока – у лімфовузлах, легенях та у плаценті; Титан слугує постійною складовою молока (зокрема жіночого).

На жаль, Титан як мікроелемент в організмі людини вивчений недостатньо. Відомо, що він необхідний для утворення епітеліальної тканини, разом з Силіцієм та Ванадієм бере участь у процесах консолідації під час переломів кісток та загоєння ушкоджень суглобів, входить до складу кришталика очей, шкіри, волосся, нігтів, кісток, бере участь у регулюванні окиснювальних процесів у сироватці крові та стимулює утворення крові. Високі концентрації Титану виявлено у мозку.

Відомо, що вдихання титан(IV) оксиду викликає подразнення легень у людини та тварин. Симптомами цього процесу є кашель, часто з мокротинням, і задишка. Хронічний вплив титан(IV) оксиду призводить до його накопичення в легенях, а також у легеневих та периферичних лімфатичних вузлах. Надалі можливий розвиток запалення, а в деяких випадках гранулематозу легень та плеври, під час дії титан оксиду у поєднанні з іншими реагентами, наприклад, з азбестом, силікатами, нікелем або алюмінієм. Під час вдихання титан(IV) хлориду чітко окреслене подразнення бронхолегеневої системи, що може призвести до розвитку трахеїту та альвеоліту.

Однак титан(IV) оксид широко використовується у косметології, його часто додають у сонцезахисні креми. TiO_2 оберігає шкіру від шкідливого ультрафіолету. У медицині TiO_2 застосовується у дерматологічній практиці під час лікування простого герпесу, вугрів, запалення губ та ротової порожнини; як компонент він входить до складу низки препаратів.

Ефтидерм – органічна сполука титану – використовується в медицині як крізьшкірний провідник лікарських засобів.

Титан – один з легких конструкційних металів – добре вживлюється в організм людини, тому використовується у різних галузях медицини для виготовлення протезів. Виробників високотехнологічного медичного обладнання, інструментарію та лікарів різних спеціальностей у цьому металі приваблює насамперед біологічна інертність по відношенню до організму у поєднанні з високими механічними властивостями, антикорозійна стійкість, а також відносно невелика вартість та доступність. Титан та його сплави стійкі до дії гідроген пероксиду, бензену, фенолу, формальдегіду. Після багаторазової стерилізації кип'ятінням та обробки в автоклаві, багатомісячної витримки у 3%-му розчині хлораміну, 96-градусному етиловому спирті, розчині сулеми, трихлороетені слідів корозії на титанових сплавах не виявлено. Точкова корозія спостерігається на титанових сплавах лише після перебування протягом кількох діб у 10%-й спиртовій настоянці йоду. Титан та його сплави мають високу так звану втомну міцність у разі навантажень, що дуже важливо під час виготовлення внутрішньокісткових фіксаторів, зовнішніх та внутрішніх протезів, які постійно піддаються змінним навантаженням. Конструкції з титанових сплавів добре переносяться пацієнтами, швидко обростають кістковою та м'язовою тканиною. Титан є немагнітним матеріалом з низькою електропровідністю, що дозволяє використовувати фізіотерапію для лікування хворих, в організмі яких знаходяться титанові конструкції. Все це робить титан досить перспективним для широкого застосування у медицині.

Цирконій не відіграє біологічної ролі в організмі. Його немає у структурі клітин людини. Металевий цирконій і його нерозчинні сполуки (оксид, силікат) мають високу біологічну інертність. Про вплив сполук цирконію на організм нічого не відомо.

Водночас висока стійкість цирконію до різних впливів широко застосовується у медицині. Навіть такий «медичний» метал, як титан, до біологічних середовищ менш стійкий, тоді як стійкість цирконію є практично безстроковою.

Титан поступається цирконію, оскільки сплави з останнім мають більшу стійкість до корозії, біологічну сумісність та високу міцність. У хірургії використовують пластичність цирконію, що дозволяє забезпечувати високу якість реконструктивних операцій. Навіть у разі множинних складних переломів кісток вдається відновити структуру тканин без найменших зрушень, правильно та швидко зростаються кістки,

швидше гояться післяопераційні рани. Під час проведення нейрохірургічних операцій застосовують як цирконієві інструменти, так і нитки для швів та кровоспинні затискачі. Цирконієві гвинти, свердла, пластини, скоби застосовують і в щелепно-лицьовій хірургії.

Біологічна роль гафнію не встановлена.

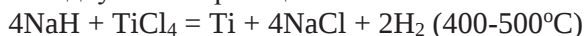
7

Приклади розв'язування задач

Задача 1. Яка маса натрій гідриду вступила в реакцію з титан(IV) хлоридом, якщо виділилося 48 г титану?

Рішення

1. Відбувається реакція:



2. Знаходимо кількість речовини титану та натрій гідриду

$$\nu(\text{Ti}) = \frac{m}{M} = \frac{48 \text{ г}}{48 \text{ г/моль}} = 1 \text{ моль}; \quad M(\text{Ti}) = 48 \text{ г/моль}$$

$\nu(\text{Ti})$ 1 моль, тоді як $\nu(\text{NaH}) = 4$ моль

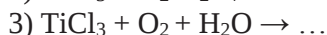
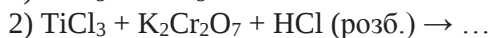
3. Знаходимо масу натрій гідриду

$$m(\text{NaH}) = \nu \cdot M = 4 \cdot 24 = 96 \text{ г}$$

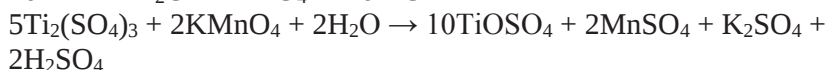
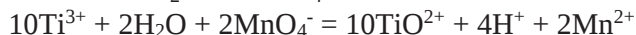
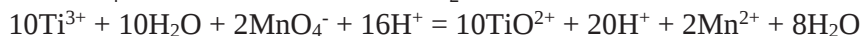
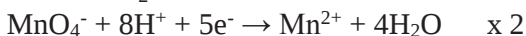
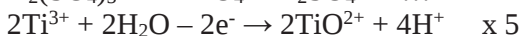
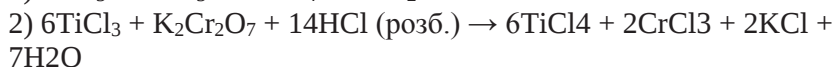
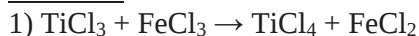
Відповідь. 96 г

Задача 2.

Які властивості мають сполуки титану(III)? Закінчіть рівняння реакцій:

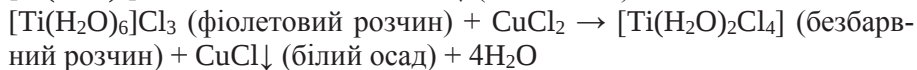


Рішення



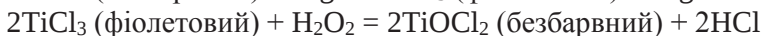
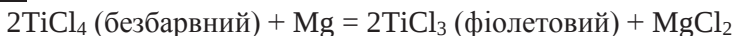
Задача 3. У фіолетовий розчин, що містить катіони гексаакватитану(III), вносять купрум(II) хлорид. Утворюється безбарвний розчин і випадає білий осад, який можна перевести в розчин додаванням концентрованої хлоридної кислоти. Складіть рівняння реакцій.

Рішення



Задача 4. Поясніть, чому підкислений безбарвний розчин TiCl_4 стає фіолетовим після додавання металевого магнію і знову знебарвлюється після додавання гідроген пероксиду. Напишіть рівняння цих реакцій.

Рішення



Завдання для самостійної роботи

1. Зіставте електронні конфігурації атомів Титану, Цирконію і Гафнію.
2. Зіставте зміни таких властивостей елементів підгрупи титану: а) атомних і умовних іонних (E^{4+}) радіусів; б) потенціалів іонізації $E^0 \rightarrow E^+$; в) ступенів окиснення, що проявляються; г) відношення металів до кислот і лугів.
3. Наведіть відомості про поширеність Титану, Цирконію і Гафнію в земній корі. Вкажіть основні мінерали Титану і Цирконію. Чому Гафній не утворює власних родовищ?
4. Розрахуйте масову частку (%) Титану в його мінералах: 1) рутил TiO_2 ; 2) ільменіт $(\text{TiFe})\text{O}_3$; 3) перовскит $(\text{CaTi})\text{O}_3$; 4) сфен $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$. Складіть хімічні назви цих мінералів.
5. Обчисліть, скільки титану можна добути з 18 т природного мінералу рутилу в процесі магнійтермічного відновлення титан(IV) хлориду, якщо вихідна сировина містить 90% TiO_2 .
6. Титан розчиняється у фторидній кислоті з утворенням сполуки H_2TiF_6 і водню. Розрахуйте об'єм гідрогену (н.у.), який виділиться при розчиненні технічного титану масою 50 г. Масова

частка титану в технічному металі дорівнює 98,4 % (решта - нерозчинні домішки).

7. Як змінюються кислотно-основні властивості гідратованих титан оксидів в ряді E(IV) – E(III) – E(II)?
8. Складіть рівняння таких реакцій за участю титану та його сполук:
 - 1) $\text{Ti} + \text{HCl (конц.)} \rightarrow \dots$
 - 2) $\text{Ti} + \text{HCl (розб.)} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$
 - 3) $\text{Ti} + \text{HF (конц.)} \rightarrow \dots$
 - 4) $\text{Ti(OH)}_3 + \text{NO}_3^- \rightarrow \dots$
 - 5) $[\text{Ti(H}_2\text{O)}_6]^{3+} + \text{SO}_2 \rightarrow \dots$
 - 6) $[\text{Ti(H}_2\text{O)}_6]^{3+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \dots$
9. Які хімічні властивості титану проявляються в цих реакціях? Яке забарвлення мають кінцеві розчини в реакціях за участю титану?
10. Похідні Ti(II) є сильними відновниками. Закінчіть рівняння реакції, що йде за схемою: $\text{TiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (розб.)} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
11. Які властивості має титан(III) гідроксид? Напишіть рівняння гідролізу солей титану(III). Як змінюються кислотно-основні та окисно-відновні властивості гідроксидів титану в ряді $\text{Ti(OH)}_2 - \text{Ti(OH)}_3 - \text{Ti(OH)}_4$? Наведіть приклади, що підтверджують відповідні властивості.
12. Складіть координаційні формули трьох гідратних ізомерів складу $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Запропонуйте хімічний метод ідентифікації лігандів, що входять до складу внутрішньої сфери ізомерних комплексних сполук.
13. Які властивості мають сполуки титану(III)? Закінчіть рівняння реакцій:
 - 1) $\text{TiCl}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow \dots$
 - 2) $\text{TiCl}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl (розб.)} \rightarrow \dots$
 - 3) $\text{TiCl}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
 - 4) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
14. Напишіть рівняння таких реакцій:
 - 1) $\text{TiCl}_3 + \text{AuCl}_3 \rightarrow \dots$
 - 2) $\text{TiCl}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + \dots$
15. Запропонуйте можливі реакції відповідно до схеми:
 $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{TiO(OH)}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti(NO}_3)_4 \rightarrow \text{TiO(OH)}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3$.
Опишіть відношення кожної із зазначених речовин до води.
16. Складіть рівняння можливих реакцій за такою схемою:
 $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiO(OH)}_2 \rightarrow \text{Ti(OH)}_2^{2+} \rightarrow [\text{Ti(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$.

17. Напишіть рівняння реакцій таких перетворень. Вкажіть умови їх проведення. Для здійснення кожного перетворення використуйте мінімальну кількість стадій. Для окисно-відновних процесів у розчинах напишіть електронно-іонні рівняння напівреакцій.
- 1) $\text{K}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiCl}_4 \rightarrow \text{H}_2[\text{TiCl}_6] \rightarrow \text{TiOCl}_2 \rightarrow \text{TiO}_2\text{Cl}_2$
 - 2) $\text{TiOSO}_4 \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{KTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 - 3) $\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{H}_3[\text{TiCl}_6] \rightarrow \text{H}_2[\text{TiCl}_6]$
18. Як добути з цирконій(IV) оксиду цирконій(IV) сульфат і, навпаки, з цирконій(IV) сульфату цирконій(IV) оксид? Наведіть рівняння реакцій.
19. З якими простими речовинами взаємодіють елементи підгрупи титану? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
20. Чим пояснюється велика подібність хімічних властивостей цирконію і гафнію та їхніх сполук?
21. Суміш сполук CaTiO_3 і ZrSiO_4 обробили надлишком концентрованої сульфатної кислоти при нагріванні. Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються при цьому.
22. Яку масу цирконій йодиду треба розкласти, щоб добути 20 г цирконію?
23. Яку масу цирконію можна добути при термічному відновленні 0.35 моль калій гексафтороцирконату(IV) металевим натрієм?
24. Закінчіть рівняння окисно-відновної реакції між цирконієм і концентрованою сульфатною кислотою, що йде за схемою:
 $\text{Zr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]^{2-} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
25. Напишіть рівняння реакції взаємодії цирконій нітрату з натрій гідроксидом.
26. При додаванні до ZrCl_4 невеликої кількості $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ утворюється білий осад, який розчиняється в надлишку додаваної солі. Виразіть ці процеси рівняннями реакцій.
27. Напишіть рівняння хімічних реакцій:
- 1) $\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow \dots$
 - 2) $\text{Ti} + \text{S} \rightarrow \dots$
 - 3) $\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \dots$
 - 4) $\text{Zr} + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$
 - 5) $\text{Hf} + \text{I}_2 \rightarrow \dots$
 - 6) $\text{Zr} + \text{C} \rightarrow \dots$

4.5. ЕЛЕМЕНТИ VB ГРУПИ

Елементи VB групи – *Ванадій, Ніобій, Тантал і Нільсборій*. Характеристика основних елементів VB групи наведена в табл. 4.5.

Сполуки ванадію досить широко поширені в природі. Ванадію в земній корі міститься у 2,5 рази більше, ніж Купруму, а Ніобій і Тантал трапляються значно рідше. Відомо понад 65 мінералів, що містять ванадій, але великі родовища цих мінералів трапляються рідко. Ванадій – сильно розсіяний елемент; у зв'язаному вигляді трапляється у різних силікатних і сульфідних рудах, бокситах, бурих залізняках і мідистих сланцях. До найважливіших мінералів, що містять Ванадій, відносяться $VS_{2-2.5}$ – патронит, $3Pb_3(VO_4)_2PbCl_2$ – ванадинит (свинцево-ванадієвий аналог апатиту, ізоморфний апатиту), $K(UO_2)VO_4 \cdot 1.5H_2O$ – карнотит, $CaUO_2(UO_4)_2 \cdot nH_2O$ – тьюмунит, що містить ~ 4 % V, Cu_3VS_4 – сульванит, $V_2O_3 \cdot H_2O$ – алаїт, $K(V, Al)_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ – роскоелит, $PbZn[VO_4]OH$ – десклоїзит. Оскільки Ванадій широко поширений в ґрунті, він трапляється у малих кількостях у золі багатьох рослин. Міститься також у вугіллі, нафті, бітумах, морській воді і осадових породах. Ванадій виконує ту ж роль в крові деяких морських безхребетних тварин (асцидій), що й залізо в крові вищих тварин.

Ніобій і Тантал є рідкісними і розсіяними хімічними елементами. Вони входять до складу близько 100 мінералів. Спільність властивостей і близькість атомних та іонних радіусів Ніобію і Танталу обумовлює їх спільну присутність у природних мінералах, оскільки вони здатні ізоморфно заміщувати один одного. Найчастіше Ніобій і Тантал трапляються у складі ніобат-танталових мінералів складу $M^{2+}E_2O_6$ ($M = Fe, Mn$). $(Fe, Mn)(NbO_3)_2$ – колумбит, $(Na, Ca, \dots)_2(Nb, Ti)_2O_6(F, OH)$ – пірохлор, $(Na, Ca, Ce, \dots)_2(Ti, Nb)_2O_6$ – лопарит, $(Fe, Mn)(TaO_3)_2$ – танталит.

Фізичні властивості. Ванадій, ніобій, тантал – сріблясто-білі метали, при окисненні поверхні набувають темний колір. Мають об'ємноцентровану кубічну ґратку з к.ч. 8. У ніобію і танталу параметри кристалічної ґратки практично збігаються (0,3294 та 0,3302 нм) та помітно відрізняються від цієї характеристики для ванадію (0.3024 нм). Порівняно нещільна для металів упаковка та більш високі температури плавлення елементів підгрупи ванадію порівняно з титаном та його аналогами вказують на зростання ковалентного внеску у хімічний зв'язок, що спричинене збільшенням числа неспарених електронів на $(n-1)d$ -оболонці, що заповнюється.

Таблиця 4.5.

Характеристика елементів VB групи

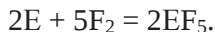
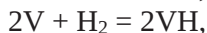
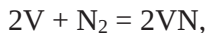
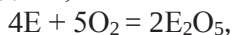
Елементи	V	Nb	Ta
Порядковий номер	23	41	73
Атомна маса	50,942	92,906	180,948
Будова зовнішніх електронних шарів	[Ar]3d ³ 4s ²	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Радіус атома, нм	0,136	0,147	0,149
Радіус іона E ⁺⁵ , нм	0,059	0,069	0,068
Потенціал іонізації, eV			
I	6,74	6,88	7,88
II	15,13	13,48	12,7
III	30,31	24,7	22,27
IV	48,35	37,7	33,08
V	68,7	51,9	44,8
Σ I _i	169,23	134,66	120,73
Спорідненість до електрону, eV	0,63	1,13	0,15
Відносна електронегативність (за Полінгом)	1.6	1.6	1.5
Масові числа природних ізотопів	51 (99,75 %), 52 (0,25 %)	93 (100 %)	181 (99,99 %), 180 (0,01 %)
Поширеність у земній корі, %	1.5·10 ⁻²	2·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴
Ступінь окиснення	+2, +3, +4, +5	+3, +4, +5	(+2), (+3), +4, +5
Стандартний електродний потенціал φ ⁰ , В E ^{3+/E}	-0,835	-1,099	

Фізико-хімічні властивості ванадію, ніобію і танталу дуже залежать від ступеня чистоти. Наприклад, хімічно чистий ванадій м'який (ріжеться ножом), а такий, що містить домішки, твердіший від сталі. Чисті метали мають високу механічну міцність, добре піддаються механічній обробці (ковкі). Домішки (особливо кисень, водень, азот, бор, вуглець) дуже погіршують пластичність, підвищують твердість та крихкість металів внаслідок утворення сполук змінного складу. При нагріванні ванадій, ніобій і тантал поглинають водень.

4.5.1. Властивості сполук елементів VB групи

Метали підгрупи ванадію за хімічною поведінкою схожі на титан, цирконій і гафній. Як і в підгрупі титану, 3d-метал – ванадій – виявляється значно більш реакційноздатним порівняно зі своїми важкими аналогами. Разом з тим він менш активний, ніж титан, що, мабуть, може бути пов'язано з d^3 -конфігурацією, що має підвищену стійкість. З хімічної точки зору елементи підгрупи ванадію виявляють металеві властивості. Радіуси атомів Ніобію і Танталу, а також радіуси їхніх іонів E^{+5} дуже близькі через лантанідне стиснення, тому ніобій і тантал виявляють велику подібність у хімічних властивостях. За звичайних умов V, Nb і Ta відрізняються високою хімічною стійкістю, причому стійкість різко збільшується від ванадію до ніобію, а потім до танталу. Тантал за фізичними та хімічними властивостями виявляє схожість із платиною.

При кімнатній температурі на метали підгрупи ванадію не діють хімічні реагенти, вода і повітря, а також розчини кислот і лугів. При підвищенні температури активність V, Nb і Ta зростає. У дрібно роздрібненому стані при сильному нагріванні ($\sim 3000^\circ\text{C}$) вони енергійно реагують з киснем, сіркою, азотом, воднем, галогенами, сірководнем, аміаком.



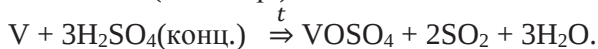
З Cl_2 утворюються, NbCl₅, TaCl₅, з Br₂ - VBr₃, NbBr₅, TaBr₅, з I₂ – VI₂. Відомі фосфіди, карбіди, силіциди, бориди ванадію, що утворюються з простих речовин в умовах підвищених температур.

В ряді напруг ванадій, ніобій і тантал розташовані між алюмінієм і цинком. Проте всі вони за звичайних умов стійкі по відношенню до розчинів кислот і лугів завдяки щільній оксидній плівці, яка утворюється на їхній поверхні, особливо при дії кислот-окисників. Ванадій, на відміну від титану, не вступає в реакції з кислотами-неокисниками, за винятком плавикової, з якою він взаємодіє завдяки утворенню міцного фторидного комплексу.



Ніобій і тантал стійкі навіть в нітратній кислоті і царській горілці. Швидко і повно окислюють ванадій до вищого ступеня окислення гіпохлоритна HClO₄, хлоратна HClO₃, броматна HBrO₃, йодатна HIO₃ і

пероксодисульфатна $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ кислоти. Кращими реагентами для переведення ванадію у розчинний стан є царська горілка і суміш нітратної та фторидної кислот.



При розчиненні у царській горілці утворюється VO_2Cl .

Ніобій і тантал реагують з HF дуже повільно, вони розчиняються у суміші HF з HNO_3 :



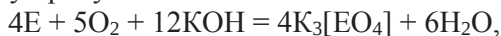
У цьому випадку фторидна кислота розчиняє поверхневу пасивуючу плівку E_2O_5 :



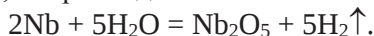
а нітратна кислота окисляє оголену поверхню металу:



Ванадій, ніобій і тантал також взаємодіють при сплавленні з лугами у присутності окисників:

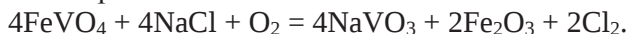


У розжареному стані ванадій, ніобій і тантал витісняють водень з води, наприклад:

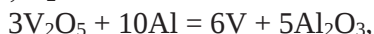


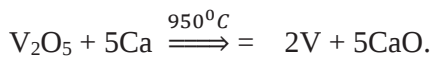
Таким чином, по відношенню до агресивних середовищ елементи підгрупи ванадію ведуть себе подібно до елементів підгрупи титану. Проте в цілому їхня хімічна стійкість в агресивних середовищах (благородність) дещо вищі, ніж у елементів IVB групи.

Добування. Приблизно половину всього виробленого ванадію добувають при переробці залізних ванадієвмісних руд. Руду збагачують різними методами: гравітаційним, магнітним, флотаційним та хімічними. Потім у доменному процесі більшу частину ванадію переводять у чавун. При виробництві сталі з ванадистого чавуну одержують шлаки, що містять FeVO_4 . Шлак прожарюють з NaCl в присутності кисню повітря:

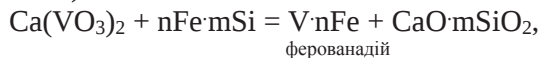


Утворюється натрій метаванадат NaVO_3 , який обробляють розведеною сульфатною кислотою, виходить V_2O_5 , який відновлюють Al , Ca , C , H_2 :





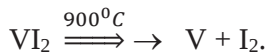
Через труднощі виділення чистого ванадію широке застосування знайшов ферованадій, одержуваний відновленням феросиліцієм кальцій метаванадату (або суміші ванадій оксидів і феруму в присутності CaO):



Ферованадій можна отримати і алюмотермією.

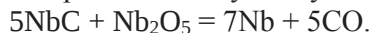
Для виділення металевого ванадію ферованадій хлорують, отримують VCl_4 , нагріванням якого у струмі N_2 отримують VCl_3 . Ванадій(III) хлорид відновлюють до ванадію рідким магнієм.

Найчистіший ванадій добувають йодидним методом:



Застосовують і гідрометалургійні методи вилучення сполук ванадію з водних розчинів, що виходять при подрібненні руд.

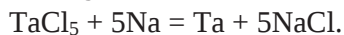
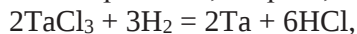
Металевий ніобій добувають нагріванням до 1700°C суміші NbC з Nb_2O_5 при зниженому тиску:



Проводять також металотермічне відновлення комплексного натрій або калій фториду:



відновлення оксиду Nb_2O_5 алюмінієм, електроліз розплавів $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ з добавкою KCl і NaCl . А при електролізі $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ в нього додають Ta_2O_5 . Тантал також добувають відновленням оксидів або галогенідів воднем, натрієм, калієм, магнієм, кальцієм:



Чисті ніобій і тантал добувають термічним розкладанням NbI_5 і TaCl_5 при температурі близько 2000°C .

Застосування. Близько 95 % видобутого ванадію витрачає металургійна промисловість. Його застосовують як присадку до сталі для надання в'язкості, зносостійкості, ковкості, пружності і високого опору удару. Ванадієвмісні сталі використовують в автомобілебудуванні (колінчасті вали, осі, ресори, циліндри двигунів внутрішнього згоряння), для виготовлення рейок, у військовій техніці (броньові плити, каски). Корисні фізико-хімічні властивості ванадію, ніобію і танталу дозволяють використовувати їх при створенні атомних реакторів.

Ніобій і тантал йдуть на виготовлення жаротривких, магнітних, швидкорізальних і корозійностійких сталей, як матеріали для турбін, понадзвукових літаків і ракет, деталей хімічної апаратури, конденсаторів і радіоламп для електронних та радіотехнічних приладів.

Ніобій використовують також у виробництві рентгенівської та радіолокаційної апаратури.

Чистий тантал не подразнює живу тканину і внаслідок цього використовується у кістковій та пластичній хірургії для скріплення і заміни уражених частин кісткової тканини, з нього виготовляють тонкий дріт для з'єднання сухожиль, кровоносних судин і нервів.

