

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

**Т. В. Кокшарова**

# **ХІМІЯ ПЕРЕХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Курс лекцій  
для студентів спеціальності 102 «Хімія»  
денної та заочної форм навчання

Одеса  
«Астропринт»  
2021

УДК 546(075.8)  
К599

Рецензенти:

**В. О. Гельмбольдт** — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фармацевтичної хімії Одеського національного медичного університету;  
**Р. Є. Хома** — доктор хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова

Рекомендовано до друку науково-методичною радою Одеського національного університету імені І. І. Мечникова (*протокол № 6 від 09.12.2021 р.*)

**Кокшарова Т. В.**

К599 Хімія перехідних елементів : курс лекцій для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної та заочної форм навчання / Т. В. Кокшарова. — Одеса : Астропринт, 2021. — 92 с.

ISBN 978–966–927–800–5

Лекції з хімії перехідних елементів для студентів спеціальності 102 «Хімія» денної та заочної форм навчання містять матеріал, що дозволить підготувати майбутніх фахівців з хімії першого освітнього рівня закладів вищої освіти, про елементи ІІВ–VB груп Періодичної системи та загальну характеристику d-елементів.

Матеріали, що подані у лекціях, можуть стати у нагоді для викладачів, аспірантів, студентів, учиталів, усіх, кого цікавлять елементи побічних підгруп Періодичної системи.

УДК 546(075.8)

ISBN 978–966–927–800–5

© Кокшарова Т. В., 2021  
© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021

### Зміст

|                      |   |    |
|----------------------|---|----|
| Лекція 1             | Підгрупа титану. Загальна характеристика. Прості речовини   | 5  |
| Лекція 2             | Сполуки елементів підгрупи титану зі ступенем окиснення +4.<br>Кисневі сполуки  | 12 |
| Лекція 3             | Безкисневі бінарні сполуки Ti, Zr, Hf(IV). Комплексні сполуки.<br>Пероксидні сполуки. Сполуки з нижчими ступенями окиснення | 18 |
| Лекція 4             | Підгрупа ванадію. Загальна характеристика. Прості речовини  | 26 |
| Лекція 5             | Сполуки елементів підгрупи ванадію зі ступенем окиснення +5.<br>Галогеніди підгрупи ванадію                                 | 31 |
| Лекція 6             | Комплексні сполуки V, Nb, Ta. Пероксидні сполуки. Сполуки<br>ванадію з нижчими ступенями окиснення. Сульфіді та тіосолі     | 39 |
| Лекція 7             | Загальна характеристика елементів ІІВ групи   | 46 |
| Лекція 8             | Хімічні властивості РЗЕ. Сполуки РЗЕ  | 53 |
| Лекція 9             | Комплексні сполуки, розділення та застосування РЗЕ  | 58 |
| Лекція 10            | Активні та актиноїди  | 63 |
| Лекція 11            | Загальна характеристика d-елементів. Будова та фізичні<br>властивості   | 71 |
| Лекція 12            | Хімічні властивості простих речовин та сполук d-елементів   | 81 |
| Список<br>літератури |   | 91 |

## ВСТУП

Метою викладання навчальної дисципліни “Хімія перехідних елементів” є надання студентам знань про властивості рідкісних елементів ІІВ-VB груп, які не увійшли до курсу загальної неорганічної хімії (хімії елементів), а також узагальненої характеристики елементів побічних підгруп.

Задачі дисципліни:

- надання студентам і засвоєння ними фундаментальних хімічних законів, теорій, а також узагальнень світоглядного характеру;
- розвиток творчої та пізнавальної активності на лекційних та практичних заняттях.

Лекційний курс та практичні заняття з курсу “Хімія перехідних елементів” для студентів I курсу хімічного факультету будуються на базі знань хімії, фізики і математики, об’єм яких визначається програмами загально-освітніх навчальних закладів.

*Місце дисципліни у навчальному процесі.* Курс хімії перехідних елементів (хімії елементів побічних підгруп) є доповненням та узагальненням тих знань, що одержані при вивченні загального курсу неорганічної хімії (хімії елементів). Необхідною умовою для вивчення хімії елементів є знання загальної хімії, а також курсів вищої математики та фізики.

У результаті вивчення даного курсу студент повинен

**знати:**

- фізичні та хімічні властивості елементів побічних підгруп;
- основні методи добування простих речовин та неорганічних сполук цих елементів;
- основні закономірності реакційної здатності неорганічних речовин, що містять елементи побічних підгруп;

**вміти:**

- розглядати властивості елементів побічних підгруп та їхніх сполук з теоретичної точки зору;
- здійснювати розрахунки, пов’язані з властивостями та перебігом реакцій неорганічних речовин, що містять елементи побічних підгруп.

### Лекція 1

#### Підгрупа титану. Загальна характеристика. Прості речовини

Підгрупа титану – це d-елементи IV групи: титан, цирконій, гафній і резерфордій (курчатовій) – повні електронні аналоги.

|  | 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, еВ                            |                                      |                                      |   |
| 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, еВ                     | 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                                    | $^{48}_{22}\text{Ti}$ (стабільний)   | $^{90}_{40}\text{Zr}$ (стабільний)   | $^{180}_{72}\text{Hf}$ (стабільний)             |
| Кларк, % (земна кора)                              | 0,65                                 | 0,025                                | $4 \cdot 10^{-4}$                               |
| Місце за поширеністю                               | 10                                   | 21                                   | 52  |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                         | 4,51                                 | 6,51                                 | 13,31   |
| $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$                    | 1668                                 | 1855                                 | 2222  |
| $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$                   | 3260                                 | 4330                                 | 5400  |
| Твердість за Бринеллем                             | 160                                  | 107-200                              | 78  |
| Електропровідність (Hg = 1)                        | 1                                    | 2                                    | 3   |
| Ступінь окиснення                                  | +2, +3, +4                           | +2, +3, +4                           | +4  |
| Стандартний електродний потенціал $\phi^\circ$ , В | -1,75 ( $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}$ ) | -1,43 ( $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}$ ) | -1,57 ( $\text{Hf}^{4+}/\text{Hf}$ )            |

## Поширеність у природі

Титан досить поширений, у земній корі його більше, ніж вуглецю. Серед металів він посідає сьоме місце за поширеністю, його вміст вищий, ніж вміст таких широко використовуваних у техніці металів, як мідь, цинк, свинець. У ґрунті міститься 0.5 %  $Ti$  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 навіть гафнію у земній корі перевершує вміст, наприклад, бром, йоду, сурми, вісмуту, олова, ртуті, але це розсіяні елементи. 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 лантаноїди.