Тантал застосовується як каталізатор в процесах добування штучних алмазів, в промисловості синтетичних волокон (прядильні фільтри). З танталу роблять тиглі для плавлення тугоплавких металів, деякі медичні інструменти, нагрівальні змієвики і пера для авторучок, нагрівачі високотемпературних печей.

4.5.2. Біологічна роль елементів VB-групи та їх застосування у фармації та медицині

Ванадій. В організмі дорослої людини міститься 110-125 мкг ванадію (зокрема в зубах та кістковій тканині), тому можна сказати, що він є ультрамікроелементом. Ванадій відноситься до біологічно значущої групи перехідних елементів. Він легко змінює ступінь окиснення і може існувати як в аніонній, так і в катіонній формах. У фізіологічних умовах п'ятивалентний ванадій існує переважно у вигляді метаванадату (VO^{3-}), і можливо, ортованадату (VO_4^{3-}), тоді як чотиривалентний ванадій переважно присутній у формі ванадилу (VO^{2+}). У плазмі крові концентрація ванадію становить близько 20 нМ і основною його формою є метаванадат, який проникає до клітини за допомогою аніон-транспортуючих систем і там відновлюється глутатіоном до ванадилу.

Біологічна роль ванадію недостатньо вивчена. Вважають, що ванадій бере участь у регуляції вуглеводного обміну та серцево-судинній діяльності, а також у метаболізмі тканин кісток та зубів. У біологічних системах найбільш важливими формами ванадію є тетра- та пентавалентні стани, які легко утворюють комплекси з іншими речовинами, такими як трансферин або гемоглобін, таким чином стабілізуючи їх проти окиснення. Є припущення, що ванадію властиві функції каталізатора окисно-відновних процесів. Ванадій є інгібітором і, можливо, регулятором Na^+/K^+ -АТФази, рибонуклеази, аденілатциклази і протеї-

нкінази та інших ферментів. Ванадій посилює поглинання кисню тканинами печінки, каталізує окиснення фосфоліпідів ізольованими ферментами печінки, і, можливо, впливає на рівень цукру в крові. Ванадій також впливає на деякі функції очей, печінки, нирок, серця, нервової системи.

Сполуки ванадію є отруйними. Отруєння речовиною можливе після вдихання ванадієвого пилу. Під час вдихання можливе подразнення верхніх дихальних шляхів, запаморочення, легенева кровотеча, порушення діяльності нирок, серця та інших внутрішніх органів. У минулому під час лікування туберкульозу, анемії та сифілісу застосовувалися деякі фармацевтичні препарати, у складі яких у малих частках були присутні різні сполуки ванадію. Нині ванадієві солі застосовуються як інсектициди, фунгіциди та дезінфікуючі засоби.

Встановлено, що низка неорганічних сполук, а саме солі ванадію, селену, молібдену та вольфраму, імітують ефекти інсуліну. Серед них найбільш вивчена біологічна роль ванадію. Застосування ванадійвмісних сполук хворими на діабет I типу дозволяє знизити дозу інсуліну, що вводиться. Пошук нових сполук ванадію, які мають високу гіпоглікемічну активність і низьку токсичність, інтенсивно ведеться у Канаді, США та Японії.

Сполуки ванадію, крім гіпоглікемічної дії, мають також антигіпертензивну та антихолестеринемічну активність. Крім того, ванадійвмісні сполуки виявляють протипухлинну дію.

Ніобій відноситься до мікроелементів. Він виявлений у крові, кістках, м'язах та печінці людини. Підраховано, що в середньому в організмі дорослої людини вагою 70 кг міститься до 1,5 мг ніобію.

Біологічна роль цього елемента вивчена недостатньо. Однак відома його корозійна стійкість. У хірургії використовуються ніобієві нитки для зшивання розірваних сухожиль, кровоносних судин та навіть нервових волокон. На відміну від інших медичних легированих сталей та імплантаційних сплавів ніобій являє собою чистий хімічний елемент, який не поділяється на окремі компоненти, тобто під час контакту з тканинами не виділяє окремі компоненти і тому не викликає імунологічних реакцій. Сполуки ніобію отруйні.

Тантал має хорошу біологічну сумісність з тканинами, не викликає подразнення та реакції відторгнення. Завдяки таким властивостям тантал знайшов широке застосування в медицині, головним чином у відновлювальній. Тонкі пластини з танталу застосовують під час пла-

стичних операцій на черепі, ними закривають посттравматичні дефекти. У хірургії також використовують танталові нитки, пластинки та скріпки для ушивання м'язової тканини, сухожиль, нервових волокон, кровоносних судин. Тантал(V) оксид Ta_2O_5 , у суміші з невеликою кількістю ферум(III) ксиду має гемостатичну дію.

Нині набув розвитку ще один напрямок застосування електретних плівок пентаоксиду танталу. Покриття імплантатів Ta_2O_5 виключає виникнення запальних процесів, скорочує терміни приживлення. Їх використовують у щелепно-лицьовій хірургії, ортопедичній стоматології, хірургії під час лікування дефектів шкірних покривів та сполучної тканини, у разі ранових процесів, що тривалий час не гояться, пролежнях, нейротрофічних виразках, термічних ураженнях, травматології та ортопедії для прискорення процесів осифікації, під час лікування переломів та захворювань опорно-рухової системи людини під впливом статичного поля, створюваного плівкою електретного покриття.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. Обчисліть процентний вміст Nb і Ta в мінералах колумбіті $Fe(NbO_3)_2$ і танталіті $Fe(TaO_3)_2$.

Рішення

Знаходимо процентний вміст Nb і Ta:

$$\omega_{Nb} = \frac{93 \times 2}{56 + (93 + 16 \times 3) \times 2} \times 100 \% = 55.0 \%$$

$$\omega_{Ta} = \frac{181 \times 2}{56 + (181 + 16 \times 3) \times 2} \times 100 \% = 70.4 \%$$

Відповідь: 55.0 % Nb, 70.4 % Ta.

Задача 2. Ванадій вперше був відкритий у мінералі, до складу якого входить сполука ванадію, яка виражається формулою $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Скільки відсотків ванадію (мас.) міститься в сполуці?

Рішення

1. Знаходимо молярну масу ванадію та сполуки $Pb_5(VO_4)_3Cl$.

$$M(V) = 51 \text{ г/моль}$$

$$M(Pb_5(VO_4)_3Cl) = 1415.5 \text{ г/моль}$$

2. Знаходимо процентний вміст ванадію в сполуці $Pb_5(VO_4)_3Cl$.

$$\omega_V = \frac{51 \times 3}{1415.5} \times 100 \% = 10.8 \%$$

Відповідь. 10,8 %.

Задача 3. Складіть рівняння таких реакцій:

- 1) $V_2(SO_4)_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- 2) $V_2(SO_4)_3 + NaClO + NaOH \rightarrow \dots$
- 3) $NH_4VO_3 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- 4) $HVO_3 + NH_2OH \rightarrow \dots$
- 5) $K_3VO_4 + KI + HCl(\text{розб.}) \rightarrow \dots$
- 6) $NaVO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
- 7) $(VO_2)_2SO_4 + SO_2 \rightarrow \dots$

Рішення

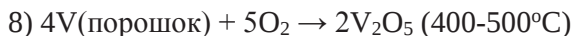
- 1) $5V_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 10VOSO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$
- 2) $V_2(SO_4)_3 + NaClO + 2NaOH \rightarrow 2VOSO_4 + NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$
- 3) $2NH_4VO_3 + 2Zn + 6H_2SO_4 \rightarrow V_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2ZnSO_4 + 6H_2O$
- 4) $2HVO_3 + 2NH_2OH \rightarrow 2VO(OH)_2 + N_2 + 2H_2O$
- 5) $K_3VO_4 + 2KI + 8HCl(\text{розб.}) \rightarrow VCl_3 + I_2 + 5KCl + 4H_2O$
- 6) $2NaVO_3 + 2FeSO_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 2VOSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O$
- 7) $(VO_2)_2SO_4 + SO_2 \rightarrow 2VOSO_4$

Задача 4. Складіть рівняння таких реакцій:

- 1) $V + H_2SO_4 (\text{конц. гар.}) \rightarrow \dots$
- 2) $V + HNO_3 (\text{конц. гар.}) \rightarrow \dots$
- 3) $Nb + HF(\text{конц.}) \rightarrow \dots$
- 4) $Ta(\text{порошок}) + NaOH(\text{конц.}) + H_2O_2 \rightarrow \dots$
- 5) $Nb + HF(\text{конц.}) + HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow \dots$
- 6) $V + HCl(\text{конц.}) + HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow \dots$
- 7) $V + HF(\text{конц. гор.}) \rightarrow \dots$
- 8) $V(\text{порошок}) + O_2 \rightarrow \dots$

Рішення

- 1) $V + 3H_2SO_4 (\text{конц. гар.}) \rightarrow VOSO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$
- 2) $V + 6HNO_3 (\text{конц. гар.}) \rightarrow VO_2NO_3 + 5NO_2 + 3H_2O$
- 3) $2Nb + 12HF(\text{конц.}) \rightarrow 2H[NbF_6] + 5H_2$
- 4) $2Ta(\text{порошок}) + 2NaOH(\text{конц.}) + 5H_2O_2 \rightarrow 2NaTaO_3 + 6H_2O$
- 5) $3Nb + 18HF(\text{конц.}) + 5HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 3H[NbF_6] + 5NO + 10H_2O$
- 6) $3V + 12HCl(\text{конц.}) + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 3VCl_4 + 4NO + 8H_2O$
- 7) $2V + 12HF(\text{конц. гор.}) \rightarrow 2H_3[VF_6] + 3H_2$



Завдання для самостійної роботи

1. Зіставте електронні конфігурації атомів Ванадію, Ніобію і Танталу.
2. Ванадій вперше був відкритий у мінералі, до складу якого входить сполука ванадію, яка виражається формулою $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Скільки відсотків ванадію (мас.) міститься в сполуці?
3. Скільки літрів 20%-го розчину нітратної кислоти ($\rho = 1,119$ г/мл) необхідно для переведення у розчин ванадію, що міститься в 1 кг технічного (70%) кальцій ортованадату? Скільки грамів ванадій(V) оксиду теоретично можна виділити з цього розчину?
4. Які хімічні властивості сполук ванадію(II) відображають ці реакції?
5. Що відбувається при зберіганні водного розчину ванадій(II) хлориду а) у відкритому посуді, б) без доступу повітря? Напишіть рівняння відповідних реакцій. Чи веде себе так само VCl_3 ?
6. Ванадій(IV) оксид за деякими властивостями подібний до титан(IV) оксиду. Напишіть рівняння реакцій, що підтверджують амфотерний характер ванадій(IV) оксиду.
7. Ванадій(IV) оксид розчиняється в лугах з утворенням іона $V_4O_9^{2-}$, а в кислотах з утворенням іона VO^{2+} , що відрізняється великою стійкістю. Напишіть рівняння цих реакцій.
8. Складіть рівняння таких реакцій:
 $V_2(SO_4)_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
 $V_2(SO_4)_3 + NaClO + NaOH \rightarrow \dots$
 $NH_4VO_3 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
 $HVO_3 + NH_2OH \rightarrow \dots$
 $K_3VO_4 + KI + HCl(\text{розб.}) \rightarrow \dots$
 $NaVO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
 $(VO_2)_2SO_4 + SO_2 \rightarrow \dots$
9. Які зміни в забарвленні розчинів повинні при цьому спостерігатися?
10. Найбільш важливою сполукою ванадію є ванадій(V) оксид. Яким способом можна добути V_2O_5 ? Яка його розчинність в воді? Яке відношення V_2O_5 до розчинів лугів і кислот? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
11. Які катіони утворюються при взаємодії V_2O_5 з кислотами? Наведіть приклади відповідних реакцій, вказавши умови їх здійснення.

12. Для добування натрій ванадату напівпродукт, що містить V_2O_5 , спікають з $NaCl$ за участю кисню. Процес супроводжується виділенням хлору. Напишіть рівняння реакції.
13. Який процентний вміст ванадію в 1 л розчину натрій метаванадату ($\rho = 1,02$ г/мл), якщо відомо, що для відновлення ванадію до ванаділсульфату на 15 мл цього розчину потрібно 25 мл 0,12 н. розчину солі Мора?
14. Переведіть V_2S_5 в NH_4VS_3 . Назвіть цю сіль і покажіть, як на неї діють кислоти.
15. При взаємодії розчинів $(NH_4)_2S$ і NH_4VO_3 утворюється амоній тіометаванадат. Останній при дії HCl розкладається, утворюючи відповідний малорозчинний тіоангідрид. Напишіть рівняння реакцій.
16. Складіть рівняння таких реакцій:
 - 1) $V + O_2 + KOH$ (сплавлення) $\rightarrow K_3VO_4 + \dots$
 - 2) $NH_4VO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow \dots$
 - 3) $NH_4VO_3 \xrightarrow{t} \dots$
 - 4) $NaVO_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{t} \dots$
 - 5) $V_2O_5 + NaCl + O_2 \xrightarrow{t} \dots$
 - 6) $Ca_3V_{10}O_{28} + HCl$ (розб.) $\rightarrow \dots$
 - 7) $(VO_2)_2SO_4 + H_2O \rightarrow \dots$
17. Напишіть рівняння таких реакцій. Для окисно-відновних процесів у розчинах напишіть електронно-іонні рівняння напівреакцій.
 - 1) $V_2O_5 + Na_2CO_3$ (сплавлення) $\rightarrow \dots$
 - 2) $Na_3VO_4 + H_2SO_4 + Zn \rightarrow \dots$ (Напишіть послідовні реакції)
 - 3) $V_2O_5 + H_2 \xrightarrow{t} \dots$
 - 4) $V_2O_5 + SOCl_2 \xrightarrow{t} \dots$
 - 5) $V_2O_5 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow \dots$
 - 6) $NH_4VO_3 + SnCl_2 + HCl \rightarrow \dots$
 - 7) $VOSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow \dots$
 - 8) $VOCl_3 + S \xrightarrow{t} \dots$
 - 9) $NH_4VO_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow \dots$
 - 10) $Nb_2O_5 + SOCl_2 \xrightarrow{t} \dots$
 - 11) $Nb_2O_5 + CCl_4 \xrightarrow{t} \dots$
 - 12) $NbCl_5 + O_2 \xrightarrow{t} \dots$

4.6. ЕЛЕМЕНТИ VІБ-ГРУПИ

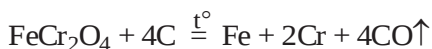
До складу VІБ-групи входять *Хром, Молібден, Вольфрам*. Дотримуючись загальних тенденцій заповнення d-підрівня, при русі по періоду для елементів VІБ-групи потрібно було б припустити конфігурацію валентних електронів в основному стані $(n-1)d^4ns^2$, що, однак, реалізується тільки у випадку Вольфраму.

В атомах Хрому і Молібдену відбувається «проскакування» електрону з s- на d-підрівень і реалізується електронна конфігурація $(n-1)d^5ns^1$. Радіуси атомів і іонів зростають при переході від Хрому до Молібдену і практично не змінюються при подальшому переході до Вольфраму, їх близькі значення у Молібдену і Вольфраму є наслідком лантанідного стиснення.

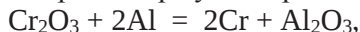
У різних сполуках Хром, Молібден і Вольфрам проявляють ступені окиснення від +2 до +6. Як і в інших групах перехідних металів, стійкість сполук з вищим ступенем окиснення зростає від Хрому до Вольфраму. Зі збільшенням ступеня окиснення посилюються кислотні та окисні властивості. Так, гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ проявляє тільки основні, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерні, а H_2CrO_4 – кислотні властивості. Сполуки хрому(II) – сильні відновники, миттєво окиснюються киснем повітря. На відміну від сполук Молібдену і Вольфраму у вищому ступені окиснення сполуки хрому(VI) – сильні окисники. Хромат-іони можуть бути відновлені воднем у момент виділення у хлориднокислому розчині до іонів Cr^{2+} , молібдати – до сполук молібдену(III), а вольфрамати – до сполук вольфраму(V).

Знаходження в природі. Найбільш поширений в природі Хром. Молібден і Вольфрам відносять до рідкісних і розсіяних металів. Найважливіший промисловий мінерал Хрому – хромовий залізняк FeCr_2O_4 . Рідше зустрічаються інші мінерали – крокоїт PbCrO_4 , хромова охра Cr_2O_3 . Основна форма знаходження Молібдену і Вольфраму в природі – польові шпати, піроксени. З мінералів Молібдену найбільше значення має молібденіт MoS_2 , в основному завдяки тому, що не містить значних кількостей інших металів, що істотно полегшує переробку руди. Найважливіші мінерали Вольфраму – шеєліт CaWO_4 і вольфраміт $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$, проте середній вміст Вольфраму в рудах вкрай низький – не більше 0,5 мас. %.

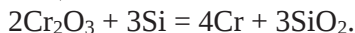
Добування хрому. Для багатьох технічних цілей немає необхідності розділяти залізо і хром, які утворюються при відновленні хромистого залізняку вугіллям в електропечах:



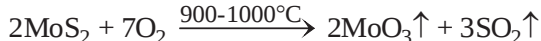
Чистий хром одержують при відновленні оксиду Cr_2O_3 алюмінієм:



або силіцієм:



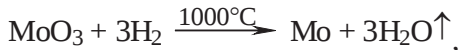
Добування молібдену. Для отримання молібдену руду, збагачену методом флотації, обпалюють:



Утворений оксид при температурі реакції відганяють. Потім його додатково очищують сублимацією або розчиняють у водному розчині аміаку:



перекристалізують і знову розкладають на повітрі до оксиду. Порошок металу отримують відновленням оксиду воднем:

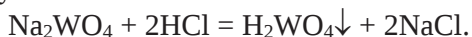


пресують і сплавляють у дуговій печі в атмосфері інертного газу або переводять у злиток методом порошкової металургії.

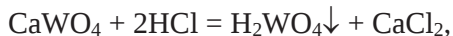
Добування вольфраму. Вихідною речовиною для виробництва вольфраму служить оксид WO_3 . Вольфрамітові концентрати розкладають нагріванням з міцним розчином натрій гідроксиду або спіканням з натрій карбонатом при температурі $800-900^\circ\text{C}$:



У всіх випадках кінцевий продукт розкладання – натрій вольфрамат – витравлюють водою. Утворений розчин підкислюють і осаджують кислотою:



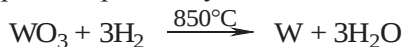
Кислотний розклад шееліту також призводить до отримання вольфраматної кислоти:



Осад, що виділився фільтрують і зневоднюють:

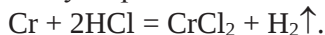


Утворений при цьому оксид відновлюють воднем:



4.6.1. Властивості сполук елементів VІВ-групи

Хімічні властивості простих речовин. При помірних температурах всі три метали стійкі на повітрі. На повітрі хромовані вироби не тьмяніють, оскільки тонка і прозора плівка оксиду надійно захищає їх від окиснення. У VІВ-групі зберігається загальна закономірність, згідно з якою 3d-метали набагато більш активні порівняно з 4d- і 5d-металами. Так, хром без доступу повітря легко розчиняється в хлоридній кислоті з утворенням синьо-блакитних розчинів солей хрому(II):



На повітрі блакитне забарвлення розчинів змінюється на зелене через окиснення іонів хрому(II) до хрому(III):

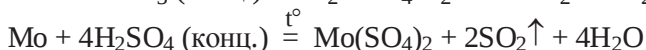


З кислотами-окисниками – концентрованою сульфатною та нітратною – при кімнатній температурі хром не взаємодіє. Не розчиняється він і в «царській горілці». Цікаво, що дуже чистий хром не реагує навіть з розбавленою сульфатною кислотою, хоча причина цього досі не встановлена. При витримуванні в концентрованій нітратній кислоті хром пасивується, тобто втрачає здатність взаємодіяти з розведеними кислотами. В основі явища пасивації лежить модифікація поверхні металу: поверхня покривається тонким, але міцним шаром оксиду, що надійно зберігає метал від подальшого окиснення.

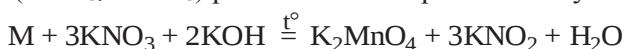
Незважаючи на те, що молібден і вольфрам в ряді напруг стоять лівіше водню, вони, подібно іншим важким перехідним металам, не взаємодіють з кислотами-неокисниками. Однак суміш концентрованих нітратної і фторидної кислот переводить їх у розчин.



На відміну від вольфраму, молібден добре розчиняється і в гарячих концентрованих розчинах нітратної та сульфатної кислот, а також в «царській горілці».



Всі три метали стійкі в лужних розчинах, але в присутності окисників (KNO_3 , KClO_3) розчиняються в розплавах лугів:



При температурі червоного гартування дрібнодисперсні порошки металів шостої групи взаємодіють з водяною парою, витісняючи водень і утворюючи оксиди Cr_2O_3 , MoO_2 , WO_2 :

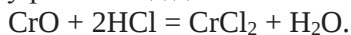


При нагріванні метали VIБ-групи вступають в реакції з неметалами, при цьому зберігається загальна тенденція: у більшості випадків молібден і вольфрам окиснюються до ступеня окиснення +6, хром – до +3. Так, порошки металів при нагріванні в кисні приблизно до 800 °С спалахують, згоряючи до оксидів Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 . В атмосфері фтору хром перетворюється в трифторид CrF_3 , а молібден і вольфрам – у вищі фториди MoF_6 , WF_6 ; при хлоруванні утворюються CrCl_3 , MoCl_3 і WCl_6 , відповідно. Сіркою хром окиснюється до суміші сульфідів, в якій при надлишку сірки переважає Cr_2S_3 , а молібден і вольфрам – до дисульфідів MS_2 . З азотом, вуглецем всі метали шостої групи утворюють тверді і жароміцні нітриди (M_2N , M_5N_2 , MN і т. д.) і карбіди (M_2C , MC і т. д.).

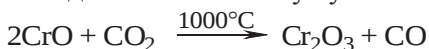
Гідриди хрому, молібдену і вольфраму нестійкі і утворюються тільки при високому (>100 кПа) тиску водню. Для хрому відомий лише гідрид CrH_3 , що узгоджується із загальною закономірністю зменшення стійкості гідридів d-металів при русі в періодах зліва направо і в групах зверху вниз. У той же час водень розчиняється в хромі: з одного об'єму хрому, отриманого електролітично, можна добути до 250 об'ємів водню.

Для елементів VIБ-групи відомі бінарні оксигенвмісні сполуки зі ступенями окиснення +6 (CrO_3 , MoO_3 , WO_3), +4 (CrO_2 , MoO_2 , WO_2), +3 (тільки Cr_2O_3), а також оксиди зі змішаними ступенями окиснення.

Хром(II) оксид. Нижчий оксид складу MO отриманий тільки для хрому. Він являє собою чорний тугоплавкий порошок, нерозчинний у воді. Хром(II) оксид проявляє основні властивості і повільно переходить у розчин під дією кислот:



Подібно іншим сполукам хрому(II) він є сильним відновником. При розтиранні на повітрі або нагріванні хром(II) оксид запалюється, згоряючи до хром(III) оксиду, а при температурі білого гартування навіть здатний віднімати Оксиген у вуглекислого газу:

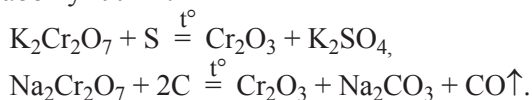


Нагрівання в інертній атмосфері або у вакуумі призводить до диспропорціонування:



При температурі 1000 °С водень відновлює CrO до металу.

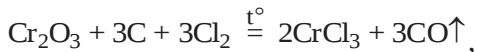
Хром(III) оксид. Оксид Cr_2O_3 являє собою твердий брудно-зелений тугоплавкий порошок, що утворюється при спалюванні тонко роздробленого металу, дегідратації гідроксиду, сплаві дихроматів з сіркою або вугіллям:



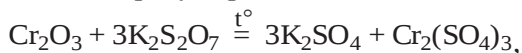
Зручним способом отримання хром(III) оксиду є термічний розклад амоній дихромату:



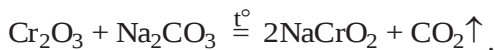
Хром(III) оксид – це найбільш стійка сполука хрому. Він амфотерний, але завдяки високій енергії кристалічної ґратки не реагує не тільки з водою, але і з розчинами кислот і лугів. Для переведення його в розчинний стан без зміни ступеня окиснення використовують хлорування в суміші з вугіллям:



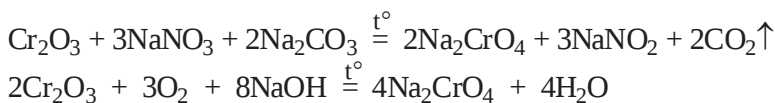
сплавлення з піросульфатами:



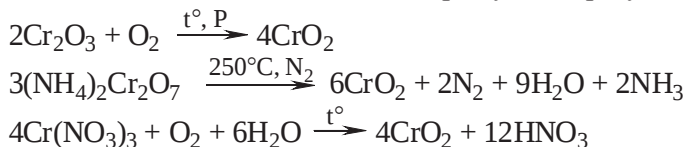
карбонатами або гідроксидами лужних металів:



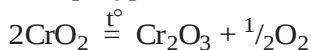
При сплавленні з окисниками (NaNO_3 , O_2 , Na_2O_2 , KClO_3) і карбонатами або гідроксидами лужних металів хром(III) оксид перетворюється на хромати:



Хром(IV) оксид. CrO_2 хімічно інертний по відношенню до води і лугів, нестійкий і є окисником. Його отримують в результаті реакцій:



При температурі 400°C CrO_2 розкладається



Хром(VI) оксид. Оксид CrO_3 являє собою темно-червоні кристали. При температурі 197°C речовина плавиться, перетворюючись на летку

рідину, пари якої забарвлені в червоний колір. Термічна стійкість CrO_3 залежить від способу його одержання і чистоти – розкладання відбувається в інтервалі $200\text{--}550^\circ\text{C}$ і закінчується утворенням хром(III) оксиду:

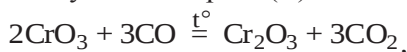


Хром(VI) оксид проявляє яскраво виражений кислотний характер. Ця речовина добре розчинна у воді (при 20°C в 100 г розчину розчиняється 62,5 г CrO_3); водний розчин проявляє кислотні властивості – він містить хроматну H_2CrO_4 і дихроматну $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислоти. Знову виділити CrO_3 з розчину вдасться дією концентрованої сульфатної кислоти і витримуванням отриманого осаду у вакуумі до повного зневоднення.