Відомо близько 70 мінералів титану, найважливішими є такі:

$TiO_2$  - рутил, брукит, анатаз (три поліморфні модифікації),

$FeTiO_3$  - ільменіт,

$CaTiO_3$  - перовськіт,

$FeTiO_3 \cdot xFe_3O_4$  - титаномagnetит,

$CaTiSiO_5$  - сфен.

Трапляються також мінерали, що складаються з титанатів марганцю, натрію і т. п. Титан міститься також і в багатьох силкатах, в яких він, будучи ізоморфним з кремнієм, може замінювати його.

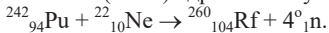
Найважливіші мінерали цирконію:

$ZrO_2$  - бадделіт, цирконієва земля,

$ZrSiO_4$  - циркон.

Гафній належить 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 альвіті  $MSiO_4 \cdot xH_2O$  ( $M = Hf, Th, Zr$ ) вміст гафнію іноді вищий, ніж цирконію.

Резерфордій (курчатовій) - елемент 104 - вперше отриманий в 1964 р. групою вчених під керівництвом Г. М. Флорова при опроміненні у потужному прискорювачі плутонію-242 ( $Z=94$ ) ядрами неону-22 ( $Z=10$ ):



**Фізичні властивості.** Титан, цирконій, гафній - сріблясто-білі метали, що мають вигляд сталі. Для всіх них характерний поліморфізм, за звичайних умов стійка  $\alpha$ -модифікація з гексагональною ґраткою (к.ч. 12) та низькою ентропією. З підвищенням температури ентропія росте та відбувається перебудова у пухкшу кубічну об'ємноцентровану ґратку з к.ч. 8 - утворюється  $\beta$ -модифікація.

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 спричинюють втрату пластичності, надають металам твердість та крихкість. Всі вони тугоплавкі. У протилежність закономірності, що спостерігається у головній

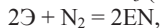
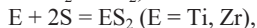
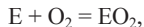
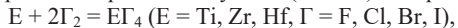
підгрупі (у ряді С - Si - Ge - Sn - Pb), у ряді Ti - Zr - Hf температура плавлення зростає. Високі температури плавлення свідчать про наявність ковалентного внеску у характер зв'язку в кристалах, а зростання температур плавлення від титану до гафнію може бути якісно пояснене зменшенням у цьому ряді поляризаційних взаємодій.

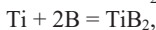
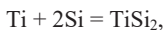
У подрібненому вигляді (особливо у порошок) при нагріванні ці метали добре поглинають водень, азот та інші гази. За хорошою тепло- та електропровідністю титан, цирконій та гафній нагадують інші перехідні метали: такі, як залізо, нікель та ін.

#### Хімічні властивості

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 лантанойдне 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 ряді 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 ступінь окиснення +4 також 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.

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:



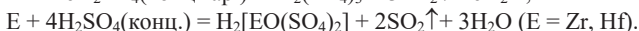
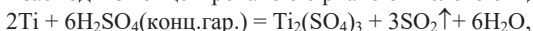


Титан, цирконій і гафній хімічно стійкі у багатьох агресивних середовищах. Корозійна стійкість титану перевищує стійкість нержавіючої сталі. Корозійна стійкість цирконію вище, ніж титану, а стійкість гафнію ще вища.

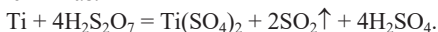
Хоча всі три елементи у ряді напруг розташовані лівіше водню, вони досить стійкі по відношенню до мінеральних кислот. Цирконій і гафній не реагують з жодною з розбавлених кислот. На відміну від цирконію і гафнію титан при нагріванні розчиняється в конц. соляній та розбавленій сірчаній кислотах.



Взаємодія з концентрованою сірчаною кислотою відбувається за схемами:



При взаємодії титану з олеумом утворюється сульфат титану(IV) і виділяється сірчастий газ:

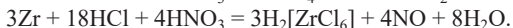
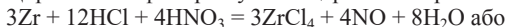


В конц. азотній кислоті всі три метали пасивуються. Вкрай повільно титан розчиняється у розбавленій азотній кислоті:

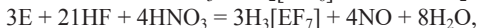
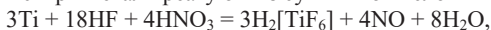


а також в царській горілці – перешкоджає перебігу реакції утворення на поверхні металу шару  $\beta$ -титанової кислоти.

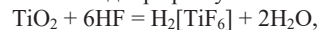
Цирконій і гафній реагують з царською горілкою:



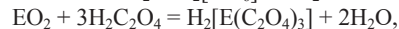
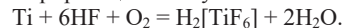
Всі три метали реагують із сумішшю кислот HF і HNO<sub>3</sub>:



Ti, Zr та Hf реагують з HF, а при нагріванні також з H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> і з концентрованими розчинами слабких органічних кислот (оцтової, щавлевої). Це пояснюється тим, що такі кислоти, як HF, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, будучи джерелами кислотних залишків для утворення міцних ацидокомплексів, розчиняють плівку оксиду; звільнені від пасивуючої плівки метали добре реагують з кислотами. Взаємодія перебігає за схемами:



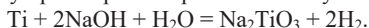
на повітрі реакція титану з плавиковою кислотою йде за сумарним рівнянням



При високих (понад 800 °С) температурах всі три метали реагують з парами води:



Цирконій, гафній і меншою мірою титан стійкі у розчинах лугів, що пояснюється слабо вираженими кислотними властивостями оксидів  $\text{EO}_2$ . Порошок титану при нагріванні розчиняється у конц. розчинах і розплавах лугів:



Цирконій з розплавленим  $\text{NaOH}$  взаємодіє лише з поверхні, утворюючи чорну плівку. Гафній стійкий у розчинах лугів.

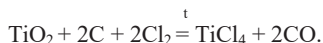
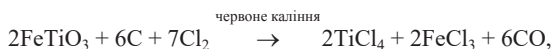
Гафній реагує з розплавом гідродифториду  $\text{KHF}_2$ :



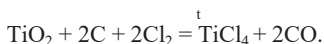
Титан і цирконій з багатьма металами дають інтерметалічні сполуки, наприклад:  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiNi}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Cr}_4$ ,  $\text{ZrCr}_3$ . Відомі численні сплави титану з  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ,  $d$ -металами.

#### Способи добування

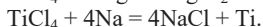
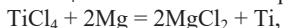
Титан у промисловості виробляють за допомогою процесу Кроля. Титановмісні мінерали хлорують у присутності вуглецю:



Можливо також добування  $\text{TiCl}_4$  без  $\text{FeCl}_3$  з  $\text{FeTiO}_3$ . Ільменіт  $\text{FeTiO}_3$  обробляють конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , виходять  $\text{FeSO}_4$  і  $\text{TiOSO}_4$ . Гідролізом  $\text{TiOSO}_4$  виділяють  $\text{TiO}_2$  і переводять його в  $\text{TiCl}_4$ :

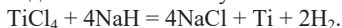


З  $\text{TiCl}_4$  металевий титан отримують відновленням магнієм або натрієм:

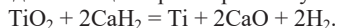


Реакція відновлення проводиться при нагріванні вихідних речовин до  $900^\circ\text{C}$  в атмосфері аргону або гелію або у вакуумі.

Відновником може бути також гідрид натрію при  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ :

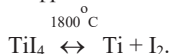


Титан у вигляді дрібного порошку добувають відновленням оксиду титану(IV) гідридом кальцію при нагріванні у вакуумі:



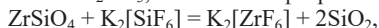
Можливо також добути титан електролізом розплаву галогеніду титану разом з галогенідами лужних або лужноземельних металів.

Титан високого ступеня чистоти можна добути за методом ван Аркеля - де Бура, що полягає в термічному розкладанні  $\text{TiI}_4$  при високій температурі у вакуумі на вольфрамівій нитці:

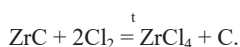
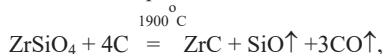


Аналогічно добувають високочисті цирконій і гафній.

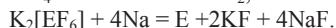
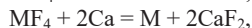
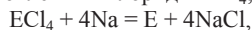
Для добування цирконію і гафнію концентрати їхніх силікатів розкладають спіканням з  $\text{CaO}$  або  $\text{CaCO}_3$  з подальшою обробкою конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , сплавленням з  $\text{NaOH}$  або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , спіканням з фторосилікатом калію:



а також шляхом карбідизації та подальшого хлорування:



Металеві Zr і Hf добувають натрійтермічним (або магнійтермічним) відновленням хлоридів ECl<sub>4</sub>, фторидів EF<sub>4</sub> 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 кисень, азот, водень та інші 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 виробляються 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 займач у детонаторах (вибухових сумішах), оскільки він легко загоряється і швидко згорає. Гафній використовується для виготовлення регулювальних 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.

## Лекція 2

### Сполуки елементів підгрупи титану зі ступенем окиснення +4

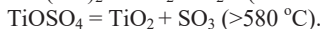
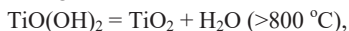
#### Кисневі сполуки

Сполуки E<sup>+4</sup> підгрупи IVB найбільш стійкі. Для титану та його аналогів відомі тетрагалогеніди EГ<sub>4</sub>, діоксиди EO<sub>2</sub>, дисульфіді ES<sub>2</sub>, дисульфати E(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і т. п. Відомі також численні похідні аніонних комплексів E(IV) – титанати, цирконати та гафнати. Найхарактерніше к. ч. Ti(IV) – 6, рідше 4. Цирконій і гафній, крім того, проявляють к. ч. 7 і 8.

Діоксиди титану(IV), цирконію(IV) та гафнію(IV)

| Оксид                      | TiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | HfO <sub>2</sub> |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| ΔH <sub>f</sub> , кДж/моль | -949,5           | -1080,3          | -1135,9          |
| Т.пл., °С                  | 1825             | 2680             | 2812             |
| Зв'язок                    | полярний         | іонний           | іонний           |
| ΔG <sub>f</sub> , кДж/моль | -889             | -1043            | -1061            |

Діоксиди EO<sub>2</sub> добувають прожарюванням кислот H<sub>2</sub>EO<sub>3</sub> і деяких солей, що містять EO<sup>2+</sup>:

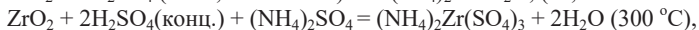
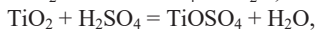
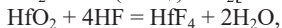
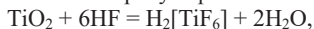


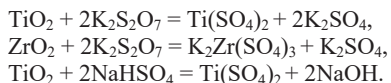
Діоксид титану можна добути також окисненням металевого титану в струмі кисню або дією водяної пари на порошокподібний титан при 800 °С.

Відомі різні кристалічні модифікації TiO<sub>2</sub> – рутил, анатаз, брукит. В рутилі к. ч. титану дорівнює 6, атом титану октаедрично оточений атомами кисню, в анатазі та брукіті також як структурна одиниця реалізується кисневий октаедр, але сильно викривлений: дві відстані Ti – O істотно коротші, ніж інші.

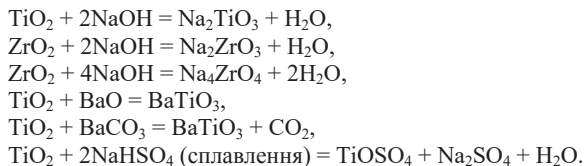
ZrO<sub>2</sub>, як і TiO<sub>2</sub>, відомий у кількох кристалічних модифікаціях. ZrO<sub>2</sub> – баделейт – кристалізується у моноклінній ґратці з нерегулярною структурою, к. ч. цирконію дорівнює 7. Крім того, відомі дві кубічні модифікації, де к. ч. цирконію дорівнює 8. Структура HfO<sub>2</sub> аналогічна структурі ZrO<sub>2</sub>.