Хром(VI) оксид є сильним окисником, він підпалює етанол:

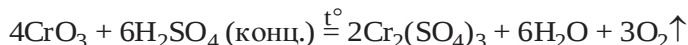


окиснює вуглець і карбон(II) оксид:



при розміщенні на папері, іноді викликає його займання.

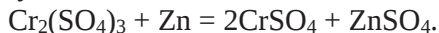
Розчин CrO_3 в концентрованій сульфатній кислоті при тривалому кип'ятінні виділяє кисень:



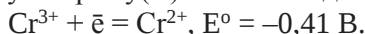
Темно-червоні кристали хромового ангідриду утворюються при дії концентрованої сульфатної кислоти на насичений розчин калій дихромату:



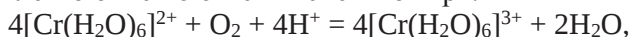
Сполуки хрому(II) отримують при взаємодії металевого хрому з кислотами-неокисниками або при відновленні підкислених розчинів солей хрому(III) цинком, амальгамою цинку або під дією електричного струму:



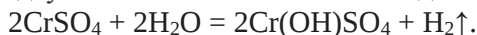
Сполуки хрому(II) – сильні відновники:



Вони легко окиснюються киснем повітря:



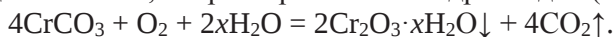
а за відсутності окисника повільно відновлюють воду:



Відновлювальна здатність хрому(II) посилюється в лужному середовищі.

Низький ефективний заряд і великий радіус (0,096 нм) зумовлюють основний характер гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_2$, малу схильність до гідролізу солей (константа гідролізу іона Cr^{2+} по першій ступені становить $5 \cdot 10^{-6}$) і слабо виражені комплексоутворюючі властивості іону Cr^{2+} . Ці особливості свідчать про переважно іонний характер хімічного зв'язку в сполуках $\text{Cr}(\text{II})$.

При додаванні до розчинів солей $\text{Cr}(\text{II})$ натрій сульфід випадає чорний осад CrS , при введенні натрій ортофосфату – блакитний осад середнього фосфату $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, розчинного в кислотах, а під дією натрій карбонату – сірувато-білий осад карбонату CrCO_3 . У вологому повітрі він миттєво окиснюється, стаючи спочатку червоним, потім – брудно-зеленим, і перетворюється на гідроксид $\text{Cr}(\text{III})$:

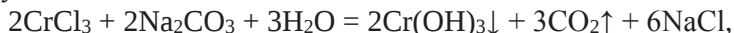


При пропущенні вуглекислого газу карбонат переходить у розчин у формі гідрогенкарбонату $\text{Cr}(\text{HCO}_3)_2$. Хром(II) нітрат існує лише в розведених розчинах. Відомий ортосилікат Cr_2SiO_4 .

Сполуки хрому(III). У водних розчинах сполуки хрому(III) мають високу окисно-відновну стійкість як у кислому, так і в лужному середовищі. Розчин гексааквахром(III) хлориду в холодній воді забарвлений у фіолетовий колір, однак при кип'ятінні він змінює забарвлення, стаючи темно-зеленим. Таким чином, залежно від умов хром(III) хлорид може бути виділений з розчину у вигляді двох ізомерів з різним складом внутрішньої координаційної сфери. У розчині обидва іона знаходяться в рівновазі:



Солі хрому(III) у водних розчинах піддаються гідролізу. Особливо сильно гідролізованими є солі хрому(III) з аніонами слабких кислот, наприклад, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, Cr_2S_3 і т. д. Дійсно, взаємодія розчинів солей хрому (III) і лужних розчинів натрій карбонату, сульфідів або сульфідів призводить до взаємного посилення гідролізу і випадання осаду гідроксиду:



тому отримувати ці солі з водних розчинів неможливо.

Хром(III) гідроксид амфотерний – він розчиняється як в розчинах кислот:



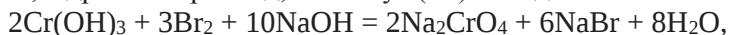
так і лугів:



Найшвидше відбувається розчинення свіжоосадженого гідроксиду; повне осадження можливо в інтервалі pH 7-10. Утворені при розчиненні гідроксиду в лугах смарагдово-зелені розчини містять аніони $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, з часом з розчинів кристалізуються гідроксокомплекси, наприклад, натрій гексагідроксохромат(III) $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$. У хром(III) гідроксиді основні властивості виражені сильніше кислотних, тому при кип'ятінні розбавлені розчини гідроксохроматів повністю гідролізуються, і з них випадає осад хром(III) гідроксиду. У цьому полягає їх відмінність від алюмінатів. Однак, найзручніше розчини хроматів(III) руйнувати, пропускаючи через них сульфідну кислоту або вуглекислий газ:



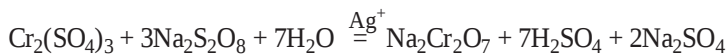
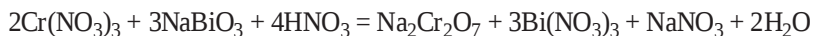
Сполуки хрому(III) стійкі у водних розчинах як до окиснення, так і до відновлення. У кислому середовищі під дією сильних відновників і за відсутності повітря вони перетворюються в солі хрому(II). Електродний потенціал пари Cr(VI)/Cr(III) має найбільше значення в кислому середовищі, тому окиснення солей хрому(III) до хроматів простіше здійснити в присутності лугів. При проведенні реакції в лужних водних розчинах як окисники використовують хлор, бром, натрій гіпохлорит, гідроген пероксид, плюмбум(IV) оксид:



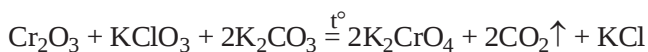
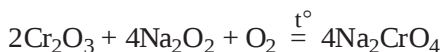
в нейтральному або слабкокислому середовищах – свіжоосаджений манган(IV) оксид:



в кислому середовищі – натрій вісмутат, калій перманганат, калій хлорат, персульфати в присутності катіонів аргентуму:

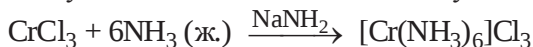


при сплавленні хром(III) оксиду – пероксида лужних металів, нітрати, хлорати, кисень:

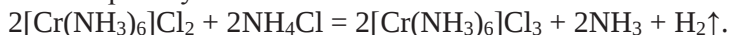


Сполуки хрому(III) інертні, тобто реакції заміщення в їх розчинах відбуваються з низькою швидкістю. Комплекси не вдається синтезувати за реакціями обміну у водних розчинах. Наприклад, навіть при

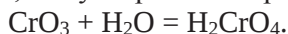
великому надлишку концентрованого розчину аміаку, доданого до свіжоосадженого хром(III) гідроксиду, утворюється лише незначна кількість гексааміакату. Для отримання інертних комплексів або використовують дуже великий надлишок ліганду



або проводять окисно-відновну реакцію, швидкість якої практично не залежить від швидкості обміну лігандів і визначається механізмом електронного переносу:



Сполуки хрому(VI). Хром(VI) оксид CrO_3 – ангідрид хроматної кислоти, яка утворюється при розчиненні його у воді:



Це сильна за першим ступенем кислота, відома лише у водних розчинах, в яких поряд з рівновагами дисоціації:



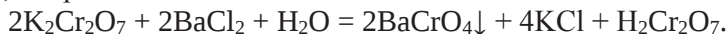
Мають місце також процеси поліконденсації хромат-іонів:



Отже, водний розчин CrO_3 являє собою суміш хроматної і дихроматної кислот, які знаходяться в рівновазі одна з одною. Хоча жодна з цих кислот не виділена у вільному вигляді, їх солі – хромати і дихромати – добре вивчені. Як впливає з наведеного вище рівняння, переходи між ними регулюються зміною кислотності середовища. У кислих розчинах стійкі дихромати, а в лужних – хромати. Про взаємні перетворення цих солей легко судити по зміні забарвлення: хромати мають жовтий колір, а дихромати – оранжевий. Наприклад, при підкисленні жовтого розчину K_2CrO_4 утворюється оранжево-червоний дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Рівновага $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ зміщується вліво також у присутності іонів Ba^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , які утворюють малорозчинні хромати, наприклад:

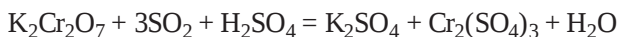


Термічна стійкість солей хроматних кислот залежить як від природи металу, так і від будови аніону. При ускладненні аніону, тобто в

ряду хромат – дихромат, температура розкладання солей істотно зменшується. Так, калій хромат плавиться без розкладання при температурі 968 °С, калій дихромат плавиться при 398 °С і розкладається при 550 °С:



Окисна здатність сполук Хрому у вищому ступені окиснення істотно вище, ніж сполук Молібдену і Вольфраму. Хромати – дуже сильні окисники, хоча і поступаються перманганатам. Найбільша окисна активність хроматів проявляється в кислому середовищі, де вони присутні у вигляді дихромат-іонів. У цих умовах дихромати можуть бути відновлені до солей хрому(III) сульфур(IV) оксидом, сульфідною кислотою, сульфідами, тіосульфатами, глюкозою, солями титану(III) і феруму(II):



У нейтральному і слаболужному середовищах хромат-іони відновлюються до хром(III) гідроксиду:



в сильнолужному – до гідроксохроматів(III) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



У лужному середовищі окисна здатність хроматів значно нижча.

Дигалогеніди хрому являють собою тверді речовини. Синтез цих сполук проводять або відновленням безводних тригалогенідів воднем, або взаємодією хрому з галогеноводородами при температурі 1000 °С (табл. 4.6). Йодид (єдиний з дигалогенідів) може бути отриманий прямим синтезом. Всі дігалогеніди хрому розчиняються у воді, де вони присутні у вигляді гексаакваіонів. Їх водні розчини на повітрі миттєво окиснюються, змінюючи яскраво-синє забарвлення на брудно-зелене.

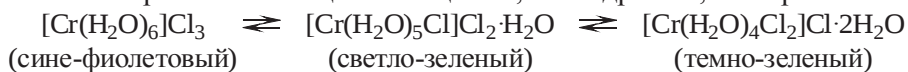
Тригалогеніди. Найбільш відомий хром(III) хлорид CrCl_3 . Завдяки електронній конфігурації d^3 сполуки хрому хімічно інертні. Саме цим пояснюється той факт, що безводні хром(III) хлориди не розчиняються у воді. Для приготування розчину хром(III) хлориду у воду потрібно додати невелику кількість солі хрому(II) та відновника, наприклад, цинку.

Таблиця 4.6

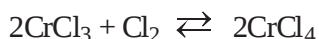
Фізичні властивості та методи одержання галогенідів хрому

Сполука	Забарвлення	Т. пл °C	Т. кіп °C	Метод отримання
CrF ₆	Жовта	-	-	$2\text{CrF}_5 + \text{F}_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}, 300 \text{ атм}} 2\text{CrF}_6$
CrF ₅	Червона	30	117	$2\text{CrO}_3 + 5\text{F}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} 2\text{CrF}_5 + 3\text{O}_2$
CrF ₄	Фіолетова	200	-	$\text{Cr} + 2\text{F}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \alpha\text{-CrF}_4$ $2\text{CrF}_5 \xrightarrow[5 \text{ мес.}]{130^\circ\text{C}} 2\beta\text{-CrF}_4 + \text{F}_2$
CrF ₃	Зелена	1100	-	$\text{CrCl}_3 + 3\text{HF} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CrF}_3 + 3\text{HCl}$
CrCl ₃	Червоно-фіолетова	1150	-	$2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{CrCl}_3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{750^\circ\text{C}} 2\text{CrCl}_3 + 3\text{CO}$
CrBr ₃	Темно-зелена	1130	-	$2\text{Cr} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{CrBr}_3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{750^\circ\text{C}} 2\text{CrBr}_3 + 3\text{CO}$
CrI ₃	Чорна	> 600	-	$2\text{Cr} + 3\text{I}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2\text{CrI}_3$
CrF ₂	Зелена	894	не-має відом.	$\text{CrCl}_2 + 2\text{HF} \xrightarrow{t^\circ} \text{CrF}_2 + 2\text{HCl}$
CrCl ₂	Біла	820	1302	$2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl}$ $\text{Cr} + 2\text{HCl} \xrightarrow{t^\circ} \text{CrCl}_2 + \text{H}_2$
CrBr ₂	Біла	842	не-має відом.	$\text{Cr} + 2\text{HBr} \xrightarrow{t^\circ} \text{CrBr}_2 + \text{H}_2$
CrI ₂	Червоно-коричнева	790	не-має відом.	$\text{Cr} + 2\text{HI} \xrightarrow{t^\circ} \text{CrI}_2 + \text{H}_2$

З водних розчинів CrCl₃ кристалізується у вигляді гідратів, для них спостерігається явище іонізаційної, або гідратної, ізомерії:



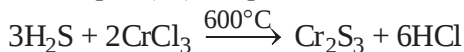
Тетрагалогеніди. Хром(IV) хлорид і бромід існують в газовій фазі в рівновазі:



У вигляді індивідуальної речовини вони не виділені. Відомі також пента- CrF_5 та гексафторид CrF_6 .

Халькогеніди елементів VIБ-групи. Стійкість сульфідів металів VIБ-групи зростає з ослабленням окисних властивостей атома металу, тобто в міру зниження ступеня окиснення і при русі вниз по групі. Неможливість отримання халькогенідів хрому(VI) пояснюється високою окисною здатністю Хрому у вищому ступені окиснення, в той час як для Молібдену і Вольфраму такі сполуки відомі.

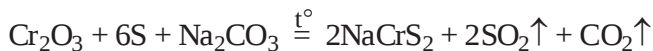
При сплавленні хрому з сіркою утворюється блискуча чорна маса, що складається з суміші сульфідів: крім CrS і Cr_2S_3 в ній присутні проміжні сульфідні фази Cr_3S_4 , Cr_5S_6 , Cr_7S_8 . Чорний хром(II) сульфід може бути осаджений з водного розчину солей хрому(II) натрій сульфідом або отриманий пропусканням сірководню над безводним хром(II) хлоридом при температурі 440°C . На відміну від хром(II) сульфиду, хром(III) сульфід осадити з водних розчинів не є можливим внаслідок повного взаємного гідролізу компонентів. Чистий кристалічний Cr_2S_3 отримують пропусканням струму сухого сірководню над безводним хром(III) хлоридом:



Отримана таким чином речовина являє собою чорні пластинчасті кристали, подібно хром(II) сульфиду нерозчинні у воді і кислотах-неокисниках. Обидва сульфіді при нагріванні на повітрі згоряють, розкладаються концентрованими розчинами лугів, нітратною кислотою і «царською горілкою»:



Відомі також тиосолі хрому(III), що реально являють собою змішані сульфідні. У водних розчинах вони стійкі тільки в лужному середовищі і при надлишку сульфід-іонів. Темно-сірий порошок натрій тіохромату(III) NaCrS_2 отримують відновленням хромату сіркою в розплавленому натрій карбонаті при 800°C або сплавленням хром(III) оксиду з сіркою і натрій карбонатом:



Застосування хрому, молібдену, вольфраму та їх сполук. Хром застосовують у металургії при виробництві сталей, що володіють стійкістю до корозії. Додавання до заліза всього декількох відсотків хрому робить метал більш сприйнятливим до термічної обробки. Хромом легують сталі, що йдуть на виготовлення пружин, ресор, інструментів, підшипників. Значна кількість хрому йде на декоративні корозійно-

стійкі покриття, які збільшують термін експлуатації і підсилюють зносостійкість деталей машин та інструментів. Додаток молибдену і кобальту суттєво збільшує жаростійкість сплавів. Разом з нікелем і молибденом, хром входить до складу металокераміки – матеріалу для протезування зубів. Оксид Cr_2O_3 застосовують як абразивний матеріал, він служить основною добавкою до корунду при вирощуванні з розплаву рубінів, які використовують в ювелірній і годинниковій промисловості, а також в якості лазерного матеріалу в оптоелектроніці. Сполуки хрому використовують в якості пігментів – зелених (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$), жовтих (PbCrO_4 , CdCrO_4) і помаранчевих. Більшість хроматів і дихроматів знаходять застосування в якості інгібіторів корозії (CaCr_2O_7 , Li_2CrO_4 , MgCrO_4), засобів збереження деревини (CuCr_2O_7), фунгіцидів, каталізаторів (NiCrO_4 , ZnCrO_4).

Молибден також використовують в металургії для створення твердих і зносостійких, хімічно стійких і жароміцних конструкційних сплавів, як легируючої добавки до броньованої сталі. Коефіцієнти термічного розширення молибдену і деяких сортів скла (їх називають «молибденовим склом») близькі, тому з молибдену виготовляють вводи в скляні електровакуумні прилади і колби потужних джерел світла. Молибден застосовують як конструкційний матеріал в ядерних реакторах. Молибденовий дріт, стрічки та прутки служать нагрівальними елементами, теплозахисними екранами у вакуумних установках. Молибден, легований титаном, цирконієм, ніобієм, вольфрамом, використовують в авіації та ракетній техніці для виготовлення газових турбін і деталей двигунів.

Вольфрам – кращий матеріал для ниток і спіралей в лампах розжарювання, катодів радіоламп і рентгенівських трубок. Висока робоча температура (2200-2500 °C) забезпечує більшу світловіддачу, а низька швидкість випаровування і здатність утримувати форму (не провисати при нагріванні до 2900 °C) – тривалий термін служби ниток розжарювання. Вольфрам застосовують також для створення твердих, зносостійких і жароміцних сплавів в машинобудуванні, ракетній техніці. Сталі, що містять 20% вольфраму, мають здатність до самозагартування – з них виготовляють леза ріжучих інструментів.

4.6.2. Біологічна роль елементів VІВ-групи та їх застосування у фармації та медицині

Хром – важливий біогенний елемент, що входить до складу тканин рослин, тварин і людини. В організмі людини вміст хрому коливається від 6 до 12 мг, при цьому фізіологічна потреба в хромі не встановлена. Вона багато в чому залежить від раціону – при вживанні їжі з високим вмістом цукру потреба організму в хромі зростає. Людині потрібно на добу до 300 мкг цього елемента. Як і інші біогенні елементи, хром здатний накопичуватися в тканинах організму, особливо у волоссі. Саме в ньому вміст хрому вказує на ступінь забезпеченості організму цим металом. Однак з віком "запаси" хрому в тканинах витрачаються, винятком є легені.

Ступінь отруйності хрому залежить від хімічної структури: його дихромати більш токсичні, ніж хромати, сполуки шестивалентного хрому більш токсичні, ніж сполуки двох- і тривалентного. Ознаки отруєння проявляються відчуттям сухості та болем у носовій порожнині, гострим першінням у горлі, утрудненням дихання, кашлем. У разі невеликого надлишку пилу хрому ознаки отруєння минають після припинення дії отруйного агента.

При тривалому постійному контакті зі сполуками хрому з'являються ознаки хронічного отруєння – слабкість, постійні головні болі, втрата ваги, диспепсія. Починаються порушення в роботі шлунково-кишкового тракту, підшлункової залози, печінки. Розвиваються бронхіт, бронхіальна астма. З'являються шкірні захворювання – дерматити, екземи. Крім того, сполуки хрому – небезпечні канцерогени, здатні накопичуватися в тканинах організму, викликаючи ракові захворювання.

Токсичність хрому виражається в зміні імунологічної реакції організму, зниженні репаративних процесів у клітинах, інгібуванні ферментів, ураженні печінки, порушенні процесів біологічного окиснення, зокрема, циклу трикарбонових кислот.

Фізіологічне значення *молібдену* для організму людини було вперше показане з відкриттям впливу цього елемента на активність ферменту ксантиноксидази. Молібден призводить до збільшення ефективності роботи антиокисників, у тому числі, вітаміну С. Молібден входить до складу ряду ферментів (альдегідоксидаза, сульфітоксидаза, ксантиноксидаза та ін.), що виконують важливі фізіологічні функції. Альдегідоксидаза окиснює та нейтралізує різні піримідини, пурини, птеридини. Ксантиноксидаза каталізує перетворення гіпоксантинів у ксантипи, а ксантинів – у сечову кислоту. Сульфітоксидаза каталізує

перетворення сульфїту в сульфат. Нестача молібдену в організмі супроводжується зменшенням вмісту в тканинах ксантиноксидази, страждають анаболічні процеси, спостерігається послаблення імунної системи.

Вольфрам належить до домішкових елементів, його біологічна роль мало з'ясована.

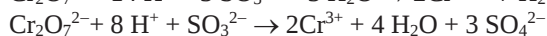
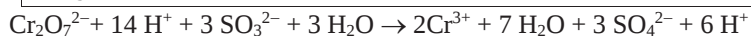
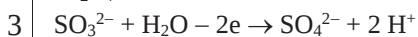
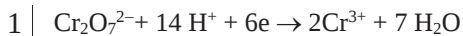
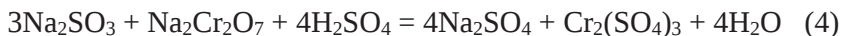
7

Приклади розв'язування задач

Задача 1. 165 г технічного препарату ферум(II) сульфїду обробили хлоридною кислотою. Газом, який виділився при спалюванні одержаного сірководню в надлишку повітря, повністю нейтралізували розчин натрій гідроксиду. Сіллю, що утворилася після нейтралізації, у середовищі сульфатної кислоти можна перевести 131 г натрій дихромату у сіль трьохвалентного Хрому. Визначте масову частку ферум(II) сульфїду у вихідному продукті.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються:



$$2. \quad \nu(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{131\text{г}}{262\text{г/моль}} = 0,5\text{моль}$$

$$3 \text{ рівняння (4): } \frac{\nu(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3)} = \frac{1}{3} \Rightarrow \nu(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1,5\text{моль}$$

3. З рівнянь (3) – (1): $\nu(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \nu(\text{SO}_2) = \nu(\text{H}_2\text{S}) = \nu(\text{FeS}) = 1,5 \text{ моль}$
 $m(\text{FeS}) = \nu \cdot M = 1,5 \text{ моль} \cdot 88 \text{ г/моль} = 132 \text{ г}; \quad M(\text{FeS}) = 88 \text{ г/моль}$

$$\omega(\text{FeS}) = \frac{m(\text{FeS})}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{132\text{г}}{165\text{г}} \cdot 100\% = 80\%$$

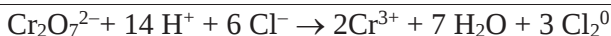
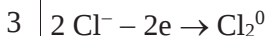
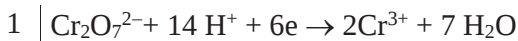
Відповідь. $\omega(\text{FeS}) = 80 \%$

Задача 2. Визначити масу калій дихромату і об'єм 37%-го розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$), що необхідні для отримання хлору,

який може витиснути весь бром з 266,4 мл 40%-го розчину калій броміду ($\rho=1,34$ г/мл).

Рішення

1. Необхідно провести наступні реакції:



$$2. \quad m(\text{KBr}) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega(\text{KBr})}{100\%} = \frac{266,4 \text{ мл} \cdot 1,34 \text{ г/мл} \cdot 40\%}{100\%} = 142,8 \text{ г}$$

$$\nu(\text{KBr}) = \frac{m}{M} = \frac{142,8 \text{ г}}{119 \text{ г/моль}} = 1,2 \text{ моль}; \quad M(\text{KBr}) = 119 \text{ г/моль}$$

$$3 \text{ реакції (1): } \nu(\text{Cl}_2) = \frac{\nu(\text{KCl})}{2} = \frac{1,2}{2} = 0,6 \text{ моль}$$

$$3. \text{ 3 реакції (2): } \nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\nu(\text{Cl}_2)}{3} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \text{ моль}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 294 \text{ г/моль} = 58,8 \text{ г};$$

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ г/моль}$$

$$\nu(\text{HCl}) = 14 \cdot \nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 14 \cdot 0,2 = 2,8 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCl}) = \nu \cdot M = 2,8 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 102,2 \text{ г}; \quad M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$m_{p-nu} = \frac{m(\text{HCl})}{\omega(\text{HCl})} \cdot 100\% = \frac{102,2}{37\%} \cdot 100\% = 276,2 \text{ г}; \quad V_{p-nu} = \frac{m}{\rho} = \frac{276,2 \text{ г}}{1,19 \text{ г/мл}} = 232,1 \text{ мл}$$

Відповідь. Об'єм 37% розчину HCl 232,1 мл.

Задача 3. До складу солі входить 26,53% Калію, 35,37% Хрому, та 38,1% Оксигену. Визначити формулу солі. Розрахувати масу солі, що витратили на її взаємодію з надлишком хлоридної кислоти, якщо при цьому утворився хром(III) хлорид і виділилось 6,72 л хлору.

Рішення.

1. Визначимо формулу солі $\text{K}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$:

$$x : y : z = \frac{\omega(\text{K})}{Ar(\text{K})} : \frac{\omega(\text{Cr})}{Ar(\text{Cr})} : \frac{\omega(\text{O})}{Ar(\text{O})}$$

$$x : y : z = \frac{26,53}{39} : \frac{35,37}{52} : \frac{38,1}{16}$$

$$x : y : z = 0,68 : 0,68 : 2,38$$

$$x : y : z = 2 : 2 : 7$$

Формула солі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – калій дихромат.

2. Запишемо рівняння реакції:



$$\nu(\text{Cl}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{6,72 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,3 \text{ моль}; \quad \nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\nu(\text{Cl}_2)}{3} = \frac{0,3}{3} = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \nu \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 294 \text{ г/моль} = 29,4 \text{ г};$$

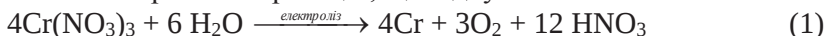
$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 294 \text{ г/моль}$$

Відповідь. $m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 29,4 \text{ г}$.

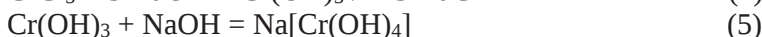
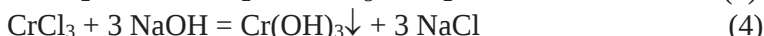
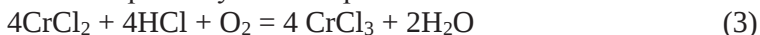
Задача 4. Хром, отриманий електролізом розчину хром(III) нітрату, розчинили в хлоридній кислоті, після чого розчин залишили на повітрі, а потім до нього поступово додали розчин натрій гідроксиду. Спочатку випав осад, який потім повністю розчинився. Всього було витрачено 114,3 мл 40%-го розчину NaOH ($\rho = 1,4 \text{ г/мл}$). Розрахувати масу хрому, що виділився на катоді при електролізі. Визначити, що і в якій кількості виділилось на аноді.

Рішення

1. Запишемо всі рівняння реакцій, що відбуваються:



Після стояння розчину на повітрі:



$$2. \quad m(\text{NaOH}) = \frac{V \cdot \rho \cdot \omega(\text{NaOH})}{100\%} = \frac{114,3 \text{ мл} \cdot 1,4 \text{ г/мл} \cdot 40\%}{100\%} = 64 \text{ г}$$

$$\nu_{\text{заг}}(\text{NaOH}) = \frac{m}{M} = \frac{64 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 1,6 \text{ моль}; \quad M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

З реакцій (4) та (5) видно, що $\frac{3}{4}$ загальної кількості речовини NaOH пішло на реакцію (4), тобто $\frac{3 \cdot 1,6}{4} = 1,2 \text{ моль}$

$$3. \quad \text{З реакцій (2) – (4): } \nu(\text{Cr}) = \nu(\text{CrCl}_2) = \nu(\text{CrCl}_3) = \frac{\nu(\text{NaOH})}{3} = \frac{1,2}{3} = 0,4 \text{ моль}$$

На катоді при електролізі виділилось 0,4 моль хрому.

$$m(\text{Cr}) = \nu \cdot M = 0,4 \text{ моль} \cdot 52 \text{ г/моль} = 20,8 \text{ г}; \quad M(\text{Cr}) = 52 \text{ г/моль}$$

На аноді виділився кисень. За реакцією (1):

$$\frac{\nu(\text{O}_2)}{\nu(\text{Cr})} = \frac{3}{4} \Rightarrow \nu(\text{O}_2) = \frac{3 \cdot \nu(\text{Cr})}{4} = \frac{3 \cdot 0,4}{4} = 0,3 \text{ моль}$$

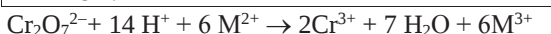
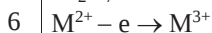
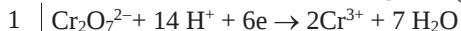
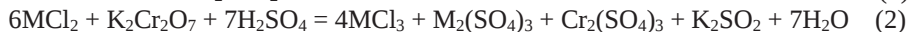
$$V(\text{O}_2) = \nu \cdot V_m = 0,3 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 6,72 \text{ л}$$

Відповідь. Виділилось 20,8 г хрому; 6,72 л кисню.

Задача 5. При розчиненні сульфїду двовалентного металу у хлоридній кислоті утворилось 7,62 г хлориду металу. На окиснення його до трьохвалентного стану потрібно 196 г 1,5%-го розчину калій дихромату (реакція іде в середовищі сульфатної кислоти). Сульфід якого металу взяли?

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, позначивши невідомий метал М:



$$2. \quad m(K_2Cr_2O_7) = \frac{m_{р-м} \cdot \omega(K_2Cr_2O_7)}{100\%} = \frac{196г \cdot 1,5\%}{100\%} = 2,94г$$

$$\nu(K_2Cr_2O_7) = \frac{m}{M} = \frac{2,94г}{294г/моль} = 0,01моль; \quad M(K_2Cr_2O_7) = 294 г/моль$$

3 реакції (2): $\nu(MCl_2) = 6 \cdot \nu(K_2Cr_2O_7) = 6 \cdot 0,01 = 0,06$ моль

$$3. \quad M(MCl_2) = \frac{m}{\nu} = \frac{7,62г}{0,06моль} = 127г/моль; \quad M(M) = 127 - 2 \cdot 35,5 = 56 г/моль (Fe).$$

Відповідь. Взяли ферум(II) сульфід FeS.



Завдання для самостійної роботи

1. Що спільного і що відмінного у будові атомів VIA та VIB груп? Скласти електронні формули атомів Хрому, Молібдену і Вольфраму.
2. Як реагує хром з кислотами: хлоридною, сульфатною та нітратною? Навести рівняння реакцій.
3. Що відбувається при змішуванні водних розчинів $CrCl_3$ та Na_2CO_3 , $Cr(NO_3)_3$ та Na_2S ? Написати рівняння в молекулярній і іонно-молекулярній формах.
4. Скласти рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:
 - а) $Na_2CrO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$
 - б) $Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$
5. Знайти коефіцієнти в рівняннях таких окисно-відновних реакцій. Визначити окисник і відновник.
 - а) $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + H_2O$
 - б) $K_2Cr_2O_7 + Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$



6. Зразок сплаву, що містить 40 г заліза, розчинили у надлишку сульфатної кислоти. До отриманого розчину додали 210 г розчину з масовою часткою калій дихромату 14% до повного окиснення сполук феруму(II). Визначити масову частку заліза у сплаві. (84%).
7. Хром(VI) оксид масою 5 г прореагував з аміаком об'ємом 2,24 л (н. у.). Твердий продукт, що утворився, сплавляли з надлишком натрій гідроксиду, а потім подіяли на реакційну суміш надлишком розчину сульфатної кислоти. Яку масу кристалогідрату $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ можна виділити з отриманого розчину? (17,9 г).
8. До водного розчину, що містить 3,17 г хром(III) хлориду, додали розчин, який містить 3,85 г калій сульфід. Визначити масу осаду, який випав. (2,06 г $Cr(OH)_3$).
9. Хром(VI) оксид масою 3 г розчинили у воді об'ємом 120 мл. Визначити масову частку хроматної кислоти H_2CrO_4 в одержаному розчині. (2,88%).
10. Яку масу сплаву ферохрому необхідно додати до сталі масою 60 кг, щоб масова частка хрому в сталі склала 1%? Масова частка хрому в ферохромі дорівнює 65%. (937,5 г).

4.7. ЕЛЕМЕНТИ VIIБ-ГРУПИ

До елементів VIIБ-групи належать Манган, Технецій, Реній і Борій. У їх атомах в основному стані внутрішні $(n-1)d$ -електронні оболонки завершені наполовину, що у разі Мангану призводить до підвищення стійкості ступеня окиснення +2.

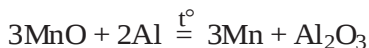
Очевидна нерівноцінність різних ступенів окиснення цих елементів: так, для Мангану характерні ступені окиснення +2 з електронною конфігурацією d^5 і +4 з конфігурацією d^3 . У той же час Технецій і Реній у водних розчинах існують переважно у вищому ступені окиснення +7. Таким чином, в ряду $Mn - Tc - Re$ стійкість сполук у високих ступенях окиснення зростає. Наприклад, у випадку Мангану стійкі оксиди MnO , Mn_3O_4 , MnO_2 і дуже нестабільний Mn_2O_7 . Навпаки, вищі оксиди Технецію та Ренію Tc_2O_7 та Re_2O_7 киплять вище $300\text{ }^\circ\text{C}$ без розкладання. Серед галогенідів Технецію та Ренію існують хлориди $TcCl_6$ і $ReCl_6$, тоді як для Мангану достовірно доведено утворення тільки $MnCl_2$. Для Мангану найбільш характерні сполуки зі ступенями окиснення +2, +4, +7. Разом з тим легко доступні і похідні Мангану в ступенях окиснення 0, +3, +6. Для Технецію типові ступені окиснення +4, +6, +7; для Ренію +6, +7. Хімія Технецію та Ренію характеризується легкістю взаємних перетворень сполук з різними ступенями окиснення. У вищому ступені окиснення Манган значно сильніший окисник в порівнянні з Технецієм(VII) і Ренієм(VII). У цьому відношенні він навіть перевершує сусідній елемент Хром(VI).

Знаходження в природі. За поширеністю метали VIIБ-групи різко відрізняються один від одного. У той час як Реній належить до рідкісних елементів (в земній корі його $7 \cdot 10^{-8}$ мас.%) і дуже сильно розсіяний, а Технецій взагалі не має стабільних ізотопів, Манган за вмістом у земній корі (0,106 мас.%) займає дванадцяте місце серед всіх елементів і третє серед перехідних металів, поступаючись тільки Феруму і Титану. Найбільш важливі вторинні відклади, утворені піролюзитом MnO_2 , гаусманітом Mn_3O_4 , родохрозитом $MnCO_3$. Реній власних родовищ не утворює. Він зустрічається в молібденіті, халькопириті та інших мінералах у вигляді ізоморфних домішок. Спектрально Технецій виявлений на деяких зірках, наприклад, в сузір'ї Цефею.

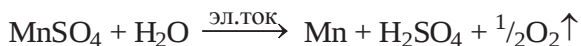
Добування. Основна частина мангану (близько 80%) йде на виробництво сталей у вигляді феромангану – сплаву з залізом. Його отримують відновленням суміші піролюзиту та гематиту коксом:



Металевий манган також можна отримати алюмотермічно:



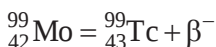
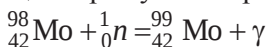
Чистий метал виробляють електролізом водного розчину манган(II) сульфату з інертним катодом і свинцевим анодом:



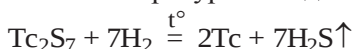
Манганові покриття на мідь, свинець, графіт також наносять електролітично. Порошок мангану утворюється при термічному розкладанні карбонілу:



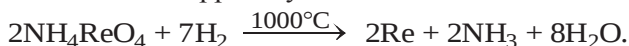
Технецій отримують опроміненням молібдену нейтронами:



або високотемпературним відновленням NH_4TcO_4 або Tc_2S_7 воднем:

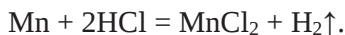


При сплавленні або окисному випалюванні сульфідних руд присутній у них реній окиснюється і відганяється у вигляді леткого Re_2O_7 . Оксид конденсують, переводять в перренат NH_4ReO_4 і отримують метал відновленням перренату воднем:



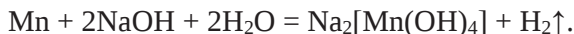
4.7.1. Властивості сполук елементів VIIБ-групи

Хімічні властивості простих речовин. За хімічною активністю манган значно перевершує технецій та реній. Він більш електропозитивний, в електрохімічному ряді напруг розташовується між магнієм і цинком. Дрібний порошок мангану самозаймається на повітрі вже при температурі 450°C , перетворюючись на оксид Mn_3O_4 . Злиток металу при зберіганні на повітрі покривається плівкою оксиду, завдяки чому хімічна активність мангану помітно знижується. Манган повільно виділяє водень з гарячої води, легко реагує з розведеними розчинами кислот:



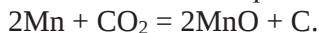
Холодна концентрована сульфатна кислота на манган не діє.

У сильнолужних розчинах манган розчиняється з виділенням водню:

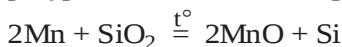


З неметалами манган взаємодіє лише при нагріванні: з азотом він утворює нітрид Mn_3N_2 , с хлором, бромом та йодом – дигалогеніди MnX_2 , під дією фтору перетворюється на суміш фторидів MnF_2 і MnF_3 . При температурі $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ манган вступає в реакцію з парами сірки, даючи сульфід MnS .

Тонкий порошок мангану при температурі близько $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ спалахує в атмосфері вуглекислого газу, а у вигляді амальгами реагує з вуглекислим газом навіть при кімнатній температурі



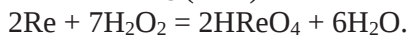
З силіцієм манган утворює ряд силіцидів: Mn_5Si_3 , Mn_3Si , Mn_5Si . При температурі $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ манган оборотно відновлює силіцій(IV) оксид:



При $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ манган взаємодіє з бурюю $Na_2B_4O_7$ та бор оксидом з утворенням бориду MnB .

Технецій та реній за властивостями близькі один до одного, але в порівнянні з манганом набагато менш активні. Злитки цих металів у вологому повітрі повільно тьмяніють, практично не окиснюючись навіть при нагріванні.

Технецій та реній не розчиняються у фторидній та хлоридній кислотах, але взаємодіють з кислотами-окисниками, бромідною кислотою, гідроген пероксидом з утворенням технецієвої $HTcO_4$ та ренієвої $HReO_4$ кислот:



В системі Манган – Карбон існують різноманітні карбіди: $Mn_{23}C_6$, $Mn_{15}C_4$, Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 . Їх синтезують з простих речовин або взаємодією металу з вуглеводнями. Всі вони чутливі до вологи, на повітрі окиснюються, а при попаданні у воду розкладаються. Карбіди Mn_3C і Mn_7C_3 з водою і розведеними кислотами гідролізуються з виділенням H_2 , CH_4 і його найближчих гомологів, головним чином етану C_2H_6 .

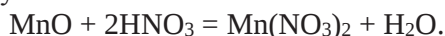
В системі Манган – Нітроген існують численні нітриди: Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 , Mn_6N_5 . Нітрид Mn_4N має структуру перовскіту з ковалентними зв'язками $Mn-N$. Нітриди Mn_3N_2 і Mn_6N_5 гідролізуються водою з виділенням аміаку. Також відомий азид $Mn(N_3)_2$, що отримується взаємодією мангану з ефірним розчином HN_3 ; при ударі він детонує: $Mn(N_3)_2 = Mn + 3N_2$

Описані фосфіди Mn_2P , MnP , MnP_4 . Їх синтезують з простих речовин в запаяних ампулах. Фосфіди Mn_2P та MnP також можна отримати

мати електролізом розплавів $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{LiCl}$ і $\text{NaPO}_3 - \text{MnO}$, відповідно. Фосфід Mn_2P на холоді не реагує з димлячою нітратною кислотою, проте руйнується розведеними розчинами кислот, розплавленням лугом. Фосфіди MnP і MnP_4 стійкі до дії хлоридної кислоти.

Характерні ступені окиснення Мангану з прикладами відповідних сполук наведено у табл. 4.7.

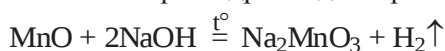
Манган(II) оксид MnO зустрічається в природі у вигляді мінералу манганозиту. Манган(II) оксид має переважно основний характер. Він легко розчиняється в кислотах з утворенням солей двовалентного мангану:



Слабка амфотерність виявляється лише при тривалому кип'ятінні з концентрованими розчинами лугів:



Сплавлення з натрій гідроксидом призводить до окиснення мангану:

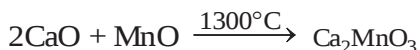


Таблиця 4.7

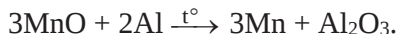
Ступені окиснення та приклади сполук мангану

Ступінь окиснення	Оксид	Гідроксид	Характер	Катіонні форми	Аніонні форми
+2	MnO	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	основний, слабоамфотерний	MnSO_4	Li_2MnO_2 $\text{Li}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$
+3	Mn_2O_3	MnOOH $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	амфотерний	$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_2$	LiMnO_2 $\text{Li}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6]$
+4	MnO_2	$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	амфотерний	$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$	Li_2MnO_3 (манганіти)
+5	-	$[\text{H}_3\text{MnO}_4]$	кислотний	-	Li_3MnO_4 (гіпоманганати)
+6	-	$[\text{H}_2\text{MnO}_4]$	кислотний	-	Li_2MnO_4 (манганати)
+7	Mn_2O_7	HMnO_4	кислотний	-	LiMnO_4 (перманганати)

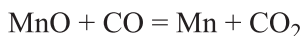
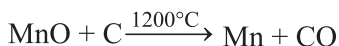
Цікаво, що в інертній атмосфері аналогічна реакція з розплавленням калій гідроксидом не відбувається. З основними оксидами утворюються оксоманганати(II):



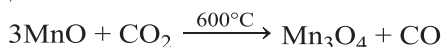
Манган(II) оксид практично не відновлюється воднем, але реагує з активними металами. Реакція з натрієм відбувається вже при кімнатній температурі, а для проведення алюмотермії потрібно ініціювання запальною сумішшю:



Як відновники можуть бути використані також вуглець або карбон(II) оксид:



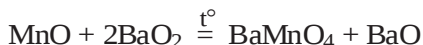
Манган(II) оксид є сильним відновником – при підвищених температурах він реагує навіть з таким слабким окисником, як карбон(IV) оксид:



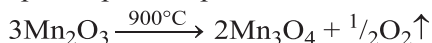
Взаємодія MnO з фтором при температурі нижче 100 °C призводить до утворення трифториду MnF₃, що містить невелику кількість MnF₂. У середовищі CCl₄ хлор реагує з MnO зі спалахом:



Бром швидко окиснює MnO до MnO₂. Пероксидами активних металів MnO окиснюється до манганатів(VI):



Манган(III) оксид. Оксид Mn₂O₃ являє собою бурий порошок, який при нагріванні розкладається:



При зберіганні на повітрі він повільно окиснюється до манган(IV) оксиду, з водою не взаємодіє, а в кислому середовищі диспропорціонує:

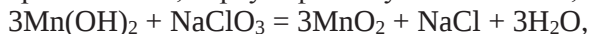


Подібно нижчому оксиду мангану він володіє переважно основними властивостями, але за певних умов виявляє деякі ознаки амфотерності. Так, при тривалому кип'ятінні з розчинами лугів утворюються аніонні гексагідроксоманганати(III) [Mn(OH)₆]³⁻, які існують тільки в сильно-лужному середовищі. Окисні властивості Mn₂O₃ проявляє при кип'ятінні з концентрованою хлоридною кислотою:

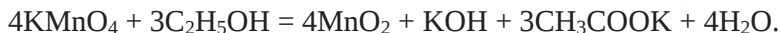
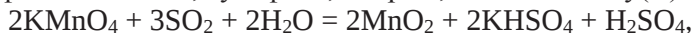


Манган(IV) оксид. Діоксиди MO₂ відомі для всіх трьох металів сьомої групи. Для мангану це мінерал, що найчастіше зустрічається в

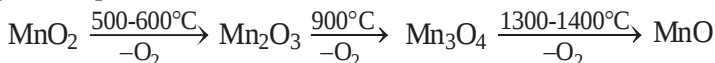
природі – піролюзит MnO_2 . Для добування MnO_2 в лабораторних умовах використовують окиснення сполук мангану(II) розчинами хлоратів, перманганатів, персульфатів лужних металів, хлором та озоном:



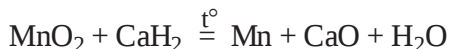
та відновлення перманганатів дією гідроген пероксиду, хлоридної або сульфідної кислоти, сульфідів, спиртів, солей мангану(II):



Діоксид мангану як сполука з проміжним ступенем окиснення виявляє окисні та відновні властивості. Для нього більш характерна поведінка окисника. При нагріванні відбувається внутрішньомолекулярна окисно-відновна реакція, що супроводжується виділенням кисню і поступовим зниженням ступеня окиснення мангану з послідовним утворенням різних оксидів:



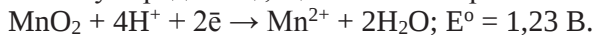
Воднем діоксид відновлюється до MnO ; активні метали (кальцій або алюміній), а також іонні гідриди відновлюють його до металу:



З сульфідною кислотою реакція відбувається дуже швидко вже при кімнатній температурі:



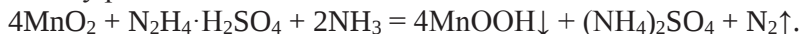
Окисні властивості діоксиду мангану найсильніше проявляються в сильноокислому середовищі, що впливає з рівняння Нернста:



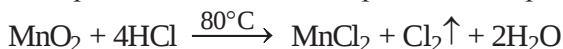
У кислому середовищі піролюзит відновлюється гідрaziном до Mn^{2+} :



в аміачному розчині – лише до Mn^{3+} :



Броміди та йодиди в кислому середовищі відновлюють манган(IV) оксид в солі мангану(II). Реакція з хлорид-іонами відбувається лише в сильноокислих концентрованих розчинах при нагріванні. Наприклад, при взаємодії з концентрованою хлоридною кислотою:



або хлоридом при підкисленні нітратною кислотою:



При обробці діоксиду мангану холодною концентрованою хлоридною кислотою залишається темний розчин, що містить комплексну кислоту $\text{H}_2[\text{MnCl}_6]$, а можливо, і невиділений в індивідуальному вигляді тетрахлорид MnCl_4 . Поступово розчин світлішає внаслідок відновлення хлоридних комплексів $[\text{MnCl}_6]^{2-} \rightarrow [\text{MnCl}_6]^{3-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 6\text{Cl}^-$ і виділення хлору.

У фторидній кислоті діоксид мангану відновлюється до трифториду:



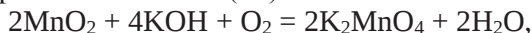
При тривалому зберіганні MnO_2 під розчином сульфатної кислоти спостерігається поступове виділення кисню внаслідок окиснення води. Гаряча концентрована сульфатна кислота також реагує з MnO_2 :



Реакція проходить через стадію утворення іонів Mn^{3+} , про що свідчить забарвлення розчину у фіолетовий колір. Утворенням цих іонів також пояснюється швидке розчинення MnO_2 в сульфатній кислоті при додаванні солі мангану(II):



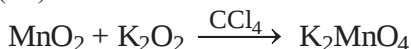
Взаємодія діоксиду MnO_2 з лугами протікає лише в концентрованих розчинах і розплавах. При проведенні реакції на повітрі при 350-450 °C утворюється манганат(VI) K_2MnO_4 :



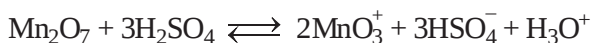
при температурі 600-800 °C – манганат (V):



При окисненні розплавом натрій нітриту NaNO_2 спочатку утворюється Na_3MnO_4 , потім – Na_2MnO_4 . Нагріванням суміші порошку MnO_2 з пероксидами лужних і лужноземельних металів синтезують манганати(VI):



Манган(VII) оксид являє собою летючу гігроскопічну маслянисту рідину темно-червоного кольору. При температурі 5,9 °C вона перетворюється в червоні кристали. У безводних сульфатній та фосфатній кислотах манган(VII) оксид утворює оливково-зелені розчини:



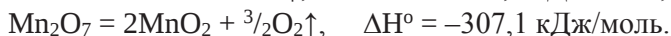
Речовина дуже нестійка, вона розкладається з вибухом при струсі, у присутності навіть слідів органічних речовин, а також при нагріванні

вище 55 °С. Набагато більш безпечні в обігу його розчини в CCl_4 . Манган(VII) оксид отримують дією концентрованої сульфатної кислоти на перманганати лужних металів:

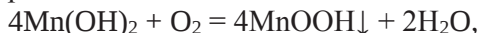


Манган(VII) оксид – один з небагатьох оксидів металів, що мають молекулярну будову. У газоподібному, рідкому і твердому стані він складається з молекул Mn_2O_7 . При розчиненні у воді Mn_2O_7 утворює темно-фіолетовий розчин манганатної кислоти HMnO_4 . Реакція відбувається настільки швидко, що над посудиною часто виникає червоно-фіолетовий туман, що складається з крапельок розчину HMnO_4 і поступово перетворюється на коричневі частинки піролюзиту.

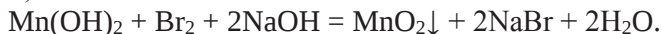
Манган(VII) оксид термодинамічно нестабільний: він поступово втрачає кисень навіть при температурі 0 °С. Повільне розкладання призводить до утворення MnO_2 , а при детонації кристалізується - Mn_2O_3 :



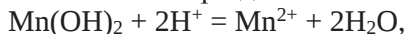
Сполуки мангану(II). Манган(II) гідроксид, який випадає у вигляді білого осаду при дії лугів на водні розчини солей мангану(II), на повітрі швидко окиснюється:



тому його синтез проводять в інертній атмосфері. Більш сильні окисники, такі як бромідна кислота, гіпохлорит, переводять його в манган(IV) оксид:

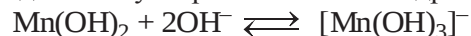


На відміну від більшості гідроксидів перехідних металів манган(II) гідроксид має стехіометричний склад, що відповідає формулі $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Він є основою середньої сили, що перевершує аміак, тому переходить в розчин не тільки при дії кислот:



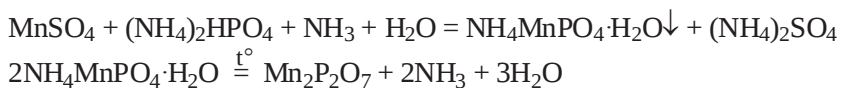
але і в присутності іонів амонію.