Діоксиди EO<sub>2</sub> – білі тугоплавкі речовини, нерозчинні у воді, з водою не реагують, хімічно досить інертні, мають амфотерні властивості. У ряді TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> - HfO<sub>2</sub> спостерігається посилення основних властивостей, ослаблення їхньої окиснювальної активності (тобто збільшення стабільності вищого ступеня окиснення) і значне падіння хімічної активності. Діоксиди EO<sub>2</sub> практично нерозчинні у розбавлених розчинах кислот і лугів. Тільки при тривалому нагріванні вони повільно реагують з плавиковою і концентрованою сірчаною кислотами, а при сплавленні - з піросульфатами та гідросульфатами:





З лугами, основними оксидами і карбонатами лужних і лужноземельних металів, а також з гідросульфатами лужних металів взаємодіють лише при сплавленні:



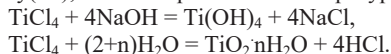
З діоксидів найбільш широке застосування знаходить  $\text{TiO}_2$ . Внаслідок хімічної інертності він використовується як наповнювач у виробництві пластмас, фарб, гуми.  $\text{TiO}_2$  служить основою дуже хорошої білої олійної фарби («титанові білила»), входить до складу пудри для обличчя, оскільки має здатність сильно розсіювати світло. Кристали рутилу, пофарбовані невеликими кількостями інших металевих оксидів, використовують як напівдорогоцінне каміння.

Діоксиди титану  $\text{TiO}_2$  і цирконію  $\text{ZrO}_2$  широко застосовуються при виготовленні тугоплавкого скла, емалей, глазурі, жаротривкого лабораторного посуду, вогнетривких тиглів і плит. Крупні прозорі кристали  $\text{ZrO}_2$  з домішкою  $\text{HfO}_2$  – фіаніти (на честь Фізичного інституту ім. П. Н. Лебедева АН СРСР – ФІАН) – застосовують в техніці та для виготовлення прикрас.  $\text{ZrO}_2$  кубічної модифікації використовують як захисні плівкові покриття деталей, що працюють в нестабільному високотемпературному режимі.

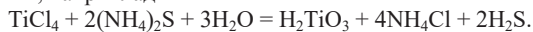
#### Гідроксиди титану(IV), цирконію(IV) та гафнію(IV)

Відомі дві кислоти  $\text{Ti}^{+4}$  - ортитанова ( $\alpha$ -титанова)  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  і метатитанова ( $\beta$ -титанова)  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ . Ці формули умовні, склад кислот відповідає  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

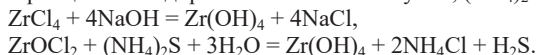
$\text{H}_4\text{TiO}_4$  утворюється при обробці лугами, карбонатами  $\text{M}^+_2\text{CO}_3$  сполук титану(IV), а також при низькотемпературному гідролізі  $\text{TiCl}_4$ :



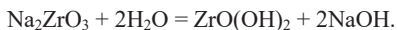
$\text{H}_2\text{TiO}_3$  утворюється при нагріванні  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ , шляхом високотемпературного гідролізу  $\text{TiCl}_4$ , а також при взаємодії  $\text{TiCl}_4$  з речовинами, що гідролізуються у розчині, наприклад:



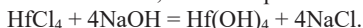
Для  $\text{Zr}^{+4}$  також відомі дві кислоти -  $\alpha$ -цирконієва кислота (гідроксид цирконію)  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n > 1$ ) і  $\beta$ -цирконієва кислота  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ .  $\alpha$ -Цирконієва кислота виходить при обробці на холоді розчинів солей  $\text{Zr}^{+4}$  лугом,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  і іншими речовинами:



$\text{ZrO}(\text{OH})_2$  утворюється при кип'ятінні  $\alpha$ -кислоти або при нагріванні розчину соли  $\text{Zr}^{+4}$  з лугами, а також шляхом гідролізу  $\text{M}^+_2\text{ZrO}_3$ :

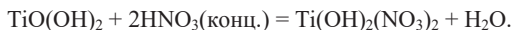
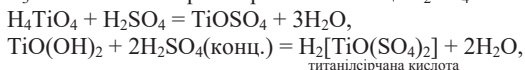


Гідроксид гафнію  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  утворюється при глибокому високотемпературному гідролізі солей  $\text{Hf}^{4+}$ , а також при їх взаємодії з лугами:

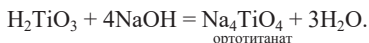
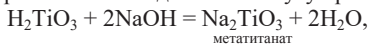


$\alpha$ - і  $\beta$ -форми відрізняються різним вмістом води. Метаформа виходить при нагріванні або при тривалому зберіганні ортоформи з відщепленням води.  $\alpha$ -форми мають відносно більшу кількість ОН-груп, ніж  $\beta$ -форми, в яких ОН-групи заміщені на О-містки, тому  $\alpha$ -форми більш реакційноздатні.

Всі гідроксиди E(IV) являють собою білі драглисті осаді, майже нерозчинні у воді, з водою не реагують. Усі вони амфотерні. У ряді  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  -  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  -  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  основні властивості дещо посилюються, а кислотні слабшають. Для титану основні та особливо кислотні властивості гідроксиду виражені дуже слабо. І  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ , і  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  - дуже слабкі кислоти.  $\text{H}_4\text{TiO}_4$  розчиняється у мінеральних кислотах, а  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  - лише в HF і при нагріванні в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і конц.  $\text{HNO}_3$ :



Оскільки кислотні властивості виражені дуже слабо, гідроксиди не взаємодіють з концентрованими розчинами лугів. При сплавленні з лугами  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  утворює залежно від кількості лугу орто-, мета- або політитанати:

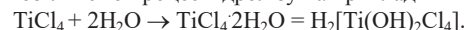


Простежується аналогія властивостей гідроксидів елементів IVA і IVB груп: 1) гідроксиди елементів IVB групи мають змінний склад  $\text{EO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , що залежить від умов добування, і схильні до утворення колоїдних розчинів, що нагадують гідратні форми  $\text{SiO}_2$ ; 2)  $\alpha$ - і  $\beta$ -форми гідроксидів титану і цирконію подібні гідроксидам олова.