Слабкий амфотерний характер манган(II) гідроксиду проявляється в його здатності утворювати аніонні гідросокомплекси:

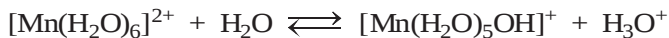


За деякими властивостями сполуки мангану(II) нагадують аналогічні сполуки магнію, що обумовлено близькими іонними радіусами (Mn^{2+} 0,091 нм, Mg^{2+} 0,074 нм), підвищеною стійкістю наполовину заселеного d-підрівня. Аналогії між сполуками магнію і мангану(II)

включають: подібні розчинності солей і склад кристалогідратів, близькі значення добутоків розчинності та констант основності гідроксидів. Подібно магнію манган утворює білий осад манган-амоній фосфату, який при прожарюванні переходить в пірофосфат:



Взаємодією манган(II) гідроксиду з кислотами отримують різноманітні солі. Всі вони стійкі до окиснення киснем повітря. Солі мангану(II) утворюють гідрати блідо-рожевого кольору, що властивий катіонам $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Вони входять до складу деяких гідратів, наприклад, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У водних розчинах солей мангану(II) проходить гідроліз:



При осадженні іонів Mn^{2+} розчинами сульфідів випадає осад гідратованого манган(II) сульфиду $\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ темного кольору.

Для Mn(II) відомі також середні ортофосфати $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, основні солі $\text{Mn}_2(\text{OH})\text{PO}_4$, $\text{Mn}_5(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_2$, а також кислі фосфати, наприклад, $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, добре розчинний у воді, і малорозчинний $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Манган(II) карбонат зустрічається в природі у вигляді мінералу – манганового шпату.

Сполуки мангану(III). Манган в ступені окиснення +3 може бути стабілізований у вигляді оксиду та гідроксиду, практично не розчинних у воді. Найбільш поширеними методами отримання солей мангану(III) є окисно-відновні перетворення. Так, манган(III) сульфат синтезують анодним окисненням гарячого розчину манган(II) сульфату в сульфатній кислоті:

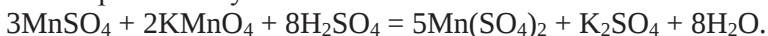


або відновленням калій перманганату сульфатною кислотою:

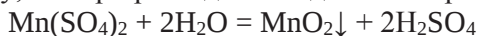


Всі солі Mn(III) нестійкі. У кислих розчинах вони відновлюються до Mn(II), а в нейтральних повністю гідролізовані.

Сполуки мангану(IV). Ступінь окиснення +4 для Мангану представлена порівняно невеликим числом сполук. Неорганічні солі мангану(IV) вкрай нестійкі і мало вивчені. Так, манган(IV) сульфат $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ виділяється у вигляді чорних кристалів з досить концентрованих сульфатнокислих розчинів манган(II) сульфату при додаванні в них калій перманганату:



Сіль розчинна у 70%-вій сульфатній кислоті з утворенням темного розчину, але при розведенні водою необоротно гідролізується:



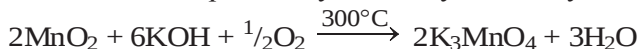
Манган(IV) фосфат відомий тільки у вигляді комплексів $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$, існуючих при високих концентраціях ортофосфатної кислоти. Амфотерний характер гідратованого манган(IV) оксиду проявляється у здатності утворювати оксо- та гідроксоаніони, які називаються манганітами. Так, при сплавленні MnO_2 з кальцій оксидом одержують сполуки CaMnO_3 , Ca_2MnO_4 , $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$. При нагріванні манганіти диспропорціонують:



Сполуки мангану(V). Гіпоманганати присутні в продуктах високо-температурного термічного розкладання перманганатів або манганатів:



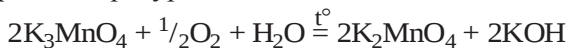
а також окиснення піролюзиту киснем у сильнолужному середовищі:



Отримані таким чином солі являють собою синьо-зелені кристалічні порошки, стійкі тільки у відсутності слідів вологи через легкість диспропорціонування:



Розкладання безводних гіпоманганатів проходить лише при високих температурах, і його напрямок залежить від природи катіону. Так, натрієва сіль при температурі вище 1250°C внаслідок виділення натрій оксиду відщеплює Оксиген, перетворюючись на MnO . Калійна сіль при розкладанні дає оксоманганати(III) або змішану фазу $\text{K}_2\text{Mn}_4\text{O}_{7,8}$, в якій Манган знаходиться в двох ступенях окиснення. У вологому повітрі при температурі 250°C K_3MnO_4 окиснюється:



Літій гіпоманганат Li_3MnO_4 , який утворюється в струмі кисню за реакцією:

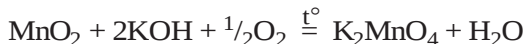


термічно менш стійкий, ніж калійна та натрієва солі.

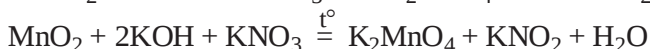
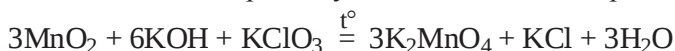
Сполуки мангану(VI). Манганати являють собою темно-зелені, майже чорні кристали, розчинні в розчинах лугів з утворенням смарагдово-зелених розчинів. У нейтральних і слабокислих розчинах манганати легко диспропорціонують:



Серед манганатів найбільше значення має K_2MnO_4 , що служить для виробництва перманганату KMnO_4 . Його синтезують окисненням MnO_2 в присутності кисню в розплаві лугу або в його концентрованому розчині:



В якості окисників використовують також калій хлорат і калій нітрат:

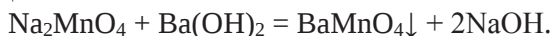


У лабораторних умовах манганати лужних металів зручно отримувати окисненням води перманганатом у лужному розчині. Для цього перманганат поміщають у концентрований розчин лугу і нагрівають:



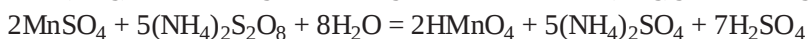
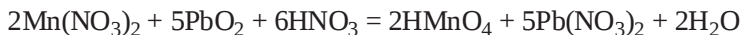
Манганати термічно менш стійкі, ніж гіпоманганати: K_2MnO_4 розкладається при 600°C , виділяючи кисень.

Для синтезу манганатів рубідію, цезію і барію використовують обмінні реакції:



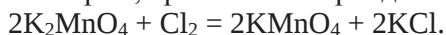
При збільшенні ступеня окиснення Мангану термічна стійкість манганатів зменшується, а їх окисна дія посилюється.

Сполуки мангану(VII). Малиново-фіолетові розчини, які містять перманганат-іони MnO_4^- , утворюються при окисненні солей мангану(II) плюмбум(IV) оксидом, натрій бісмутатом, амоній персульфатом, йодидною кислотою та іншими сильними окисниками:



Ці реакції проводять в кислому середовищі, тому що в цих умовах перераховані вище речовини найбільшою мірою проявляють окисні властивості.

Синтез перманганатів в лабораторії проводять окисненням манганатів хлором, бромом або періодатом в лужному середовищі:



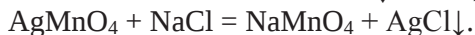
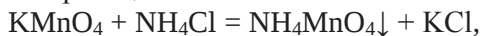
Реакції відбуваються кількісно. Окиснення манганатів в лужних розчинах іонами ClO^- або $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$ включає диспропорціонування:



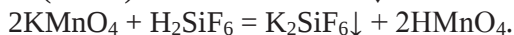
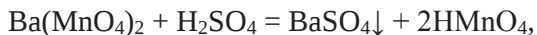
і окиснення гіпоманганату:



До інших методів синтезу відносять диспропорціонування манганатів і обмінні реакції між солями:



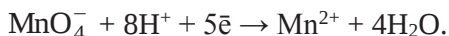
Таким же способом вдається отримати розчини перманганатної кислоти:



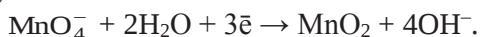
Перманганатна кислота в чистому вигляді не отримана. Вона належить до сильних кислот, тому перманганати лужних металів практично не гідролізуються. Розбавлені водні розчини манганатної кислоти можна нагрівати до кипіння без помітного розкладання. Однак, при тривалому зберіганні вони поступово розпадаються з осадженням MnO_2 і виділенням кисню:



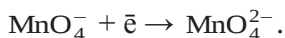
Солі перманганатної кислоти – одні з найважливіших неорганічних окисників, активні у твердій фазі і лабільні в розчині. За їх допомогою можна окиснити багато органічних і неорганічних речовин. Найбільш сильні окисні властивості перманганат-іони проявляють у кислотному середовищі, де вони відновлюються до іонів Mn^{2+} :



У нейтральному і слаболужному середовищі перманганат-іони відновлюються до діоксиду мангану, що випадає з розчину у вигляді бурого осаду:



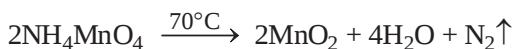
У сильнолужному середовищі ($\text{pH} > 12,5$) утворюються смарагдово-зелені манганат-іони:



При дії на підкислений розчин калій перманганату різних відновників відбувається його знебарвлення:



При нагріванні перманганати розкладаються. Так, амоній перманганат починає розкладатися вже при температурі 70°C , а KMnO_4 при температурі 220°C .



Застосування сполук елементів VIIБ-групи. Манган використовується в основному в чорній металургії, при виплавці різних сплавів кольорових металів, для створення антикорозійних покриттів. Добавка мангану до заліза і сталі істотно підвищує їх в'язкість, ковкість і твердість. Сполуки мангану широко використовують при виробництві скла, оліфи і в гальванічних елементах, у фарбувальній справі (хлорид і сульфат мангану). Манган є також складовою частиною мікродобрих. Реній застосовують у радіоелектроніці, як каталізатор. Із сплавів ренію з іншими металами, які володіють підвищеною стійкістю проти корозії, виготовляють хімічну апаратуру. Добавка ренію до платини та її сплавів значно покращує їх механічну міцність. Ця властивість ренію дозволяє використовувати його замість благородного металу іридію для виготовлення термопар. Технецій має обмежене застосування через радіоактивність. Його використовують у наукових дослідженнях. Технецій корозійностійкий і стійкий проти дії нейтронів, тому може застосовуватися як конструкційний матеріал для атомних реакторів.

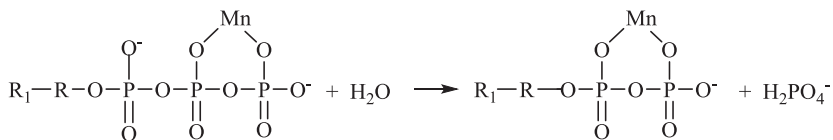
4.7.2. Біологічна роль елементів VIIБ-групи та їх застосування у фармації та медицині

Манган необхідний для нормального перебігу процесів в тваринних і рослинних організмах. В організмі він утворює комплекси з білками, нуклеїновими кислотами (РНК і ДНК) і амінокислотами. Ці комплекси є складовою частиною металоферментів (аргінази, холінестерази, фосфоглюкомутази, піруваткарбоксилази та ін.)

Аргіназа (АРГ) як фермент бере участь у циклі сечовиноутворення. Цей процес реалізується в печінці ссавців, де за участю ферменту АРГ відбувається включення води в молекулу аргініну з наступним розщепленням її на сечовину і орнітин. Фосфоглюкомутаза – фермент, що бере участь у вуглеводному обміні на стадії розпаду глікогену. Однією з проміжних стадій процесу є перетворення глюкозо-1-фосфату в глюкозо-6-фосфат під дією фосфоглюкомутази. Манган бере участь у синтезі вітамінів С і В, хлорофілу.

Відомо, що переносником і акумулятором хімічної енергії в організмі є система АТФ - АДФ. Існують такі ферментативні реакції, в яких

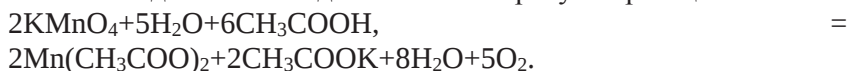
роль донора фосфатних груп виконує комплекс MnATP^{2-} ; у загальному вигляді перенесення кінцевої фосфатної групи MnATP^{2-} можна представити так:



Таким чином, Манган бере участь у такому життєво важливому процесі, як акумуляція і перенесення енергії в організмі. Добова потреба в Мангані 5-7 мг, вона задовольняється тією їжею, яку ми вживаємо. Найбільш багаті Манганом чай, буряк, морква, печінка, картопля. Манган присутній у більшості ґрунтів у вигляді Mn^{2+} , Mn^{3+} і Mn^{4+} , найчастіше у вигляді MnO_2 . Нестача Мангану в ґрунті проявляється в захворюваннях рослин. В якості мікродобрива використовують $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Доведено, що манган, беручи участь в біохімічних процесах, не змінює свого ступеня окиснення. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що в організмі немає сильних окисників, а також з тим, що ліганди за рахунок хелатного ефекту і поля лігандів стабілізують стан манган(II).

Широке застосування у медичній практиці має калій перманганат. Розчини KMnO_4 з масовою часткою 0,01–0,1% використовують для промивання шлунку при отруєннях; розчини більш високих концентрацій (0,1–0,5%) – для промивання ран. При опіках першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином KMnO_4 з масовою часткою 2,5–4%. В той же час велика кількість перманганату для організму є отруйною. Знешкодження його дії може йти за рахунок реакції:



Ця реакція використовується для лікування гострих отруєнь перманганатом.

Сполуки мангану виявляють антивірусну, протипухлинну, антимікробну дії. Як мікроелемент Манган входить до складу багатьох полівітамінних препаратів.

На сьогоднішній день дані щодо біологічної активності сполук ренію є досить обмеженими. Відомо, що Реній не є високотоксичним елементом, він швидко виводиться з організму. Радіоактивні ізотопи Ренію ^{188}Re і ^{186}Re застосовуються для радіоімунної терапії пухлин. Сполуки ренію використовуються як зручна мітка в наукових дослідженнях у різних галузях біології та експериментальної медицини.

Метастабільний ізотоп *Технецію* ^{99}Tc є складовою частиною більшості сучасних радіофармпрепаратів, які використовуються в ядерній медицині.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. Для окиснення калій йодиду витратили 50 мл підкисленого розчину KMnO_4 з молярною концентрацією 0,1 моль/л. Який об'єм розчину калій дихромату з концентрацією 0,2 моль/л потрібний для окиснення такої ж кількості йодиду у підкисленому розчині.

Рішення

1. Складаємо рівняння реакцій, що відбуваються:



2. Розрахуємо кількість речовини KMnO_4 , який витратили:

$$\nu(\text{KMnO}_4) = C \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,005 \text{ моль}$$

$$\begin{aligned} 3 \text{ рівняння (1): } \frac{\nu(\text{KI})}{\nu(\text{KMnO}_4)} &= \frac{10}{2} = \frac{5}{1} \Rightarrow \nu(\text{KI}) = 5\nu(\text{KMnO}_4) = 5 \cdot 0,005 = \\ &= 0,025 \text{ моль} \end{aligned}$$

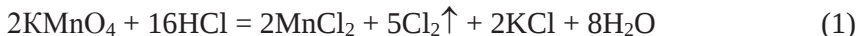
$$3. \text{ З рівняння (2): } \frac{\nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{\nu(\text{KI})} = \frac{1}{6} \Rightarrow \nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\nu(\text{KI})}{6} = \frac{0,025}{6} = 0,004 \text{ моль}$$

$$4. \text{ Отже, } V_{\text{р-ну}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{\nu(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{C} = \frac{0,004 \text{ моль}}{0,2 \text{ моль/л}} = 0,02 \text{ л} = 20 \text{ мл}$$

Відповідь. 20 мл.

Задача 2. Розрахувати відсотковий вміст KMnO_4 в технічному препараті, якщо при дії на 25 г цього препарату розчину хлоридної кислоти утворюється така кількість хлору, яка може витиснути весь йод з розчину, що містить 83 г калій йодиду.

Рішення. 1. Запишемо рівняння реакцій, про які йдеться в умові задачі :



$$2. \nu(\text{KI}) = \frac{m}{M} = \frac{83\text{г}}{166\text{г/моль}} = 0,5 \text{ моль}$$

$$3 \text{ рівняння (2): } \frac{\nu(\text{Cl}_2)}{\nu(\text{KI})} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{Cl}_2) = \frac{\nu(\text{KI})}{2} = \frac{0,5}{2} = 0,25 \text{ моль}$$

$$3. \text{ З рівняння (1): } \frac{\nu(\text{KMnO}_4)}{\nu(\text{Cl}_2)} = \frac{2}{5} \Rightarrow \nu(\text{KMnO}_4) = \frac{\nu(\text{Cl}_2) \cdot 2}{5} = 0,1 \text{ моль}$$

$$m(\text{KMnO}_4) = \nu \cdot M = 0,1 \text{ моль} \cdot 158 \text{ г/моль} = 15,8 \text{ г}$$

$$\omega(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{m_{\text{тех.преп}}} \cdot 100\% = \frac{15,8\text{г}}{25\text{г}} \cdot 100\% = 63,2\%$$

Відповідь. $\omega(\text{KMnO}_4) = 63,2\%$

Задача 3. При взаємодії концентрованого розчину сульфатної кислоти з цукром отримали 16,8 л суміші газів і воду. При пропусканні цієї суміші крізь розчин KMnO_4 отримали калій та манган сульфати та сульфатну кислоту. Визначити якісний та об'ємний склад отриманої газової суміші (розчинність газів знехтувати). Розрахувати масу витраченої солі KMnO_4 .

Рішення

1. Складаємо рівняння реакцій:



2. Загальний об'єм газів, що виділився за реакцією (2):

$$\nu(\text{CO}_2 + \text{SO}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{16,8\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 0,75\text{моль}$$

Гази виділяються у співвідношенні : $\nu(\text{CO}_2) : \nu(\text{SO}_2) = 1 : 2$, тобто з 0,75 моль: $\nu(\text{CO}_2) = 0,25$ моль, а $\nu(\text{SO}_2) = 0,5$ моль.

$$3. \text{ З рівняння (3) : } \frac{\nu(\text{KMnO}_4)}{\nu(\text{SO}_2)} = \frac{2}{5} \Rightarrow \nu(\text{KMnO}_4) = \frac{\nu(\text{SO}_2) \cdot 2}{5} = \frac{0,5 \cdot 2}{5} = 0,2\text{моль}$$

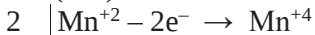
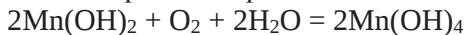
$$m(\text{KMnO}_4) = \nu \cdot M = 0,2\text{ моль} \cdot 158\text{ г/моль} = 31,6\text{ г}$$

Відповідь. Маса калій перманганату 31,6 г.

Задача 4. Через 18,94 г манган (II) гідроксиду пропустили повітря. При цьому Mn (II) повністю переходить у Mn (IV). Розрахувати об'єм повітря (н. у.), що пройшов через реактор, якщо об'ємна частка кисню в повітрі 21%.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій окиснення манган (II) гідроксиду:



$$2. \quad \nu(\text{Mn}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{18,94\text{г}}{89\text{г/моль}} = 0,213\text{моль}; \quad M(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 89\text{ г/моль}$$

3. З рівняння реакції маємо :

$$\frac{\nu(\text{O}_2)}{\nu(\text{Mn}(\text{OH})_2)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \nu(\text{O}_2) = \frac{\nu(\text{Mn}(\text{OH})_2)}{2} = \frac{0,213}{2} = 0,1065\text{моль}$$

4. Визначаємо об'єм кисню, який прийняв участь в окисленні :

$$V(O_2) = v(O_2) \cdot V_m = 0,1065 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 2,386 \text{ л}$$

5. Таким чином, об'єм повітря, що пройшов через реактор дорівнює:

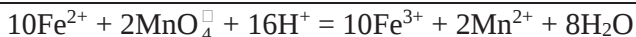
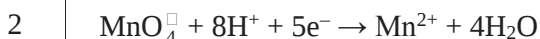
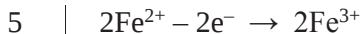
$$\varphi(O_2) = \frac{V(O_2)}{V_{\text{пов}}} \cdot 100\% \Rightarrow V_{\text{пов}} = \frac{V(O_2)}{\varphi(O_2)} \cdot 100\% = \frac{2,386 \text{ л}}{21\%} \cdot 100\% = 11,36 \text{ л}$$

Відповідь. Об'єм повітря 11,36 л.

Задача 5. Скільки грамів $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можна окиснити при дії на цей кристалогідрат 40 г 12%-го розчину калій перманганату, підкисленого сульфатною кислотою.

Рішення

1. Рівняння реакції, що відбувається:



2. Визначимо масу та кількість речовини калій перманганату :

$$m(\text{KMnO}_4) = \frac{m_{\text{р-ю}} \cdot \omega(\text{KMnO}_4)}{100\%} = \frac{40 \text{ г} \cdot 12\%}{100\%} = 4,8 \text{ г};$$

$$v(\text{KMnO}_4) = \frac{m}{M} = \frac{4,8 \text{ г}}{158 \text{ г/моль}} = 0,03 \text{ моль}; \quad M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль};$$

3. З рівняння реакції :

$$\frac{v(\text{FeSO}_4)}{v(\text{KMnO}_4)} = \frac{10}{2} = \frac{5}{1} \Rightarrow v(\text{FeSO}_4) = 5 \cdot v(\text{KMnO}_4) = 5 \cdot 0,03 = 0,15 \text{ моль}$$

4. Розрахуємо масу кристалогідрату за формулою :

$$v(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = v(\text{FeSO}_4), \text{ тобто } \frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})} = v(\text{FeSO}_4),$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = v(\text{FeSO}_4) \cdot M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,15 \text{ моль} \cdot 278 \text{ г/моль} = 41,7 \text{ г}; \quad M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278 \text{ г/моль}$$

Відповідь. Маса кристалогідрату 41,7 г.



Завдання для самостійної роботи

1. Чим пояснити, що при великій різниці властивостей сполук Мангану і Хлору зі ступенем окиснення +2, сполуки цих же елементів зі ступенем окиснення +7 мають схожість?
2. Скласти електронні формули іонів Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} . На основі будови іонів пояснити їх окисно-відновні властивості.
3. Скласти рівняння реакцій, в яких сполука мангану(IV) виявляє відновні та окисні властивості.

4. Яке середовище мають водні розчини MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, KMnO_4 , K_2MnO_4 . Написати рівняння гідролізу, якщо він відбувається.
5. Скласти ряди окисно-відновних реакцій:
а) $\text{Mn} \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{HMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnS} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$
б) $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{MnCl}_2 \rightarrow \text{HMnO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4$
6. Розклад 27,34 г суміші KClO_3 і KMnO_4 супроводжується виділенням 4,928 л кисню (н. у.). Визначити масу калій перманганату. (12,64 г)
7. До розчину, що містить 3,16 г калій перманганату, додали розчин, який містить 22,8 г ферум(II) сульфату та 19,6 г сульфатної кислоти. Визначити кількісний склад розчину, що утворився. ($\text{FeSO}_4 - 7,6 \text{ г}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 11,76 \text{ г}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 - 1,74 \text{ г}$; $\text{MnSO}_4 - 3,02 \text{ г}$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 20 \text{ г}$).
8. Суміш калій перманганату і кальцій карбонату масою 11,32 г розчинили у надлишку хлоридної кислоти, при цьому виділилось 3,36 л (н. у.) газоподібних продуктів. Визначити масову частку CaCO_3 в суміші. (44,17%).
9. Фероманган є сплавом заліза та мангану. Для розчинення 1 г такого сплаву (з утворенням хлоридів FeCl_2 і MnCl_2) було витрачено 8,17 мл 15%-го розчину ($\rho = 1,073 \text{ г/мл}$) хлоридної кислоти. Визначити масову частку мангану в суміші. (44%).
10. Манган отримують електролізом водного розчину манган(II) сульфату з інертними електродами. Визначити, яку масу мангану отримали, якщо на аноді зібрали кисень об'ємом 16,8 л (н. у.). Вважати, що вихід кисню – 100%, а металу – 84%. (69,3 г).

4.8. ЕЛЕМЕНТИ VIIIБ-ГРУПИ

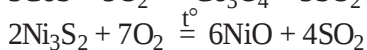
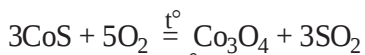
До VIIIБ-групи входять дев'ять d-елементів, які складають три підгрупи: підгрупу Феруму (Fe – *Ферум*, Ru – *Рутеній*, Os – *Осмій*), підгрупу Кобальту (Co – *Кобальт*, Rh – *Родій*, Ir – *Іридій*), підгрупу Нікелю (Ni – *Нікель*, Pd – *Паладій*, Pt – *Платина*). Із заповненням (n-1)d-орбіталей другим електроном посилюється схожість сусідніх d-елементів по періоду. Так, Нікель проявляє велику схожість як з Ферумом, Кобальтом, так і з Купрумом. Тому Ферум, Кобальт, Нікель об'єднують в *родину Феруму*, на розгляді властивостей якої ми і зупинимо свою увагу.

За поширеністю в природі серед елементів VIIIБ-групи безумовним лідером є Ферум, точніше – його ізотоп ^{56}Fe , який має високу стабільність. У земній корі Ферум представлений, головним чином, гематитом Fe_2O_3 (червоний залізняк), магнетитом Fe_3O_4 (магнітний залізняк), лимонітом $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (бурий залізняк), сидеритом FeCO_3 (залізний шпат, шпатовий залізняк), ільменітом FeTiO_3 та піритом FeS_2 (залізний колчедан).