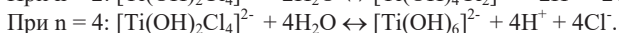
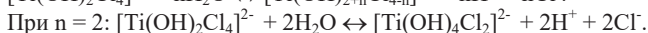
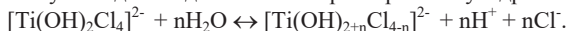
Стан Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) у водних розчинах

Внаслідок великого заряду іонів аквакомплекси E(IV) є сильними катіонними кислотами, тому гідратовані іони  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  і  $\text{Hf}^{4+}$  у розчині існувати не можуть, солі E(IV) сильно гідролізовані. У зв'язку з посиленням основних властивостей у ряді  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  -  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  -  $\text{Hf}(\text{OH})_4$  схильність сполук  $\text{E}^{4+}$  до гідролізу знижується.

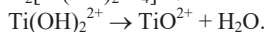
Розглянемо процес гідролізу на прикладі  $\text{TiCl}_4$ .



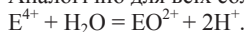
Координація іоном Ti(IV) двох додаткових лігандів ( $\text{H}_2\text{O}$ ) послаблює зв'язок Ti-Cl, тому у розбавлених водних розчинах можливе подальше заміщення атомів хлору на молекули води з подальшим їх перетворенням у гідроксильні іони:



Дигідроксокомплекс  $M(OH)_2^{2+}$  піддається дегідратації:

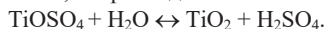


Аналогічно для всіх солей E(IV):



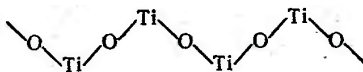
Іони  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$ ,  $HfO^{2+}$  називаються відповідно титаніл, цирконіл, гафніл. Багато солей титану і цирконію є похідними саме цих іонів, наприклад  $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $HfOF_2$ ,  $TiOCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $ZrOSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ .

При розведенні розчинів водою і нагріванні відбувається повний гідроліз оксоослей, наприклад:



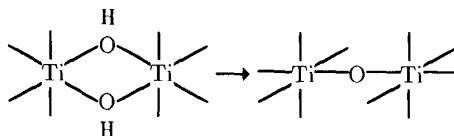
Оскільки схильність до гідролізу знижується в ряді  $Ti^{4+} - Zr^{4+} - Hf^{4+}$ , то сполуки  $Ti^{4+}$  у розбавлених розчинах практично повністю гідролізуються до  $TiO_2 \cdot xH_2O$ , а сполуки  $Zr^{4+}$  і  $Hf^{4+}$  піддаються лише частковому гідролізу з утворенням похідних  $ZrO^{2+}$ ,  $HfO^{2+}$ , а також  $Zr_2O_3^{2+}$  і  $Hf_2O_3^{2+}$ . Утворення різноманітних багатоядерних комплексів характерно для гідролізу  $E^{+4}$ .

Іон  $TiO^{2+}$  є полімером ланцюгової будови –  $(TiO)_n^{2n+}$ , те ж саме справедливо для іонів цирконілу і гафнілу:

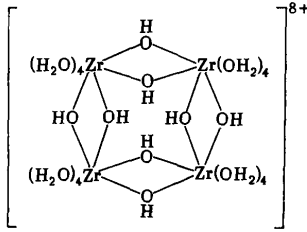


Міцність груп  $EO^{2+}$  обумовлена утворенням донорно-акцепторних зв'язків  $E=O$  за рахунок незаповненої d-орбіталі атома E і вільної електронної пари атома кисню.

Продуктами часткового гідролізу є полімерні гідроксо- і оксопохідні, наприклад:



Утворенню таких похідних сприяють підвищення температури, підвищення рН і тривале стояння розчину. При подальшій полімеризації поліядерні комплекси збільшуються до розмірів колоїдних частинок. Якщо гідроліз йде повністю, виділяються вільні гідроксиди  $EO_2 \cdot xH_2O$ . Прикладом багатоядерного комплексу є тетрамерний катіон  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ , що має будову



Тут атоми цирконію мають к. ч. 8 і зв'язані за допомогою гідроксильних містків. Кожен атом оточений ще чотирма молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Атоми кисню молекул води та  $\text{OH}$ -груп розташовані у вершинах квадратної антипрізми.

#### Титанати, цирконати, гафнати

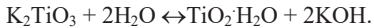
Діоксидам  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  відповідають солі з металами – титанати, цирконати, гафнати. Відомі два ряди солей: орто-форми і мета-форми. Орто-форми є похідними  $\text{H}_4\text{EO}_4$  (тобто  $\text{EO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), наприклад  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ . Мета-форми є похідними частково зневодненої мета-форми гідроксиду  $\text{H}_2\text{EO}_3$  (тобто  $\text{EO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), наприклад  $\text{BaTiO}_3$ . Існують також політитанати, наприклад  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ .

Титанати, цирконати і гафнати утворюються при сплавленні  $\text{EO}_2$  або  $\text{EO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  з основними оксидами, лугами, карбонатами, нітратами та іншими кисневмісними солями лужних і лужноземельних металів.

Більшість титанатів, цирконатів і гафнатів являють собою змішані оксиди. Структура титанатів відповідає структурному типу перовськіту  $\text{CaTiO}_3$  ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ), ільменіту  $\text{FeTiO}_3$  ( $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{NiTiO}_3$  тощо), шпінелі ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ ). Ці сполуки можуть бути представлені як нескінченне багатомірне утворення з щільноупакованих атомів кисню, в порожнинах якого розташовуються катіони обох металів  $\text{M(II)}$  і  $\text{M(IV)}$ , що утворюють змішаний оксид.

Лише у титанаті барію  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  є відокремлений оксоаніон складу  $\text{TiO}_4^{4-}$  - тетраедр, подібний наявним в аніонах солей  $\text{K}_2\text{SO}_4$  і  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . У стехіометричного аналога ортотитанату барію -  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  – тетраедрів  $\text{TiO}_4^{4-}$  вже немає, а є кисневі октаедри  $\text{TiO}_6$ , розташовані шарами і сполучені атомами кисню, а іони стронцію розміщуються між шарами октаедрів.