Кобальт зустрічається в природі у вигляді сполук з Арсеном: смальтиту CoAs_2 (кобальтового шпейсу) і кобальтиту CoAsS (кобальтового блиску), однак ці мінерали занадто рідкісні і не утворюють самостійних родовищ. Також Кобальт входить до складу комплексних купрум-кобальто-нікелевих і купрум-кобальтових сульфідних руд; у невеликих кількостях міститься в глинах і сланцях, які утворилися в умовах нестачі кисню.

Нікель подібно Кобальту має високу спорідненість до Арсену, Сульфуру, Кобальту, Феруму та Купруму. Завдяки цьому велику кількість Нікелю в літосфері пов'язано в полісульфідні купрумо-нікелеві руди. Серед сульфідних мінералів найбільше значення мають мілерит NiS (жовтий нікелевий колчедан), пентландит $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, хлоантит NiAs_2 (білий нікелевий колчедан). Іншою важливою нікелевою сировиною є серпентинові породи, що представляють собою основні силікати, наприклад, гарнієрит $(\text{Ni}, \text{Mg})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. У невеликій кількості сполуки нікелю містяться в копалинах вугілля, сланцях, нафті.

Головною сировиною для виробництва кобальту і нікелю служать полісульфідні руди, окисненням яких отримують оксиди кобальту і нікелю:

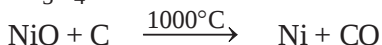
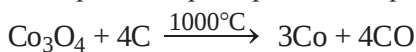


Потім оксиди переводять в розчин обробкою сульфатною кислотою.

Через те що кобальт і нікель мають близькі хімічні властивості, для їх розділення розчин підлужують і обробляють натрій хлоратом або хлором, при цьому окиснюються лише іони кобальту:



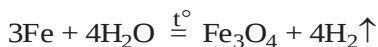
Нікель переводять у розчин у вигляді солі, яку переводять в гідроксид. Оксиди, отримані прожаренням гідроксидів, відновлюють вуглицем:



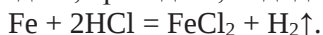
4.8.1. Властивості сполук елементів родини Феруму

В ряду напруг Fe, Co, Ni розташовані лівіше водню, їх хімічна активність зменшується в ряду Fe – Co – Ni. При кімнатній температурі залізо не взаємодіє ні з киснем, ні з водою, проте у вологому повітрі повільно іржавіє, вкриваючись коричневою скоринкою гідратованого оксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – іржі.

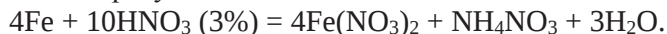
Реакція з перегрітою водяною парою призводить до утворення окалини Fe_3O_4 :



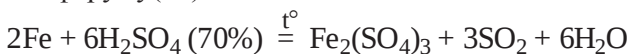
Залізо легко розчиняється в розбавлених кислотах: сульфатній, хлоридній, бромідній, йодидній:



Дуже розбавлену (2-3%) нітратну кислоту залізо повільно відновлює до амоній нітрату:

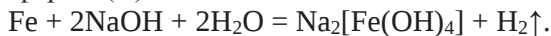


Іон амонію створює в розчині відновне середовище, яке стабілізує Ферум в ступені окиснення +2. У той же час в розчинах нітратної та сульфатної кислот середніх концентрацій (20-60%) залізо окиснюється до солей феруму(III):



Для перебігу цих реакцій потрібно нагрівання. Холодні концентровані розчини кислот-окисників нітратної та сульфатної, а також хромова суміш пасивують метал.

Залізо стійке до дії навіть розплавлених лугів, однак при кип'ятінні порошку металу з концентрованим розчином лугу в інертній атмосфері утворюються сині розчини, з яких кристалізуються тетрагідроксоферати(II):



При нагріванні залізо активно взаємодіє з багатьма неметалами. У кисні воно згоряє з утворенням залізної окалини Fe_3O_4 , з хлором дає хлорид FeCl_3 , з сульфуром – сульфід FeS . Взаємодію заліза з бромом для отримання триброміду FeBr_3 проводять при температурі $200\text{ }^\circ\text{C}$; підвищення температури викликає часткову термічну дисоціацію продукту до ферум(II) броміду. Ферум(III) йодид прямим синтезом отримати не вдається, реакція призводить до утворення FeI_2 , а при надлишку йоду – змішаного ферум(II,III) йодиду Fe_3I_8 . При внесенні в атмосферу фтору шматка заліза його поверхня покривається плівкою фториду FeF_3 , що запобігає подальшому окисненню металу. Порошок заліза у фторі згорає.

З вуглецем залізо утворює карбід Fe_3C – цементит. Він являє собою сірі тугоплавкі кристали (т. пл. $1770\text{ }^\circ\text{C}$), що за твердістю перевершують корунд, але дуже крихкі. Подібно залізу цементит феромагнітний, однак магнітні властивості виражені слабкіше і зникають при температурі $217\text{ }^\circ\text{C}$.

На відміну від заліза, кобальт і нікель не схильні до корозії навіть при зберіганні у вологому повітрі. Однак дрібнодисперсний порошок Co і Ni при нагріванні на повітрі спочатку повільно окиснюється, а при температурі приблизно $1000\text{ }^\circ\text{C}$ згоряє, утворюючи оксиди NiO і Co_3O_4 . При високій температурі обидва метали легко з'єднуються з сіркою, перетворюючись на сульфід CoS , NiS , реагують з силіцієм, фосфором, вуглецем.

У кислотах кобальт і нікель розчиняються значно важче заліза – реакція обох металів з хлоридною і розбавленою сульфатною кислотами проходить дуже повільно і призводить до утворення солей двозарядних катіонів. Простіше всього їх перевести в розчинний стан реакцією з розведеною нітратною кислотою:



або гарячою концентрованою сульфатною кислотою. Концентрована нітратна кислота пасивує обидва метали. Луги з кобальтом та нікелем не реагують.

Ферум і кобальт утворюють оксиди лише в ступенях окиснення +2, +3 (табл. 4.8); для нікелю отриманий оксид NiO_2 .

Таблиця 4.8

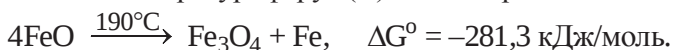
Фізичні властивості оксидів феруму, кобальту, нікелю

Оксид	Забарвлення	Ентальпія утворення, кДж/моль	Тип провідності	Довжина зв'язку М–О, нм
FeO	Чорне	–265	Напівпровідник	0,215
CoO	Оливково-зелене	–239	Напівпровідник	0,215
NiO	Сіро-зелене	–240	Напівпровідник	0,210
Fe ₃ O ₄	Чорне	–1117	Провідник	0,189/0,206
Co ₃ O ₄	Чорне	–887	Провідник	0,193/0,192
Fe ₂ O ₃	Червоне	–882	Напівпровідник	0,197
NiO ₂	Чорне	—	Немає відом.	0,192

Ферум(II) оксид отримують нагріванням простої речовини при низькому тиску в присутності кисню або розкладанням ферум(II) оксалату:



Отримана за цією реакцією речовина при висипанні на аркуш тонкого паперу запалює його, згораючи з утворенням залізної окалини Fe₃O₄. При низькій температурі ферум(II) оксид термодинамічно нестійкий:



Кобальт(II) оксид також нестійкий до окиснення, про що свідчить зміна його кольору при зберіганні на повітрі – з оливково-зеленого він стає чорно-коричневим, перетворюючись на Co₃O₄. З високою швидкістю цей процес відбувається при нагріванні на повітрі до 600 °С. Оксид CoO отримують взаємодією порошку кобальту з перегрітою водяною парою, термічним розкладанням гідроксиду або карбонату в інертній атмосфері.

Нікель(II) оксид стійкий до окиснення на повітрі навіть при нагріванні, тому його синтез термічним розкладанням карбонату, нітрату, гідроксиду не викликає труднощів.

В ряду Fe – Co – Ni зростає стійкість монооксиду до окиснення, що вказує на стабілізацію ступеня окиснення +2.

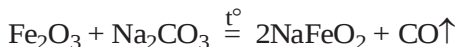
Оксиди складу M_3O_4 відомі для Феруму і Кобальту, вони містять іони металів у двох ступенях окиснення: +2 і +3, тому можуть розглядатися як змішані оксиди $MO \cdot M_2O_3$. У вигляді тонкого порошку Fe_3O_4 взаємодіє з розчинами кислот, утворюючи солі феруму(II) і (III):



Оксид Co_3O_4 хімічно інертний. Він взаємодіє з мінеральними кислотами лише при кип'ятінні, при цьому реакція є окисно-відновною, що свідчить про сильнішу окисну здатність іонів Co^{3+} порівняно з іонами Fe^{3+} :



Ферум(III) оксид, отриманий при низькотемпературному зневодненні гідроксиду, розчинний у кислотах з утворенням розчинів солей феруму(III), при сплавленні реагує з лугами та карбонатами з утворенням феритів:



Сильні відновники (водень, вуглець, карбон(II) оксид) послідовно відновлюють його:

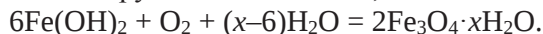


Такі процеси відбуваються, наприклад, у доменній печі.

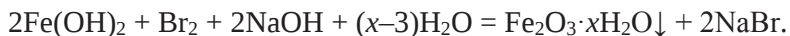
Сполуки феруму(II). При розчиненні заліза в розведеній сульфатній або перхлоратній кислотах утворюються блідо-зелені розчини, які містять гексааквакатіони $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. У кристалічному вигляді ці іони існують у деяких кристалогідратах, наприклад, у солі Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, залізному купоросі $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, перхлораті $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Ферум(II) гідроксид випадає в середовищі, близькому до нейтрального, що свідчить про високий ступінь його основності. Ферум(II) гідроксид подібно манган(II) гідроксиду – більш сильна основа, ніж аміак. При взаємодії з кислотами ферум(II) гідроксид утворює солі. Слабка амфотерність цієї сполуки виявляється лише в дуже концентрованих лужних розчинах.

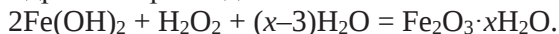
Всі сполуки феруму(II) – сильні відновники, на повітрі легко окиснюються. Білий осад гідроксиду практично миттєво темніє, перетворюючись на брудно-зелений осад, що містить ферум(II) і ферум(III):



При тривалому стоянні на повітрі осад стає бурим, така зміна забарвлення відповідає повному окисненню феруму(II). Більш сильні окисники, наприклад, гіпохлорит або бромідна кислота, відразу дозволяють отримати гідратований ферум(III) оксид:



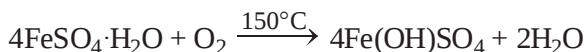
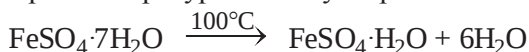
В якості окисника в лужному середовищі можна також використовувати гідроген пероксид:



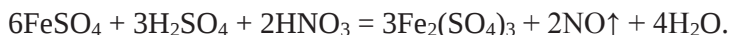
Ферум(II) утворює солі з аніонами практично усіх кислот, за винятком нітриту, який відновлюється іоном Fe^{2+} до NO вже при кімнатній температурі. У водному розчині іони ферум(II) окиснюються киснем повітря, про що свідчить поява жовто-коричневого забарвлення:



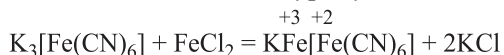
Широко вживаним реактивом служить ферум(II) сульфат, що при кімнатній температурі кристалізується з розчину у вигляді гептагідрату $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – залізного купоросу. Ця речовина утворює красиві блідо-блакитні кристали, які при зберіганні вивітрюються, перетворюючись у білий порошок, а на повітрі поступово жовтіють внаслідок окиснення. При нагріванні відбувається зневоднення $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, яке завершується при температурі 700 °C утворенням Fe_2O_3 :



Солі феруму(II) – сильні відновники, хоча і поступаються гідроксидові. Вони знебарвлюють підкислений розчин калій перманганату, хлоридну і бромідну кислоти, відновлюють дихромат до солей хрому(III). Для їх окиснення зручно використовувати нітратну кислоту:

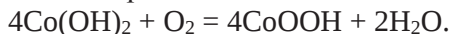


Якісною реакцією на іони Fe^{2+} є реакція з $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – калій гексацианофератом(III) або червоною кров'яною сіллю. У результаті реакції утворюється комплексна сполука $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і виникає синє забарвлення, яке називають *турнбулевою синню*:



Сполуки кобальту(II). Ступінь окиснення +2 найбільш стійка для кобальту. Катіон гексааквакобальту(II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ присутній у багатьох гексагідратах, наприклад, у сульфаті, перхлораті, нітраті, хлориді і броміді, а також в їх розведених розчинах, яким він надає рожевого забарвлення.

Блідо-рожевий осад гідроксиду $\text{Co}(\text{OH})_2$ отримують додаванням розведеного розчину нітрату до розчину лугу, взятого в невеликому надлишку. Однак на повітрі рожевий осад кобальт(II) гідроксиду поступово стає коричневим внаслідок окиснення:



Кобальт(II) сульфат при кімнатній температурі кристалізується з водних розчинів у формі рожево-червоного гептагідрату $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При гідролізі $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можуть бути отримані основні солі складу $\text{Co}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Co}_5(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синього або фіолетового кольору.

Кобальт(II) нітрат кристалізується у вигляді червоних кристалів $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При температурі 55°C сіль плавиться, при 60°C – втрачає половину кристалізаційної води, потім розкладається з утворенням Co_3O_4 . Середній кобальт(II) ортофосфат $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ отримують з використанням натрій гідрофосфату:



При температурі 900°C речовина втрачає воду, перетворюючись у фіолетовий порошок, що використовують в якості пігменту («темно-фіолетовий кобальт»).

Комплексні сполуки кобальту(II) характеризуються порівняно низькими значеннями констант стійкості, тому легко вступають в реакції заміщення. Так, при додаванні хлоридної кислоти до рожевого розчину кобальт(II) хлориду забарвлення стає синім через утворення хлоридного комплексу:



Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ утворюється при додаванні надлишку аміаку до розчину солі кобальту(II).

Сполуки нікелю(II). Багато сполук $\text{Ni}(\text{II})$ нагадують аналогічні сполуки $\text{Co}(\text{II})$, проте, на відміну від останніх, вони більш стійкі до окиснення і на повітрі існують навіть у сильнолужних розчинах. Іон гексаакванікеля(II) надає розчинам яскраве зелене забарвлення. Нітрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ («зелений купорос»), та перхлорат $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ізоморфні аналогічним сполукам кобальту. Нікель(II) гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$, на відміну від $\text{Co}(\text{OH})_2$, не розчиняється навіть у концентрованих лугах.

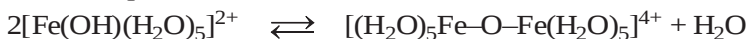
Для хімії нікелю(II) практично не характерні відновні властивості. Для $\text{Ni}(\text{II})$ характерні різноманітні комплексні сполуки. Так, при дії на солі нікелю надлишку концентрованого розчину аміаку утворюється фіолетовий розчин, що містить гексаамінкомплекси:



Сполуки феруму(III). Даний ступінь окиснення найбільш стійкий для Феруму, незалежно від кислотності середовища. Іони гексаакваферуму(III) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ входять до складу деяких кристалогідратів, наприклад, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, які не мають інтенсивного забарвлення. У той же час добре відомо, що розчини і тверді солі феруму(III) забарвлені в жовтий або коричневий колір. Це пов'язано з гідролізом або входженням аніону солі в координаційну сферу металу. Гідроліз солей феруму(III) – складний і до кінця не вивчений процес. На першій стадії відбувається депротонування однієї з молекул води:

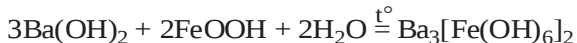


На другій стадії гідроксокомплекси, що утворилися, об'єднуються в діамангітні димери, що містять оксомісток:



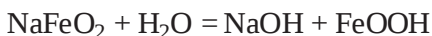
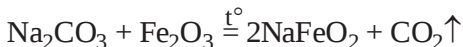
На подальших стадіях частинки ще більш ускладнюються.

Ферум(III) гідроксид належить до слабких амфотерних основ з переважаючими основними властивостями. Він легко розчинний у кислотах з утворенням розчинів солей феруму(III); з концентрованими розчинами лугів при $\text{pH} > 14$ дає безбарвні гідроксоферати(III):

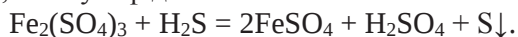


Ферум(III) гідроксид у водних розчинах стійкий як до окиснення, так і до відновлення.

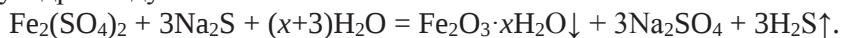
Твердофазний синтез (сплавлення Fe_2O_3 з карбонатами або гідроксидами металів) призводить до отримання феритів. Ферити двох- і тризарядних катіонів термічно стійкі на повітрі, нерозчинні у воді, але розкладаються кислотами. Ферити лужних металів (наприклад, $\text{Na}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{20}$, $\text{Na}_3\text{Fe}_5\text{O}_9$, NaFeO_2 , $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ та ін.) розкладаються водою:



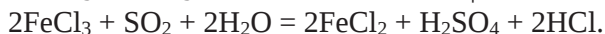
Взаємодія іонів феруму(III) з сульфід-іонами залежить від кислотності середовища. У кислому і нейтральному розчинах відбувається окисно-відновна реакція, що супроводжується помутнінням розчину внаслідок утворення сульфуру. Це, наприклад, має місце при дії на ферум(III) сульфат амоній сульфідом при pH , близькому до нейтрального, або сульфідною кислотою:



У лужних розчинах окисна активність феруму(III) знижується, тому реакція з сульфідами лужних металів, розчини яких мають сильнолужне середовище внаслідок гідролізу, супроводжується випаданням осаду гідроксиду:

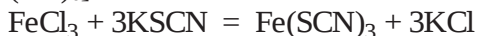


Іон Fe^{3+} є слабким окисником. Він вступає в реакції лише з сильними відновниками, такими як сульфідна кислота, солі стануму(II), гідрозин, гідроксиламін, йодид:

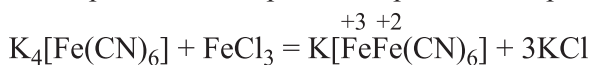


Реакції з сульфідною кислотою, сульфур(IV) оксидом і йодидом проходять тільки в кислому середовищі, оскільки окисні властивості катіонів перехідних металів посилюються при зниженні рН.

Якісними реакціями на іон Fe^{3+} є реакція з роданід-іонами SCN^- і $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

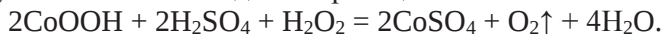


Розчин забарвлюється в криваво-червоний колір:



У результаті реакції виникає синє забарвлення, яке називають *берлінська лазур*. Розчинна форма берлінської лазури містить іони Fe^{3+} та іони Fe^{2+} , з'єднані між собою містковими ціанідними групами таким чином, що атом Карбону сполучений з ферумом(II), а атом Нітрогену – з ферумом(III).

Сполуки кобальту(III) та нікелю(III). З солей Co(III) в кристалічному вигляді отримані сульфат $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ і фторид $\text{CoF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$. Всі ці солі розкладаються водою і є сильними окисниками. При дії лугу на розчини, що містять іони гексааквакобальту(III), випадає коричневий осад гідроксиду змінного складу, який при зберіганні перетворюється на оксогідроксоформу CoOOH . Осад оксогідроксиду не розчиняється в сульфатній кислоті, але в присутності H_2O_2 відбувається окисно-відновна реакція:

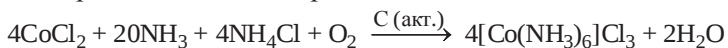


При сплавленні з лугами CoOOH утворює кобальтати(III), наприклад, NaCoO_2 , Na_5CoO_4 .

Для кобальту(III) характерні різні комплексні сполуки. Так, при пропущенні повітря через аміачний розчин кобальт(III) хлориду з'являється червоне забарвлення, зумовлене утворенням координаційної сполуки:



У присутності активованого вугілля при окисненні аміачного комплексу кобальту(II) утворюється сіль гексаамінкобальту(III), що випадає у вигляді оранжево-жовтих кристалів:



Висока стійкість нікелю(II) робить можливим синтез сполук нікелю в більш високих ступенях окиснення лише під дією сильних окисників: бром у лужному середовищі, гіпохлориту, електричного струму. При дії бром на лужні розчини солей нікелю(II) утворюється чорний осад оксогідроксиду NiOOH :

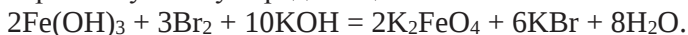


Оксогідроксид нікелю NiOOH розкладається кислотами:



Солі нікелю в ступені окиснення +3 практично невідомі. Отриманий лише нікель оксоацетат NiOCH_3COO при окисненні іонів $\text{Ni}(\text{II})$ амоній персульфатом.

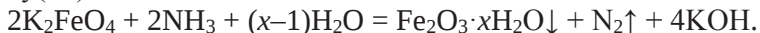
Сполуки феруму(VI). Серед сполук феруму у вищому ступені окиснення у водному середовищі ($\text{pH} > 8$) стійкий лише ферат. Ферати отримують окисненням ферум(III) гідроксиду гіпохлоритом, бромом або хлором в лужному середовищі:



Тверді ферати при сильному нагріванні відновлюються:



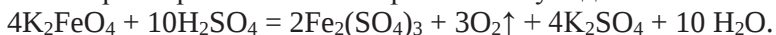
Ферати – сильні окисники, особливо в кислому середовищі. Навіть на холоді вони окиснюють аміак, гідразин, перетворюючись на сполуки феруму(III):



Концентрована хлоридна кислота реагує з фератами з виділенням хлору:



Водні розчини фератів з часом розкладаються, виділяючи кисень. Процес сильно прискорюється навіть при слабкому підкисненні:



Застосування сполук елементів родини Феруму. Залізо і його сплави (чавун, сталь) складають основу сучасної техніки. Ферум(III) оксид Fe_2O_3 і ферити використовують в радіоелектроніці як магнітні матеріали. Fe_3O_4 – матеріал для виготовлення анодів електрохімічних

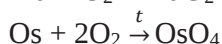
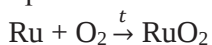
виробництв. У чистому вигляді кобальт не застосовують, але він є найважливішим компонентом сплавів і спеціальних сталей для виготовлення ріжучих інструментів. У ряді випадків цей метал використовують як гальванічне покриття, оскільки таке покриття є стійкішим до впливу слабких кислот, ніж хромове або нікелеве. Кобальт(II) хлорид додає скломасі синє забарвлення, тому він застосовується для виробництва синього та блакитного декоративного скла. Оксиди кобальту застосовують при виготовленні так званих стразів – штучного каміння, що виготовляють з кристалю з домішками оксидів. Добавка нікелю в сплави збільшує їх міцність, зносостійкість, корозійну стійкість, підвищує тепло- і електропровідність, поліпшує магнітні і каталітичні властивості. Завдяки високій хімічній, термічній і механічній стійкості нікель застосовується в металургії для виготовлення нержавіючої сталі, в реактивній авіації, ракетобудуванні, атомній, радіоелектронній, енергетичній, хімічній і харчовій промисловостях. Нікель(II) оксид широко використовується в якості зеленого пігменту для керамічної промисловості, а також як каталізатор.

4.8.2. Платинові метали

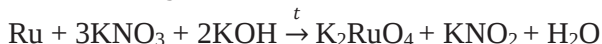
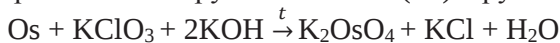
Платинові метали відносяться до рідкісних елементів, зустрічаються у самородному стані, дуже рідко у вигляді мінералів.

Платинові метали проявляють подібні хімічні властивості в діадах: Ru–Os, Rh–Ir, Pd–Pt. Ці метали хімічно малоактивні, можуть проявляти ступені окиснення від (0) до (+8).

Рутеній і осмій при нагріванні з киснем утворюють оксиди:



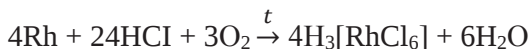
При сплавленні порошкоподібних Ru і Os з лугами у присутності окисника утворюються солі рутенію і осмію(VI) – рутенати і осмати:



Родій і іридій при нагріванні реагують з киснем, переводяться у розчинний стан сплавленням з хлоридами лужних металів у присутності хлору:

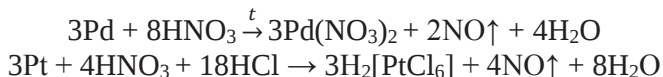


Розчиняються при нагріванні в «царській горіліці» і хлоридний кислоті, насиченій киснем:



Паладій і платина з киснем не реагують. Паладій утворює більшість сполук(II) і (IV), для платини характерні сполуки(IV).

Паладій розчинний в гарячих концентрованих нітратній та сульфатній кислотах, а також в «царській горілці», платина розчиняється тільки під дією «царської горілки» або хлоридної кислоти, насиченої хлором:



4.8.3. Біологічна роль елементів VIIIБ-групи та їх застосування у фармації та медицині

Ферум є дуже важливим мікроелементом. Його біологічна роль вивчена досить повно. Ферум, що міститься в організмі людини, ділиться на клітинний і позаклітинний. Клітинний ферум входить до складу різних класів металоорганічних сполук, що мають характерні тільки для них функціональну активність і біологічну роль для організму. У свою чергу, ці сполуки можна підрозділити на чотири групи:

- гемопротейни, основним структурним елементом яких є гем (гемоглобін, міоглобін, цитохроми, каталаза і пероксидаза);
- ферумвмісні ферменти негемінової групи (сукцинатдегідрогеназа, ацетил-коензим А-дегідрогеназа та ін.);
- феритин і гемосидерин внутрішніх органів;
- ферум, слабозв'язаний з білками та іншими органічними речовинами.