Титанати, цирконати і гафнати мають значну тугоплавкість, більшість з них нерозчинні у воді, а розчинні піддаються повному гідролізу:



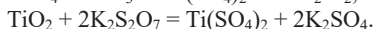
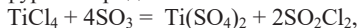
Титанати, цирконати і гафнати хімічно досить інертні. Так,  $\text{CaZrO}_3$  і  $\text{SrZrO}_3$  стійкі навіть по відношенню до розплавлених лужних металів, не виявляють ознак гідратації після 10-річного перебування на повітрі і не взаємодіють з оксидами берилію, магнію і алюмінію до  $1500^\circ\text{C}$ .

Багато змішаних оксидів на основі  $\text{EO}_2$  представляють практичний інтерес. Зокрема,  $\text{BaTiO}_3$  має властивості фероелектрика, має дуже високу діелектричну проникність і здатний до деформації під дією електричного поля. Він застосовується

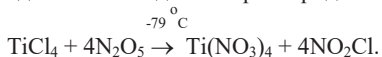
в електричних конденсаторах високої ємності і малих розмірів, в ультразвуковій апаратурі, в звукознімачах, в гідроакустичних пристроях.

Солі титану(IV), цирконію(IV) та гафнію(IV)

Солі кисневмісних кислот, в яких метали IVB групи відіграють роль катіонів, мало характерні для цих елементів. Солі титану добувають лише у неводних розчинах. Так,  $Ti(SO_4)_2$  може бути добутий взаємодією  $TiCl_4$  і  $SO_3$  у рідкому сульфурилхлориді або сплавленням  $TiO_2$  з піросульфатом:

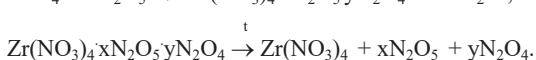
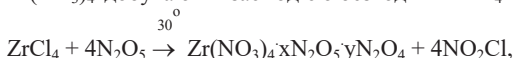


Синтез нітрату  $Ti(NO_3)_4$  здійснюють дією азотного ангідриду  $N_2O_5$  на охолоджений безводний тетрахлорид з подальшою сублимацією продукту у вакуумі:

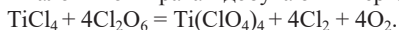


Ця речовина являє собою безбарвні легкоплавкі кристали (температура плавлення  $58^\circ C$ ), що гідролізуються у присутності слідів вологи.

$Zr(NO_3)_4$  добувають взаємодією безводних  $ZrCl_4$  і  $N_2O_5$ :



Аналогічно нітратам добувають і перхлорат титану:



Для цирконію та гафнію з досить підкислених водних розчинів вдається виділити звичайні солі  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ ,  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Для цирконію та гафнію в протилежність титану особливо характерні фосфати типу  $E_3(PO_4)_4$ . Крім того, існують пірофосфати і ортосилікати:  $ZrP_2O_7$ ,  $HfP_2O_7$ ,  $ZrSiO_4$ . Разом з тим гідрофосфат натрію осаджує зі сірчанокислого розчину сульфату титанілу білий осад гідрофосфату  $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  із шаруватою структурою. При кип'ятінні у водному розчині він перетворюється на оксосіль  $Ti_2O(PO_4)_2(H_2O)_2$ . Гідрофосфати цирконію і гафнію  $M(HPO_4)_2$  осаджуються ортофосфорною кислотою навіть із сильноокислих розчинів. Дія на розчини солей титану, цирконію та гафнію солей слабких кислот (сульфідів, сульфітів, карбонатів, силікатів) призводить до осадження гідроксидів, а в разі цирконію і гафнію - часто і основних солей.

Таким чином, стабільність солей  $E^{4+}$  підвищується із збільшенням основності кислоти. Якщо солі одно- і двохосновних кислот існують головним чином у вигляді похідних  $EO^{2+}$ , то похідні чотириосновних кислот ( $H_4P_2O_7$ ,  $H_4SiO_4$  і т. п. характерні для катіонів  $E^{4+}$ . Це пояснюється підвищенням стійкості координаційної сфери для полідентатних лігандів, оскільки в цьому випадку менше число лігандів займає більше координаційних місць навколо комплексоутворювача, що зменшує просторові утруднення.

### Лекція 3

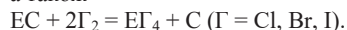
#### **Безкисневі бінарні сполуки Ti, Zr, Hf(IV). Комплексні сполуки. Пероксидні сполуки. Сполуки з нижчими ступенями окиснення Галогеніди елементів підгрупи титану(IV)**

|  | Ti      | Zr      | Hf  |
|--|---------|---------|-----|
| $\Delta H^\circ \text{MF}_4$ , кДж/моль  | -1548   | -1862   |     |
| $\Delta H^\circ \text{MCl}_4$ , кДж/моль | -761(г) | -975(к) |     |
| $\Delta H^\circ \text{MBr}_4$ , кДж/моль | -649    | -803    |     |
| $\Delta H^\circ \text{MI}_4$ , кДж/моль  | -424    | -544    |     |
| Т.пл. $\text{MCl}_4$ , °C                | -23     | 437     | 432 |

Найтипівішими галогенідами елементів підгрупи титану є сполуки  $\text{EG}_4$ . Вони відомі для всіх металів і для усіх галогенів. Метали IVB групи безпосередньо взаємодіють з галогенами з великим виділенням теплоти. Однак для добування тетрагалогенідів зручніше користуватися іншими реакціями, зокрема нагріванням  $\text{EO}_2$  з вугіллям в атмосфері галогену:

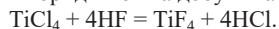


а також



Як хлоруючі агенти в лабораторії використовують також  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  тощо.

Фториди можна добути також за допомогою реакції заміщення неметалу:



Тетрафторид цирконію добувають також шляхом розкладання комплексної солі:



$\text{EG}_4$  – стійкі молекули з переважно ковалентним типом зв'язку. Вони існують у пароподібному стані і мають тетраедричну будову. Стійкість молекул обумовлена додатковим  $\pi$ -зв'язуванням за донорно-акцепторним механізмом: атоми Ti, Zr, Hf надають вакантні d-орбіталі, а атоми галогенів – неподілені електронні пари. При цьому  $\pi$ -електронна густина розподілена у межах всієї молекули.

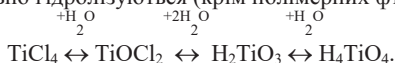


У твердому стані  $\text{EG}_4$  мають молекулярні кристалічні ґратки. Тетрафториди полімерні, вони складаються із ланцюгів октаєдрів  $\text{EF}_6$ , з'єднаних ребрами:



Майже всі галогеніди (крім  $\text{TiBr}_4$  і  $\text{EI}_4$ ) безбарвні. За звичайних умов являють собою тверді речовини, крім  $\text{TiCl}_4$ , який є рідиною. У ряді  $\text{TiF}_4 - \text{ZrF}_4 - \text{HfF}_4$  температури плавлення однотипних галогенідів зростають, тоді як у переважно іонних солей – галогенідів лужних металів – спостерігається протилежна тенденція у зміні температур плавлення. Всі тверді галогеніди при нагріванні сублімують, їх можна розплавити лише під тиском власної пари. За винятком  $\text{ZrF}_4$  і  $\text{HfF}_4$  галогеніди  $\text{EG}_4$  легко розчиняються у воді. Всі тетрагалогеніди гігроскопічні. Галогеніди титану за фізичними властивостями дуже нагадують відповідні галогеніди елементів IVA групи – кремнію, германію, олова.

Тетрагалогеніди молекулярної структури хімічно активні. Всі вони у розчинах сильно гідролізуються (крім полімерних фторидів):

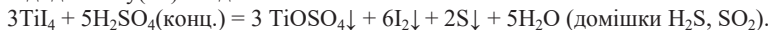


Наприклад, відкрита склянка з тетрахлоридом титану на повітрі «димить», оскільки сполука реагує з водяними парами з виділенням хлороводню, що дає у вологому повітрі стійкий аерозоль (рівняння наведено вище).

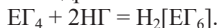
Таким чином, з безводними галогенідами необхідно працювати у сухій камері або у герметичній апаратурі під тиском інертного газу. Фториди цирконію і гафнію менш схильні до гідролізу.

Гідроліз тетрагалогенідів при кімнатній температурі, як правило, не перебігає до кінця, а закінчується на стадії утворення оксосолей  $\text{MOX}_2$ . Це пояснюється різким зниженням рН розчину внаслідок утворення галогеноводневої кислоти  $\text{HX}$ , яка стабілізує оксо- або гідроксокатіони.

Іодид титану(IV) є відновником:



Через наявність вакантних d-орбіталей і делокалізованих  $\pi$ -електронів у молекулах  $\text{EG}_4$  для них дуже характерно комплексоутворення з відповідними галогеноводневими кислотами, і особливо їхніми солями, з утворенням міцних октаедричних комплексів  $[\text{EG}_6]^{2-}$ :



Міцність зв'язків у  $[\text{EG}_6]^{2-}$  більша, ніж у тетраедричних молекулах  $\text{EG}_4$ , оскільки відбувається додаткова стабілізація координаційної сфери. Комплексні похідні типу  $\text{M}_2^{1+}[\text{EG}_6]$  добре кристалізуються і набагато менше піддаються гідролізу, ніж вихідні галогеніди  $\text{EG}_4$ .

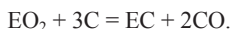
Галогеніди  $\text{EG}_4$  елементів підгрупи IVB – активні кислоти Льюїса, схильні до реакцій приєднання, утворюють адукти з іншими речовинами, наприклад  $\text{TiF}_4\text{POCl}_3$ ,  $\text{TiF}_4\cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Безводні галогеніди елементів підгрупи титану мають практичне значення. Найбільш широко використовується  $\text{TiCl}_4$ , в основному для добування металевого титану.

Іодиди E(IV), як вказувалося, використовуються для добування особливо чистих титану, цирконію, гафнію.

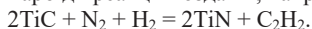
Тетрагалогеніди елементів IVB групи застосовуються як проміжні продукти в синтезі багатьох органічних і неорганічних сполук, а також як каталізатори процесів гідратування, окиснення, алкілування, полімеризації та ін.

Карбіди ЕС добувають високотемпературним синтезом і взаємодією  $EO_2$  з вуглецем:



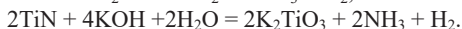
Зв'язок E – C має металевий характер, тому карбіди електропровідні. Вони являють собою кристали металевого вигляду, мають дуже високу твердість, близьку до твердості алмазу, дуже тугоплавкі (т. пл. TiC 3140, ZrC 3630, HfC 3890 °C). Сплави HfC (20 %) з TiC (80 %) і HfC (20 %) з TaC (80 %) найбільш тугоплавкі (їхні температури плавлення 4000 і 4215 °C відпов.).

При високій температурі карбіди реакційноздатні, наприклад:

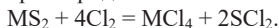


Карбід цирконію через його велику твердість застосовують як шліфувальний матеріал, а також замість алмазів при різанні скла.

Нітриди EN можна добути прямим синтезом, а також високотемпературною взаємодією карбідів ЕС з  $N_2$  і  $H_2$ , оксидів  $EO_2$  з C і  $N_2$ . У нітриді переважає металічний зв'язок. Вони являють собою кристалічні речовини, дуже тверді, тугоплавкі, добре проводять електричний струм. Хімічно інертні. При сильному нагріванні нітрид титану реагує з водяною парою і лугами:



Сульфід  $TiS_2$  і  $ZrS_2$  утворюються при взаємодії металів з сіркою, при сильному нагріванні  $EO_2$  з  $CS_2$  і парів  $ECl_4$  з  $H_2S$ .  $TiS_2$  – жовті кристали,  $ZrS_2$  – темно-коричневий порошок. У ряді Ti – Zr – Hf ступінь іонності зростає,  $TiS_2$  і  $ZrS_2$  напівпровідники, а  $HfS_2$  – діелектрик. Тугоплавкі, стійкі по відношенню до повітря і води, при нагріванні згоряють з утворенням  $MO_2$ , при хлоруванні перетворюються на тетрахлориди:



На них не діють розбавлені HCl і  $H_2SO_4$ . При обробці гарячими концентрованими розчинами кислот-окисників і лугів дисульфід розкладається, при сплавленні із сульфідами і дисульфідами активних металів можуть бути добуті подвійні сульфідні, наприклад  $VaTiS_3$ .