До групи позаклітинних сполук феруму належать єднальні білки *трансферин* і *лактоферин*, що містяться у позаклітинних рідинах.

Гемоглобін, що міститься в еритроцитах, виконує важливу для організму газотранспортну функцію: переносить екзогенний кисень і ендогенний діоксид карбону. Еритроцит стосовно гемоглобіну відіграє роль буферної системи, здатної регулювати загальну величину газотранспортної функції. Нормальний еритроцит містить приблизно 30 мг гемоглобіну, в якому перебуває 0,34% феруму.

Міоглобін – дихальний білок серцевої та кістякової мускулатури. Він складається з єдиного поліпептидного ланцюжка, що містить 153 амінокислоти і сполуки з гем-простетичною групою. Основними

функціями міоглобіну є транспортування кисню через клітину і регуляція його вмісту в м'язі для здійснення складних біохімічних процесів, що лежать в основі клітинного дихання. Він містить 0,34% феруму. Міоглобін депонує кисень під час скорочення м'язів, а при їх пошкодженні він може потрапляти в кров і виділятися із сечею.

Ферумвмісні ферменти і негеміновий ферум у клітинах перебувають головним чином у мітохондріях. Найбільш вивченими і важливими для організму ферментами є цитохроми, каталаза і пероксидаза.

Цитохроми діляться на чотири групи залежно від будови гемінової групи:

- 1) з гем-групою, що з'єднує формілпорфін;
- 2) із протогем-групою;
- 3) із заміщеною мезогем-групою;
- 4) з гем-групою, що з'єднує дегідропорфін.

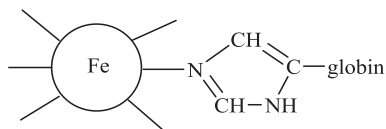
Основна біологічна роль більшості цитохромів – участь у переносі електронів, що лежить в основі процесів термінального окиснення в тканинах. Дефіцит феруму (або підвищена в ньому потреба) може призвести до гіпохромної анемії, основою розвитку якої є недостатня продукція гемоглобіну еритробластиками кісткового мозку.

Препарати феруму застосовують при ферумдефіцитній гіпохромній анемії.

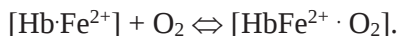
Сульфат феруму ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — двовалентний іонізований ферум, добре всмоктується в шлунково-кишковий тракт. Часто застосовується в комбінації з аскорбіновою кислотою – ферроплекс або в інших комбінованих препаратах: фенюльс, тардиферон, ферро-градуме (сульфат феруму закисного) та ін.

Велика частина *Феруму* зосереджена в гемоглобіні крові (~ 70%). Ферум входить до складу ферментів (цитохромів, каталази, пероксидази та ін.) У зв'язаній формі Ферум знаходиться в деяких білках, що виконують роль переносників заліза.

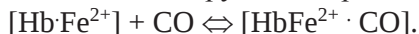
Одним з найбільш важливих внутрішньокмплесних природних сполук є гемоглобін. Це складний білок, що містить небілкову (протетичну) групу – гем, на частку якого припадає ~ 4% маси гемоглобіну. Протетична група являє собою біонеорганічний комплекс феруму(II) з поліциклічною органічною речовиною – порфірином. Ця група і носить назву «гем» (від грец. гема – кров). Гем має площинну будову:



Фізіологічна функція гемоглобіну полягає в здатності оборотно зв'язувати кисень і переносити його від легенів до тканин. Гемоглобін, що приєднав кисень називається оксигемоглобіном, а без кисню – дезоксигемоглобіном:



В дезоксигемоглобіні атоми Феруму гема виступають над площиною порфіринового кільця, в оксигемоглобіні вони знаходяться в площині порфіринового кільця. Гемоглобін взаємодіє з карбон(II) оксидом (у побуті відомий як чадний газ). При цьому утворюється макроциклічний комплекс із Ферумом - карбонілгемоглобін:



При вдиханні чадного газу велика частина гемоглобіну переходить в карбонілгемоглобін, що і порушує перенесення кисню і викликає отруєння організму.

Існує група ферумвмісних ферментів, які каталізують процес перенесення електронів у мітохондріях, це так звані цитохроми (ЦХ). Усього відомо ~ 50 цитохромів. Найбільш вивчений цитохром С. Перенесення електронів за участю цього ферменту здійснюється за рахунок зміни стану Феруму:



Фермент пероксидаза прискорює реакції окиснення органічних речовин (RH) гідроген пероксидом за схемою:



В органах і тканинах є так званий депонований Ферум, який використовується, якщо виникає дефіцит Феруму. Депонується він за допомогою білку феритину, який являє собою біокластер з молекулярною масою 460000. Нестача Феруму і Кобальту в організмі веде до порушення синтезу гемоглобіну. Це викликає захворювання крові, яке називається анемією.

В організмі Ферум може транспортуватися у вигляді амінокислотних комплексів, які утворюються за рахунок координаційного зв'язку

Феруму з Нітрогеном пептидних груп. Утворення таких біонеорганічних комплексів робить можливим проходження іонів через клітинні мембрани.

Кобальт у ролі мікроелементу виконує різноманітні функції, оскільки утворює каталітично-активні центри багатьох ферментів, необхідних для синтезу ДНК і метаболізму амінокислот. Деякі його комплекси з білками є переносниками молекулярного кисню. В організмі він представлений у вигляді вітаміну В₁₂ (C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄PCo) – біонеорганічної комплексної сполуки порфіринового ряду, в якій комплексоутворювачем є Co³⁺.

Добре вивчена токсичність кобальту, однак молекулярні механізми його токсичності до кінця не ідентифіковані. Кобальт генотоксичний, здатний індукувати окисний стрес, апоптоз. У медицині застосовується в лікуванні радіоактивним випромінюванням злоякісних пухлин. На цей час для опромінення тканин, уражених раком, застосовується радіоактивний ізотоп кобальту ⁶⁰Co, який дає найбільш однорідне випромінювання. Ізотопи кобальту також використовуються для стерилізації медичного обладнання та матеріалів. Для лікування резистентних до препаратів феруму анемії застосовується комплексна сполука кобальту і аміду нікотинової кислоти. Такий спосіб запропонований для лікування хворих з гіпохромною анемією, а також анемії Аддісона-Бірмера.

Нікель є умовно-есенційним мікроелементом. Його вміст в організмі дорослої людини становить 600–800 мкг. В основному нікель міститься в кістках, легенях, печінці, підшлунковій залозі, нирках і гіпофізі. Біологічна роль нікелю повністю не вивчена. Відомо, що він бере участь у ферментативних реакціях у тварин і рослин. Є припущення, що нікель бере участь у структурній організації та функціонуванні основних клітинних компонентів – ДНК, РНК і білка, а також є присутнім у гормональній регуляції організму. За своїм впливом на кровотворення нікель близький до кобальту. Нікель у комбінації з кобальтом, ферумом, купрумом бере участь у процесах кровотворення, а самостійно – в обміні жирів, забезпеченні кліток киснем. Нікель може пригнічувати дію адреналіну і знижувати артеріальний тиск. Є дані, що під впливом нікелю в організмі вдвічі зростає виведення кортикостероїдів із сечею, підсилюється антидіуретична дія екстракту гіпофіза. За результатами спостережень токсичний ефект елемента супроводжується зниженням активності ряду металоферментів, порушенням синтезу білка, РНК і ДНК, розвитком виражених

ушкоджень у багатьох органах і тканинах тварин. Експериментально також встановлена ембріотоксичність нікелю. У медицині нікель застосовується при виготовленні імплантатів.

Рутеній. На цей час біологічна роль рутенію вивчена недостатньо. Однак даний елемент здатний приєднувати до себе й виводити нітрогрупи, що нерідко є причиною підвищеного тиску, септичного шоку, діабету, артриту, деяких запалень та епілепсії. Описані випадки, коли сполуки рутенію використовують для лікування шкірних захворювань і рака.

Родій не відіграє важливої біологічної ролі. Сполуки родію є високотоксичними і канцерогенними речовинами.

Паладій використовується для отримання цитостатичних препаратів – у вигляді комплексних сполук. Цей метал вбиває та сповільнює ріст ракових клітин не гірше платини, але майже вдесятеро менш токсичний. Протипухлинні препарати на основі паладію проходять останні клінічні випробування і незабаром можуть з'явитися на озброєнні лікарів-онкологів. Важливе призначення паладію і його сплавів – виготовлення медичного інструментарію, деталей кардіостимуляторів і зубних протезів.

Значної біологічної ролі *осмій* не відіграє, однак класифікується як один з самих токсичних елементів. Біологічна роль даного елемента не виявлена.



Приклади розв'язування задач

Задача 1. Газ, що виділився при розчиненні ферум (II) сульфід у хлоридній кислоті, пропустили крізь розчин меркурій (II) нітрату. При цьому випав осад масою 108,5 г. Обчислити масу ферум сульфід.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, що відбуваються:



2. Розрахуємо кількість речовини осаду меркурій (II) сульфід:

$$\nu(\text{HgS}) = \frac{m}{M} = \frac{108,5\text{г}}{233\text{г/моль}} = 0,466\text{моль}; \quad M(\text{HgS}) = 233 \text{ г/моль}$$

3. З реакцій (1) і (2): $\nu(\text{FeS}) = \nu(\text{H}_2\text{S}) = \nu(\text{HgS}) = 0,466 \text{ моль}$

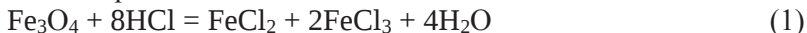
$$m(\text{FeS}) = \nu \cdot M = 0,466 \text{ моль} \cdot 88 \text{ г/моль} = 41 \text{ г}; \quad M(\text{FeS}) = 88 \text{ г/моль}$$

Відповідь. $m(\text{FeS}) = 41 \text{ г}$.

Задача 2. Визначити склад розчину, який отримали після взаємодії 150 мл 20%-го розчину хлоридної кислоти ($\rho=1,1$ г/мл) спочатку з 10 г залізної окалини (Fe_3O_4), а потім з надлишком металічного заліза.

Рішення

1. Проходять реакції:



2. Таким чином, після закінчення реакцій розчин буде містити FeCl_2 .

$$\nu(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{m}{M} = \frac{10\text{г}}{232\text{г/моль}} = 0,043\text{моль}; \quad M(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 232 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{HCl}) = \rho \cdot V \cdot \omega(\text{HCl}) = 1,1 \text{ г/мл} \cdot 150 \text{ мл} \cdot 0,2 = 33 \text{ г}$$

$$\nu_{\text{заг}}(\text{HCl}) = \frac{m}{M} = \frac{33\text{г}}{36,5\text{г/моль}} = 0,904\text{моль}; \quad M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

3. В реакції (1) утворилось $\nu_1(\text{FeCl}_2) = \nu(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,043$ моль та $\nu(\text{FeCl}_3) = 2\nu(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 2 \cdot 0,043 = 0,086$ моль; при цьому витрачено $\nu(\text{HCl}) = 8\nu(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 8 \cdot 0,043 = 0,344$ моль

4. На реакцію (2) пішло $\nu_2(\text{HCl}) = \nu_{\text{заг}}(\text{HCl}) - \nu_1(\text{HCl}) = 0,904 - 0,344 = 0,56$ моль;

$$\nu_2(\text{Fe}) = \frac{\nu_2(\text{HCl})}{2} = \frac{0,56}{2} = 0,28\text{моль};$$

$$\text{При цьому утворилось } \nu_2(\text{FeCl}_2) = \frac{\nu_2(\text{HCl})}{2} = \frac{0,56}{2} = 0,28\text{моль};$$

$$\nu_2(\text{H}_2) = \nu_2(\text{FeCl}_2) = 0,28 \text{ моль};$$

5. В реакції (3) утворилось FeCl_2 :

$$\frac{\nu(\text{FeCl}_3)}{\nu_3(\text{FeCl}_2)} = \frac{2}{3} \Rightarrow \nu_3(\text{FeCl}_2) = \frac{3 \cdot \nu(\text{FeCl}_3)}{2} = \frac{3 \cdot 0,086}{2} = 0,129\text{моль}$$

6. Отже, загальна кількість FeCl_2 :

$$\nu(\text{FeCl}_2) = 0,043 + 0,28 + 0,129 = 0,452 \text{ моль}$$

$$m(\text{FeCl}_2) = \nu \cdot M = 0,452 \text{ моль} \cdot 127 \text{ г/моль} = 57,4 \text{ г};$$

$$M(\text{FeCl}_2) = 127 \text{ г/моль}$$

7. Визначимо масу одержаного розчину:

$$\begin{aligned} m_{\text{р-ну}} &= m_{\text{р-ну}}(\text{HCl}) + m_2(\text{Fe}) + m_3(\text{Fe}) - m(\text{H}_2) = \\ &= \rho V + M(\text{Fe}) \cdot \nu_2(\text{Fe}) + \nu_3(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) - m(\text{H}_2) = \\ &= 1,1 \text{ г/мл} \cdot 150 \text{ мл} + 56 \text{ г/моль} (0,28 + 0,043) - 2 \text{ г/моль} \cdot 0,28 \text{ моль} = \\ &= 192,3 \text{ г} \end{aligned}$$

$$\omega(\text{FeCl}_2) = \frac{m(\text{FeCl}_2)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\% = \frac{57,4\text{г}}{192,3\text{г}} \cdot 100\% = 29,8\%$$

Відповідь. $\omega(\text{FeCl}_2) = 29,8\%$.

Задача 3. Через 100 мл 12,33%-го розчину ферум(II) хлориду ($\rho=1,03$ г/мл) пропускали хлор, доки концентрації ферум(III) і (II) хлоридів у розчині не стали рівними. Визначити об'єм хлору, що поглинувся (н. у.).

Рішення

1. Відбувається реакція:



2. Позначимо $\nu(\text{Cl}_2) = x$ моль.

Прореагувало $\nu_{\text{прор}}(\text{FeCl}_2) = 2 \cdot \nu(\text{Cl}_2) = 2x$ моль;

$m_{\text{прор}}(\text{FeCl}_2) = \nu \cdot M = 127 \cdot 2x = 254x$ (г); $M(\text{FeCl}_2) = 127$ г/моль.

Всього було в розчині

$m_{\text{вих}}(\text{FeCl}_2) = \rho \cdot V \cdot \omega(\text{FeCl}_2) = 1,03 \text{ г/мл} \cdot 100 \text{ мл} \cdot 0,1233 = 12,7$ г

Маса FeCl_2 , що залишилась: $m_{\text{зал}}(\text{FeCl}_2) = m_{\text{вих}}(\text{FeCl}_2) - m_{\text{прор}}(\text{FeCl}_2) = 12,7 - 254x$

3. В реакції утворилось FeCl_3 : $\nu(\text{FeCl}_3) = 2 \cdot \nu(\text{Cl}_2) = 2x$ моль;

$m(\text{FeCl}_3) = \nu \cdot M = 162,5 \cdot 2x = 325x$ (г); $M(\text{FeCl}_3) = 162,5$ г/моль

4. За умовою задачі $m_{\text{зал}}(\text{FeCl}_2) = m(\text{FeCl}_3)$

$$12,7 - 254x = 325x$$

$$579x = 12,7$$

$$x = 0,022; \nu(\text{Cl}_2) = 0,022 \text{ моль}$$

$$V(\text{Cl}_2) = \nu \cdot V_m = 0,022 \text{ моль} \cdot 22,4 \text{ моль/л} = 0,49 \text{ л.}$$

Відповідь. Поглинулось 0,49 л хлору.

Задача 4. Для хлорування 3 г суміші заліза та міді витрачено 1,12 л хлору. Визначити масову частку заліза у суміші. Що буде, якщо на суміш подіяти хлоридною кислотою?

Рішення

1. Складаємо рівняння взаємодії заліза та міді з хлором.



$$2. \nu_{\text{зал}}(\text{Cl}_2) = \frac{V}{V_m} = \frac{1,12 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,05 \text{ моль};$$

Позначимо $m(\text{Fe}) = x$ г; тоді $m(\text{Cu}) = 3 - x$ (г).

$$\nu(\text{Fe}) = \frac{m}{M} = \frac{x}{56} (\text{моль}); M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}; \nu(\text{Cu}) = \frac{3-x}{64} (\text{моль});$$

$$M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$$

$$3. \text{ З реакції (1): } \frac{\nu_1(\text{Cl}_2)}{\nu(\text{Fe})} = \frac{3}{2} \Rightarrow \nu_1(\text{Cl}_2) = \frac{3 \cdot \nu(\text{Fe})}{2} = \frac{3 \cdot x}{2 \cdot 56} = \frac{3x}{112} \text{ моль};$$

$$\text{З реакції (2): } \nu_2(\text{Cl}_2) = \nu(\text{Cu}) = \frac{3-x}{64} \text{ моль};$$

$$\nu_1(Cl_2) + \nu_2(Cl_2) = \nu_{\text{заг}}(Cl_2);$$

$$\frac{3x}{112} + \frac{3-x}{64} = 0,05;$$

$$64 \cdot 3x + 112(3-x) = 0,05 \cdot 112 \cdot 64$$

$$192x + 336 - 112x = 358,4$$

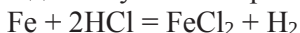
$$80x = 22,4$$

$$x = 0,28$$

$$m(\text{Fe}) = 0,28 \text{ г};$$

$$4. \omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{сум}}} \cdot 100\% = \frac{0,28\text{г}}{3\text{г}} \cdot 100\% = 9,33\%$$

5. При дії на суміш HCl реагувати буде тільки залізо за реакцією:



Відповідь. У суміші було 9,33% заліза.

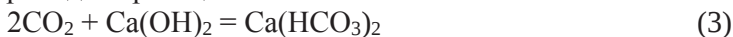
Задача 5. Для відновлення ферум(II) оксиду до металічного заліза знадобилось 0,672 л карбон(II) оксиду. Газ, який утворився в результаті реакції, поглинули розчином, що містить 2,22 г кальцій гідроксиду. Визначити склад та кількість (в грамах) солі, яка утворилась, а також вихідну масу ферум(III) оксиду.

Рішення

1. Запишемо рівняння реакцій, які мають місце:



або проходить реакція



$$2. \nu(\text{CO}) = \frac{V}{V_m} = \frac{0,672\text{л}}{22,4\text{л/моль}} = 0,03\text{моль};$$

$$3 \text{ реакції (1):} \quad \nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{CO}) = 0,03\text{моль};$$

$$\nu(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\nu(\text{CO}_2)}{3} = \frac{0,03}{3} = 0,01\text{моль};$$

$$3. \nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{2,22\text{г}}{74\text{г/моль}} = 0,03\text{моль}; \quad M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ г/моль}$$

Отже, $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, тобто проходить реакція (2) і утворюється кальцій карбонат. $\nu(\text{CaCO}_3) = \nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,03 \text{ моль}$

$$m(\text{CaCO}_3) = \nu \cdot M = 0,03 \text{ моль} \cdot 100 \text{ г/моль} = 3 \text{ г}; \quad M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль}$$

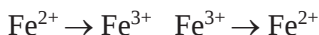
$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \nu \cdot M = 0,01 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 1,6 \text{ г}; \quad M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 160 \text{ г/моль}$$

Відповідь. 3 г CaCO₃; 1,6 г Fe₂O₃.

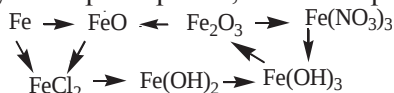


Завдання для самостійної роботи

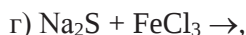
1. Чому для елементів родини Феруму ступінь окиснення +2 є стійкою?
2. Ферум і Кальцій мають на зовнішньому енергетичному рівні по два s-електрони. В чому причина різкої відмінності їх хімічної активності?
3. Як можна відвернути окиснення заліза?
4. Запропонувати способи реалізації таких перетворень:



5. Здійснити наступні перетворення, написати рівняння реакцій:



6. Залізну пластинку масою 200 г занурили в розчин аргентум нітрату. Після закінчення реакції маса пластинки збільшилась на 0,8%. Визначити кількість та масу срібла, що виділилось з розчину. ($\nu(\text{Ag}) = 0,02$ моль; $m(\text{Ag}) = 2,16$ г).
7. Визначити масову частку феруму у суміші феруму з магнієм, якщо при обробці 0,4 г цієї суміші надлишком розчину хлоридної кислоти виділяється 0,224 л водню. (70%).
8. Визначити масову частку ферум(II) сульфату у розчині, який отримали при розчиненні 55,6 г в 344,4 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ г води. (7,6%).
9. З хлороводню, що отримали при обробці 300 г технічної кухонної солі концентрованою сульфатною кислотою при нагріванні, був одержаний хлор, який повністю прореагував з 44,8 г залізного порошку. Визначити відсотковий вміст (%) домішок у кухонній солі. (6,4%).
10. Для відновлення заліза з ферум(III) оксиду було витрачено 6,72 л чадного газу. Газ, що утворився в результаті реакції, пропустили через 100 мл 25%-го розчину натрій гідроксиду ($\rho = 1,28$ г/мл). Визначити концентрацію речовин у розчині. ($\omega(\text{NaOH}) = 5,67\%$; $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 22,525\%$)
11. Складіть рівняння окисно-відновних реакцій, визначте окисник та відновник:



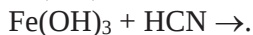
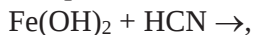


12. Допишіть рівняння реакції та підберіть коефіцієнти:



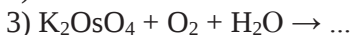
Чому дорівнює молярна маса еквіваленту феруму у цій реакції?

13. Складіть рівняння реакцій розчинення осадів:



14. Які об'єми розчину хлоридної кислоти з масовою часткою HCl 39% ($\rho = 1,19 \text{ г/мл}$) та розчину нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 75% ($\rho = 1,44 \text{ г/мл}$) теоретично необхідні для переведення платини масою 100 г в $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, якщо виходити з припущення, що продукт відновлення нітратної кислоти є рівномолекулярна суміш NO і NO_2 . Яка маса $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що утворився?

15. Закінчіть рівняння реакцій та розставте коефіцієнти:



16. Калій рутенат K_2RuO_4 утворюється при сплавленні металевого рутенію із сумішшю KNO_3 і KOH або при кип'ятінні його з $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у лужному середовищі? Напишіть рівняння реакцій.
17. Царська горілка розчиняє паладій, утворюючи $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, яка при упарюванні перетворюється на більш стійку кислоту $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Напишіть рівняння реакцій.

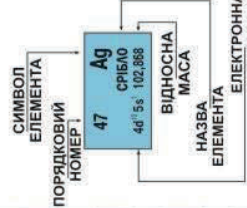
ДОДАТКИ

1. Періодична система елементів Д.І.Менделєєва (коротка)

Широко простягає хімія руки свої в справи людські...
Куди не поглянеш, куди не обернешся, скрізь перетворюються
перед очима нашими успіхи її старанності.



Д.І.МЕНДЕЛЄЄВ
(1834-1907)



- s - ЕЛЕМЕНТИ
- p - ЕЛЕМЕНТИ
- d - ЕЛЕМЕНТИ
- f - ЕЛЕМЕНТИ

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ																	
PERIOD	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	H водень 1,008																
2	Li літій 6,941	Be берилій 9,012															
3	Na натрій 22,990	Mg магній 24,305															
4	K калій 39,098	Ca кальцій 40,078	Sc скандій 44,956	Ti титан 47,88	V ванадій 50,942	Cr хром 52,00	Mn марганець 54,938	Fe залізо 55,845	Co кобальт 58,933	Ni нікель 58,69	Cu мідь 63,546	Zn цинк 65,38	Ga галій 69,723	Ge германій 72,64	As арсен 74,922	Se селен 78,96	Br бром 79,904
5	Rb рубідій 85,468	Sr стронцій 87,62	Y йодид 88,906	Zr зирконій 91,224	Nb ніобій 92,906	Mo молибден 95,94	Tc технецій 98,906	Ru рутений 101,07	Rh родій 102,905	Pd паладій 106,42	Ag срібло 107,868	Cd кадмій 112,411	In індій 114,818	Sn олово 118,710	Sb сур'я 121,757	Te телури 127,6	I йод 126,905
6	Cs цезій 132,905	Ba барій 137,327		Hf hafnium 178,49	Ta тантал 180,948	W вольфрам 183,84	Re реній 186,207	Os осмій 190,23	Ir ірідій 192,222	Pt платина 195,084	Au золото 196,967	Hg ртуть 200,59	Tl талій 204,38	Pb свинець 207,2	Bi бісмут 208,98	Po полоній 209	At астат 210
7	Fr францій 223	Ra радій 226		Rf hafnium 261	Db dubnium 262	Sg seaborgium 266	Bh bohrium 264	Hs hassium 277	Mt meitnerium 268								

ЛАНТАНОЇД

57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
ЛАНТАНЫ	138,905	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	140,908	

АКТИНОЇД

89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
227	227	232	232	232	232	232	238	237	237	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	244	

2. Періодична система елементів Д.І. Менделєєва (довгоперіодний)

Період	Групи елементів																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
1	1 H Гідроген 1.0079																2 He Гелій 4.0026	
	Протягом чисел																	
2	3 Li Літій 6.941	4 Be Берилій 9.012																
	Назва елемента																	
3	11 Na Натрій 22.990	12 Mg Магній 24.305																
	Видозміни ітатина міди																	
4	19 K Калій 39.098	20 Ca Кальцій 40.078	21 Sc Скандій 44.956	22 Ti Титан 47.88	23 V Ванадій 50.942	24 Cr Хром 51.996	25 Mn Манган 54.938	26 Fe Залізо 55.847	27 Co Кобальт 58.933	28 Ni Нікель 58.69	29 Cu Мідь 63.546	30 Zn Цинк 65.39	31 Ga Галій 69.723	32 Ge Германій 72.59	33 As Арсен 74.922	34 Se Селен 78.96	35 Br Бром 79.904	36 Kr Криптон 83.80
	d-елементи																	
5	37 Rb Рубідій 85.468	38 Sr Стронцій 87.62	39 Y Йтрій 88.906	40 Zr Цирконій 91.224	41 Nb Ніобій 92.906	42 Mo Молибден 95.94	43 Tc Технецій (99)	44 Ru Рутеній 101.07	45 Rh Родій 102.91	46 Pd Паладій 106.42	47 Ag Срібло 107.87	48 Cd Кадмій 112.41	49 In Індій 114.82	50 Sn Свинцю 118.71	51 Sb Стантон 121.75	52 Te Телуру 127.60	53 I Йод 126.90	54 Xe Ксенон 131.29
	f-елементи																	
6	55 Cs Цезій 132.91	56 Ba Барій 137.33	57 La* Лантан 138.91	58 Ce Церій 140.12	59 Pr Прометій 140.91	60 Nd Неодим 144.24	61 Pm Прометій (147)	62 Sm Самарій 150.36	63 Eu Європій 151.96	64 Gd Гадоліній 157.25	65 Tb Тербій 158.93	66 Dy Диспрозій 162.50	67 Ho Голандій 164.93	68 Er Ербій 167.26	69 Tm Тулій 168.93	70 Yb Йттербій 173.04	71 Lu Лютецій 174.97	
	* Лантанойд																	
7	87 Fr Францій 223.02	88 Ra Радій 226.03	89 Ac* Актиній 227.03	90 Th Торій 232.04	91 Pa Протактиній (231)	92 U Уран 238.03	93 Np Непутрій (237)	94 Pu Плутоній (244)	95 Am Америцій (243)	96 Cm Курій (247)	97 Bk Берклій (247)	98 Cf Каліфорній (251)	99 Es Ейнштейній (252)	100 Fm Фермій (257)	101 Md Менделєєв (258)	102 No Нобелій (259)	103 Lr Лоренцій (260)	
	* * Актинійд																	

3. Таблиця відносних молекулярних мас деяких неорганічних сполук

Катіони Аніони	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺
O ²⁻	—	—	62	94	153	56	40	202	152	72	160	71	81	80	232	223
OH ⁻	18	35	40	56	171	74	58	78	103	90	107	89	99	98	125	241
Cl ⁻	36,5	53,5	58,5	74,5	208	111	95	133,5	158,5	127	162,5	126	136	135	143,5	278
Br ⁻	81	98	103	119	297	200	184	267	292	216	296	215	225	224	188	367
I ⁻	128	145	150	166	391	294	278	408	433	310	437	309	319	318	123	461
NO ₃ ⁻	63	80	85	101	261	164	148	213	238	180	242	179	189	188	170	331
S ²⁻	34	68	78	110	169	72	56	150	200	88	208	87	97	96	248	239
SO ₃ ²⁻	82	116	126	158	217	120	104	294	344	136	352	135	145	144	296	287
SO ₄ ²⁻	98	132	142	174	233	136	120	342	392	152	400	151	161	160	312	303
CO ₃ ²⁻	62	96	106	138	197	100	84	234	284	116	292	115	125	124	276	267
SiO ₃ ²⁻	78	112	122	154	213	116	100	282	332	132	340	131	141	140	292	283
PO ₄ ³⁻	98	149	164	212	601	310	262	122	147	358	151	355	385	382	419	811

4. Розчинність основ і солей у воді

Катіони	Аніони												
	OH^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	NO_3^-	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	CH_3COO^-
NH_4^+	—	р	р	р	р	—	р	р	р	р	р	—	р
Na^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg^{2+}	м	в	р	р	р	р	в	р	р	в	в	в	р
Ca^{2+}	м	в	р	р	р	м	в	м	р	в	в	в	р
Ba^{2+}	р	м	р	р	р	р	в	в	р	в	в	в	р
Al^{3+}	в	м	р	р	р	—	—	р	р	в	—	в	м
Cr^{3+}	в	в	р	р	р	—	—	р	р	в	—	в	р
Zn^{2+}	в	м	р	р	р	в	в	р	р	в	в	в	р
Mn^{2+}	в	м	р	р	р	в	в	р	р	в	в	в	р
Co^{2+}	в	р	р	р	р	в	в	р	р	в	в	в	р
Ni^{2+}	в	р	р	р	р	в	в	р	р	в	в	в	р
Fe^{2+}	в	в	р	р	р	в	в	р	р	в	в	в	р
Fe^{3+}	в	в	р	р	р	—	—	р	р	в	в	в	р
Cd^{2+}	в	р	р	р	р	в	в	р	р	в	в	в	р
Hg^{2+}	—	—	р	м	в	в	в	р	р	в	в	—	р
Cu^{2+}	в	в	р	р	р	в	в	р	р	в	в	в	р
Ag^+	—	р	в	в	в	в	в	м	р	в	в	в	р
Sn^{2+}	в	р	р	р	р	в	—	р	—	в	—	—	р
Pb^{2+}	в	в	м	м	в	в	в	в	р	в	в	в	р

р – розчинна речовина (розчинність понад 1 г речовини у воді масою 100 г); м – малорозчинна речовина (у воді масою 100 г розчиняється речовина масою від 0,1 до 1 г); в – важкорозчинна речовина (у воді масою 100 г розчиняється менше 0,1 г речовини); риска – речовина не існує або розкладається водою.

5. Константи дисоціації деяких кислот та основ при 25 °C

Сполука	$K_{\text{дис}}$	Сполука	$K_{\text{дис}}$
HF	$K = 6,8 \cdot 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 3,5 \cdot 10^{-5}$
HClO	$K = 5,0 \cdot 10^{-8}$	H_2SnO_2	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-15}$
HClO ₂	$K = 1,1 \cdot 10^{-2}$	H_2SnO_3	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-10}$
HBrO	$K = 2,5 \cdot 10^{-9}$	H_2PbO_2	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-11}$
HJO	$K = 2,3 \cdot 10^{-11}$	HAlO_2	$K = 6,0 \cdot 10^{-15}$
H_2SiO_3	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	H_2S	$K_1 = 5,7 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
H_2CO_3	$K_1 = 4,3 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 5,6 \cdot 10^{-11}$	H_2CrO_4	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-1}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-7}$
H_2SO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	H_2MnO_4	$K_1 \approx 1 \cdot 10^{-1}$ $K_2 = 7,1 \cdot 10^{-11}$
HJO_3	$K = 1,6 \cdot 10^{-1}$	HMnO_4	$K = 2,0 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4	$K_1 = 1,0 \cdot 10^3$ $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	H_2MoO_4	$K_1 = 2,9 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-8}$	Ca(OH)_2	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 4,0 \cdot 10^{-3}$
H_2PbO_2	$K_1 = 2,0 \cdot 10^{-16}$	AgOH	$K = 1,1 \cdot 10^{-4}$
HNO_2	$K = 5,1 \cdot 10^{-4}$	Al(OH)_3	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
H_3PO_4	$K_1 = 7,52 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$K_1 = 3,0 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-3}$ $K_3 = 2,0 \cdot 10^{-7}$ $K_4 = 4,3 \cdot 10^{-10}$	Co(OH)_2	$K_2 = 4,0 \cdot 10^{-5}$
H_3AsO_4	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_3 = 3,9 \cdot 10^{-12}$	Cr(OH)_3	$K_3 = 1,02 \cdot 10^{-10}$
HCOOH	$K = 1,6 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH)_2	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
CH_3COOH	$K = 1,75 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH)_2	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
HCN	$K = 7,2 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH)_2	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-4}$
Hg(OH)_2	$K_1 = 7,0 \cdot 10^{-12}$ $K_2 = 2,0 \cdot 10^{-23}$	Mg(OH)_2	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$
Pb(OH)_2	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$	Ni(OH)_2	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
		Cd(OH)_2	$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-3}$
		Sr(OH)_2	$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-1}$
		NH_4OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
		Fe(OH)_3	$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,4 \cdot 10^{-12}$
		Zn(OH)_2	$K_1 = 4,0 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$

6. Добуток розчинності малорозчинних речовин

Сполука	ДР	Сполука	ДР	Сполука	ДР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CsMnO ₄	$9,1 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CsSiF ₆	$1,26 \cdot 10^{-5}$	Ni ₂ P ₂ O ₇	$1,7 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuBr	$5,25 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-19}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CO ₃	$8,2 \cdot 10^{-12}$	Cu ₃ (PO ₄) ₂	$1,7 \cdot 10^{-25}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Cu ₂ P ₂ O ₇	$8,3 \cdot 10^{-16}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
AlPO ₄	$5,8 \cdot 10^{-19}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Pb(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-16}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	FeC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	Pb(OH) ₄	$6,5 \cdot 10^{-71}$
Ba(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-3}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-23}$
Bi(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-32}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$
Bi ₃ S ₂	$1,0 \cdot 10^{-97}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Hg ₂ CO ₃	$8,9 \cdot 10^{-17}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Li ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Sr(OH) ₂	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Ca(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-6}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,1 \cdot 10^{-31}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	SrMoO ₄	$2,0 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₃	$1,3 \cdot 10^{-8}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	Mg(OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
CdCO ₃	$5,2 \cdot 10^{-12}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-14}$	Tl ₂ SO ₄	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Cd(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-19}$	MgSO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	UO ₂ NH ₄ PO ₄	$4,4 \cdot 10^{-27}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	U(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-19}$
CoCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-13}$	MnC ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-6}$	U(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-45}$
Co(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	MnNH ₄ PO ₄	$1,0 \cdot 10^{-12}$	ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$
Co(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-45}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$	SrC ₂ O ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Mo(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-50}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
CrPO ₄	$2,4 \cdot 10^{-23}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
CsClO ₄	$4,0 \cdot 10^{-3}$	NiC ₂ O ₄	$4,0 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

7. Ряд стандартних електродних потенціалів

Електрод		$E^{\circ}, \text{В}$	Електрод		$E^{\circ}, \text{В}$
окиснена форма	відновлена форма		окиснена форма	відновлена форма	
Li^{+}	Li	-3,05	Cd^{2+}	Cd	-0,40
K^{+}	K	-2,93	Co^{2+}	Co	-0,28
Ba^{2+}	Ba	-2,91	Ni^{2+}	Ni	-0,25
Ca^{2+}	Ca	-2,87	Sn^{2+}	Sn	-0,14
Na^{+}	Na	-2,71	Pb^{2+}	Pb	-0,13
Mg^{2+}	Mg	-2,36	2H^{+}	H_2	0
Al^{3+}	Al	-1,66	Cu^{2+}	Cu	0,34
Mn^{2+}	Mn	-1,18	Hg_2^{2+}	2Hg	0,79
Zn^{2+}	Zn	-0,76	Ag^{+}	Ag	0,80
Cr^{3+}	Cr	-0,74	Pt^{2+}	Pt	1,20
Fe^{2+}	Fe	-0,44	Au^{3+}	Au	1,50

8. Відносні електронегативності елементів

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H 2,10										He —
2	Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10				Ne —
3	Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,10	S 2,60	Cl 2,83				Ar —
4	K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	
	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74				Kr —
5	Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Nc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	
	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21				Xe —
6	Cs 0,86	Ba 0,97	La* 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	
	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90				Rn —
7	Fr 0,86	Ra 0,97	Ac** 1,00	Db —	Il —	Rfi —	Bh —	Hn —	Mt —	Uun —	

* Лантаніди: 1,08–1,14.

** Актиніди: 1,00–1,20.

9. Відносна густина металів

Легкі метали ($\rho \leq 5$)		Важкі метали ($\rho > 5$)			
Метал	Густина	Метал	Густина	Метал	Густина
Li	0,53	Ge	5,32	Cu	8,96
K	0,86	V	5,80	Bi	9,80
Na	0,97	Zr	6,40	Mo	10,20
Ca	1,55	La	6,70	Ag	10,50
Mg	1,74	Zn	7,14	Pb	11,34
Be	1,85	Cr	7,19	Pd	12,02
Sr	2,60	Sn	7,30	Ru	12,2
Al	2,70	Mn	7,43	Hg	13,55
Sc	3,0	Fe	7,86	W	19,30
Ba	3,51	Cd	8,65	Au	19,32
Y	4,47	Co	8,90	Pt	21,45
Ti	4,50	Ni	8,90	Os	22,40

10. Міжнародна система одиниць СІ

О с н о в н і о д и н и ц і

Довжина	метр	м
Маса	кілограм	кг
Час	секунда	с
Сила електричного струму	ампер	А
Термодинамічна температура	кельвін	К
Сила світла	кандела	кд
Кількість речовини	моль	моль

Д о д а т к о в і о д и н и ц і

Плоский кут	радіан	рад
Тілесний кут	стерадіан	ср

Деякі важливі похідні одиниці

Механічні

Площа	квадратний метр	м^2
Об'єм	кубічний метр	м^3
Швидкість	метр за секунду	м/с
Густина	кілограм на куб. метр	кг/м^3
Питомий об'єм	куб. метр на кілограм	$\text{м}^3/\text{кг}$
Сила	ньютон	$\text{Н (кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2})$

Теплові

Кількість теплоти	джоуль	$\text{Дж (Н} \cdot \text{м)}$
Молярна теплоємність		$\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$
Газова стала (універсальна)		$\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$

Одиниці фізико-хімічних величин

Молярна маса	кг/моль
Молярний об'єм	$\text{м}^3/\text{моль}$
Тепловий ефект хім. реакції	Дж
Масова концентрація	кг/м^3
Молярна концентрація	моль/м^3
Молярна концентрація еквівалента	моль/м^3
Швидкість хімічної реакції	$\text{моль/(м}^3 \cdot \text{с)}$
Електродний потенціал	В

11. Позасистемні одиниці вимірювання

Маса, тонна	$\text{т} = 10^3 \text{ кг} = 10^6 \text{ г}$	
Час, хвилина	$\text{хв} = 60 \text{ с}$	
	$\text{година} = 3600 \text{ с}$	
	$\text{доба} = 86400 \text{ с}$	
Об'єм	$\text{л} = 10^{-3} \text{ м}^3$	
Температура	$^{\circ}\text{C} = 1 \text{ К}$	
Енергія	електрон-вольт	$1 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$

12. Деякі фундаментальні фізико-хімічні сталі

Універсальна газова стала	R	8,31441 Дж/(моль·К)
Число Авогадро	N _A	6,022045·10 ²³ моль ⁻¹
Стала Фарадея	F	9,648456·10 ⁴ Кл/моль
Атомна одиниця маси	а.о.м.	1,6605655·10 ⁻²⁷ кг
Відношення маси протона до маси електрона	m _p /m _e	1836,15152
Елементарний заряд	e	1,6021892·10 ⁻¹⁹ Кл
Молярний об'єм ідеального газу (н.у.)	V _m	22,41383·10 ⁻³ м ³ /моль

13. Десяткові приставки до назв одиниць

Множник, на який множиться одиниця	Прис-тавка	Позна-чення приста-вки	Множник, на який множиться одиниця	Прис-тавка	Позна-чення приста-вки
10 ¹²	тера	т	10 ⁻¹	деци	д
10 ⁹	гига	Г	10 ⁻²	санти	с
10 ⁶	мега	М	10 ⁻³	мілі	м
10 ³	кіло	к	10 ⁻⁶	мікро	мк
10 ²	гекто	г	10 ⁻⁹	нано	н
10	дека	да	10 ⁻¹²	піко	п

14. Грецький алфавіт

Написання букв	Назва букв	Написання букв	Назва букв	Написання букв	Назва букв
Α α	альфа	Ι ι	йота	Ρ ρ	ро
Β β	бета	Κ κ	капа	Σ σ,ς	сигма
Γ γ	гамма	Λ λ	ламбда	Τ τ	тау
Δ δ	дельта	Μ μ	мі (мю)	Υ υ	іпсилон
Ε ε	епсилон	Ν ν	ні (ню)	Φ φ	фі
Ζ ζ	зета	Ξ ξ	ксі	Χ χ	хі
Η η	ета	Ο ο	омікрон	Ψ ψ	псі
Θ θ	тета	Π π	пі	Ω ω	омега

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключова Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. – Харків: НФаУ: Золоті сторінки, 2017. – 512 с.
2. Гомонай В.І. Загальна та неорганічна хімія: підручник / Гомонай В.І, Мільовч С.С. – Вінниця: Нова Книга, 2016. – 448 с.
3. Дмитрів Г.С., Павлюк В.В. Загальна та неорганічна хімія. Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 300 с.
4. Кокшарова Т.В. Хімія перехідних елементів. Курс лекцій для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної та заочної форм навчання. – Одеса, «Астропринт», 2021. – 92 с.
5. Левітін Є. Я., Ведерникова І. О., Коваль А. О., Криський О. С. Біоактивність неорганічних сполук: навч. посібн. для аудит. та самост. роботи студентів / за ред. проф. Є. Я. Левітіна. – Харків: НФаУ, 2017. – 83 с.
6. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. – Київ, Ірпінь: ВТФ Перун, 1998. – 480 с.
7. Неділько С. А., Попель П. П. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи. – Київ: Либідь, 2001. – 388 с.
8. Карнаухов О. І., Мельничук Д. О., Чеботько К. О., Копілевич В. А. Загальна та біонеорганічна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 541 с.
9. Елементи ІІІВ, ІVВ, VВ груп. Задачі та питання : методичні вказівки для студентів факультету хімії та фармації за спеціальністю 102 «Хімія» / уклад.: Т. В. Кокшарова. – Одеса : Астропринт, 2019. – 28 с.
10. Загальна та неорганічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закладів: В 2-х ч. – Ч. 1 / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. – Київ: Пед.преса, 2002. – 520 с.
11. Загальна та неорганічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закладів: В 2-х ч. – Ч. II / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784 с.
12. Голубев А.В., Борисенко Ю.В., Тарасенко Г.В. Загальна та неорганічна хімія: Практикум. – Київ: КНУТД, 2009. – 230 с.
13. Голубев А.В., Лисін В.І., Коваленко І.В., Тарасенко Г.В. Хімія. Навч. посібн. – Київ: Кондор, 2013. – 578 с.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	2
1.1. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ БІОСФЕРИ	4
1.2. ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ У ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ОРГАНІЗМУ	6
1.3. РОЗПОДІЛ НАЙВАЖЛИВІШИХ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ОРГАНІЗМІ ЛЮДИНИ ТА ЇХ БІОЛОГІЧНА ФУНКЦІЯ	8
2.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ s-БЛОКУ	11
2.2. ГІДРОГЕН	11
2.2.1. Гідроген, водень, сполуки гідрогену	11
2.2.2. Біологічна роль Гідрогену та його сполук	16
2.3. ЕЛЕМЕНТИ ІА-ГРУПИ	20
2.3.1. Лужні метали та їх сполуки	20
2.3.2. Біологічна роль елементів ІА-групи та їх застосування у фармації та медицині	22
2.4. ЕЛЕМЕНТИ ІІА-ГРУПИ	26
2.4.1. Берилій	28
2.4.2. Магній	29
2.4.3. Кальцій та лужноземельні метали	30
2.4.4. Жорсткість води	32
2.4.5. Біологічна роль елементів ІІА-групи та їх застосування у фармації та медицині	32
Приклади розв'язування задач	35
Завдання для самостійної роботи	42
3.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ p-БЛОКУ	46
3.2. ЕЛЕМЕНТИ ІІІА-ГРУПИ	47
3.2.1. Бор	48
3.2.2. Алюміній	50
3.2.3. Біологічна роль елементів ІІІА-групи та їх застосування у фармації та медицині	53
Приклади розв'язування задач	56
Завдання для самостійної роботи	59
3.3. ЕЛЕМЕНТИ ІVА-ГРУПИ	61
3.3.1. Карбон	61

3.3.2. Силіцій.....	68
3.3.3. Підгрупа Германію	73
3.3.4. Біологічна роль елементів IVA-групи та їх застосування у фармації та медицині	79
Приклади розв'язування задач.....	82
Завдання для самостійної роботи	89
3.4. ЕЛЕМЕНТИ VA-ГРУПИ.....	92
3.4.1. Нітроген.....	93
3.4.2. Фосфор	107
3.4.3. Арсен, Стибій, Бісмут.....	116
3.4.4. Біологічна роль елементів VA-групи та їх застосування у фармації та медицині	121
Приклади розв'язування задач.....	127
Завдання для самостійної роботи	134
3.5. ЕЛЕМЕНТИ VIA-ГРУПИ	136
3.5.1. Оксиген.....	138
3.5.2. Сульфур.....	140
3.5.3. Біологічна роль елементів VIA-групи та їх застосування у фармації та медицині	152
Приклади розв'язування задач.....	155
Завдання для самостійної роботи	161
3.6. ЕЛЕМЕНТИ VIIA-ГРУПИ	163
3.6.1. Загальна характеристика та хімічні властивості сполук елементів VIIA-групи	163
3.6.2. Біологічна роль елементів VIIA-групи та їх застосування у фармації та медицині	178
Приклади розв'язування задач.....	181
Завдання для самостійної роботи	185
3.7. ЕЛЕМЕНТИ VIIIA-ГРУПИ.....	186
3.7.1. Загальна характеристика та властивості.....	186
3.7.2. Біологічна роль елементів VIIIA-групи та їх застосування у фармації та медицині	188
Приклади розв'язування задач.....	190
Завдання для самостійної роботи	191
4. НАЙВАЖЛИВІШІ d-, f-ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ	193
4.1. ЕЛЕМЕНТИ IB-ГРУПИ.....	193
4.1.1. Властивості сполук елементів IB-групи	193

4.1.2. Біологічна роль елементів ІБ-групи та їх застосування у фармації та медицині	203
Приклади розв'язування задач.....	207
Завдання для самостійної роботи	209
4.2. ЕЛЕМЕНТИ ІІБ-ГРУПИ	211
4.2.1. Властивості сполук елементів ІІБ-групи	212
4.2.2. Біологічна роль елементів ІІБ-групи та їх застосування у фармації та медицині	216
Приклади розв'язування задач.....	219
Завдання для самостійної роботи	222
4.3. ЕЛЕМЕНТИ ІІІБ ГРУПИ	224
4.3.1. Особливості ІІІБ групи	224
4.3.2. Елементи f-блоку.....	225
4.3.3. Біологічна роль елементів ІІІБ групи та їх застосування у фармації та медицині	227
Приклади розв'язування задач.....	228
Завдання для самостійної роботи	230
4.4. ЕЛЕМЕНТИ ІVБ ГРУПИ	233
4.4.1. Властивості сполук елементів ІVБ-групи	236
4.4.2. Біологічна роль елементів ІVБ-групи та їх застосування у фармації та медицині	240
Приклади розв'язування задач.....	242
Завдання для самостійної роботи	243
4.5. ЕЛЕМЕНТИ VБ ГРУПИ.....	246
4.5.1. Властивості сполук елементів VБ групи	248
4.5.2. Біологічна роль елементів VБ-групи та їх застосування у фармації та медицині	251
Приклади розв'язування задач.....	253
Завдання для самостійної роботи	255
4.6. ЕЛЕМЕНТИ VІБ-ГРУПИ.....	257
4.6.1. Властивості сполук елементів VІБ-групи	259
4.6.2. Біологічна роль елементів VІБ-групи та їх застосування у фармації та медицині	270
Приклади розв'язування задач.....	271
Завдання для самостійної роботи	274
4.7. ЕЛЕМЕНТИ VІІБ-ГРУПИ.....	276
4.7.1. Властивості сполук елементів VІІБ-групи	277

4.7.2. Біологічна роль елементів VIII-групи та їх застосування у фармації та медицині	288
Приклади розв'язування задач.....	290
Завдання для самостійної роботи	292
4.8. ЕЛЕМЕНТИ VIII-ГРУПИ	294
4.8.1. Властивості сполук елементів родини Феруму	295
4.8.2. Платинові метали	304
4.8.3. Біологічна роль елементів VIII-групи та їх застосування у фармації та медицині	305
Приклади розв'язування задач.....	309
Завдання для самостійної роботи	313
ДОДАТКИ.....	315
1. Періодична система елементів Д.І.Менделєєва (коротка).....	315
2. Періодична система елементів Д.І. Менделєєва (довгоперіодний варіант).....	316
3. Таблиця відносних молекулярних мас деяких неорганічних сполук	317
4. Розчинність основ і солей у воді	318
5. Константи дисоціації деяких кислот та основ при 25 °С.....	319
6. Добуток розчинності малорозчинних речовин.....	320
7. Ряд стандартних електродних потенціалів.....	321
8. Відносні електронегативності елементів.....	321
9. Відносна густина металів	322
10. Міжнародна система одиниць СІ	322
11. Позасистемні одиниці вимірювання	323
12. Деякі фундаментальні фізико-хімічні сталі	324
13. Десяткові приставки до назв одиниць	324
14. Грецький алфавіт.....	324
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	325

Навчальне видання

**МАРЦИНКО Олена Едуардівна
СЕЙФУЛЛІНА Інна Йосипівна
КЮСЕ Тетяна Олександрівна**

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ БІОАКТИЧНІСТЬ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Навчальний посібник
для здобувачів вищої освіти,
що навчаються за спеціальностями
226 «Фармація, промислова фармація» та 102 «Хімія»

ISBN 978-966-289-742-5



9

Підписано до друку 23.06.2023 р. Формат 60х84/16.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 19,18. Наклад 300. Замовлення № 0723-063.
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво та друк: ОЛДІ+
65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1
Свідоцтво ДК № 7642 від 29.07.2022 р.

Тел.: +38 (098) 559-45-45,
+38 (095) 559-45-45, +38 (093) 559-45-45
Для листування: 65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1
E-mail: office@oldiplus.ua