Гідриди Ti, Zr, Hf добувають нагріванням порошкоподібних металів в атмосфері водню. Вони мають склад  $MH_{2-x}$  ( $0 < x \leq 0,7$ ) і належать до структурного типу кріоліту. Являють собою крихкі металоподібні порошки сірого або чорного кольору. Розкладання гідридів використовують для створення тонких плівок металів.  $TiH_2$  застосовують як сповільнювач нейтронів, акумулятор водню для водневої енергетики.

#### Комплексні сполуки титану, цирконію та гафнію

| Ступінь окиснення | Електронна конфігурація | К.ч. | Геометрія сполуки          | Приклади сполук  |
|-------------------|-------------------------|------|----------------------------|--|
| 0                 |                         | 6    | Октаедр<br>$\pi$ -комплекс | $Ti(dipy)_3$<br>$(\pi-C_5H_5)_2Ti$ ,<br>$(\pi-C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ |

|    |       |   |   |   |
|----|-------|---|---|---|
| +2 | $d^2$ | 6 | Октаедр                                 | TiO, TiF <sub>2</sub> , TiCl <sub>2</sub> ,<br>ZrCl <sub>2</sub>  |
| +3 | $d^1$ | 6 | Октаедр                                 | [Ti(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> , [TiF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>  |
| +4 | $d^0$ | 4 | Тетраедр                                | TiCl <sub>4</sub> , ZrCl <sub>4</sub> , Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>  |
|    |       |   | $\pi$ -комплекс                         | ( $\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>   |
|    |       | 5 | Викривлена<br>тригональна<br>біпіраміда | K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |
|    |       |   | Квадратна піраміда                      | TiO(acac) <sub>2</sub>  |
|    |       | 6 | Октаедр                                 | TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , ZrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>  |
|    |       | 7 | Пентагональна<br>біпіраміда             | [Ti(O <sub>2</sub> )F <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup> , ZrF <sub>7</sub> <sup>3-</sup> ,<br>HfF <sub>7</sub> <sup>3-</sup>   |
|    |       | 8 | Квадратна<br>антипризма<br>Додекаедр    | ZrF <sub>8</sub> <sup>4-</sup> , Zr(acac) <sub>4</sub> ,<br>[Zr <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> ] <sup>8+</sup><br>[Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup> |

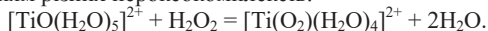
Усі елементи підгрупи титану, перебуваючи у ступені окиснення +4, проявляють комплексоутворюючі властивості: вони можуть виконувати роль центрального іона у комплексних сполуках. Тенденція до комплексоутворення зменшується із зменшенням ступеня окиснення елементів підгрупи IVB. Разом з тим комплексоутворення підвищує стабільність нижчих ступенів окиснення титану.

З аніонних комплексів E(IV) відносно простіші за складом і структурою галогенопохідні. Відомо багато галогеновмісних комплексних сполук: M<sup>+</sup><sub>2</sub>[TiG<sub>6</sub>] (G = F, Cl, Br), M<sup>2+</sup>[TiF<sub>6</sub>], M<sup>2+</sup>[ZrF<sub>6</sub>], M<sup>+</sup><sub>3</sub>[ZrF<sub>7</sub>], M<sup>+</sup><sub>4</sub>[ZrF<sub>8</sub>], M<sup>2+</sup><sub>2</sub>[HfF<sub>6</sub>], M<sup>+</sup><sub>4</sub>[HfF<sub>8</sub>]. Стійкість H<sub>2</sub>[EG<sub>6</sub>] знижується при переході від F до I.

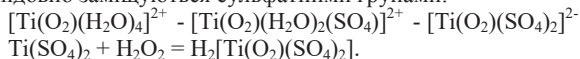
Цирконій дуже схильний до утворення ацидокомплексів (карбонатних, оксалатних, сульфатних).

#### Пероксидні сполуки

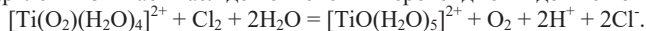
Для титану та його аналогів вельми характерні комплекси, в яких роль ліганда грає іон пероксиду O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Наприклад, після додавання H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до підкислених розчинів солей титанілу з'являється характерне жовто-помаранчеве забарвлення, інтенсивність якого залежить від рН середовища: сильноокислі розчини пофарбовані у помаранчевий колір, слабоокислі і нейтральні – в жовтий. На цьому заснований колориметричний метод визначення Ti(IV) і пероксиду водню. Поява забарвлення обумовлена утворенням різних пероксокомплексів:



При підвищенні концентрації кислоти молекули води у координаційній сфері титану послідовно заміщуються сульфатними групами:



Якщо через помаранчево-червоний розчин гідроксокомплексу пропускати хлор, забарвлення зникає внаслідок окиснення пероксид-іонів до кисню:



Введення другої, третьої та четвертої пероксидних груп до координаційної сфери титану стає можливим лише у лужному середовищі. При цьому жовто-

помаранчеве забарвлення розчинів пероксидних сполук титану зникає, а утворюється безбарвний розчин, що містить комплекси складу  $[\text{Ti}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Ti}(\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  і  $[\text{Ti}(\text{O}_2)_4]^{4-}$ .

Монопероксокислоти  $\text{H}_4\text{EO}_5$  добувають при взаємодії  $\text{H}_2\text{O}_2$  з розчинами солей, що містять  $\text{E}^{+4}$ :



$\text{H}_4\text{TiO}_5$  можна вважати пероксидом титану  $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Точна його будова невідома. Передбачувана структура  $\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OOH})$  аналогічна  $\alpha$ -титановій кислоті.

Цирконій і гафній, як і титан, утворюють пероксиди, але вони не забарвлені і не можуть використовуватися для аналітичного визначення металів.

#### Методи розділення цирконію і гафнію

Розчинність у воді, підкисленій  $\text{HF}$  для пригнічення гідролізу,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  0,07 моль/л, а  $\text{K}_2\text{HfF}_6$  – 0,10 моль/л, що робить можливим застосування для їх розділення методу дробної кристалізації. При цьому більш розчинний  $\text{HfF}_6^{2-}$  переважно переходить у розчин, а менш розчинний  $\text{ZrF}_6^{2-}$  зосереджується у кристалах.

Для відокремлення цирконію від гафнію застосовується також ефективніший метод екстракції органічними розчинниками. Хороші результати дає екстракція трибутилфосфатом (ТБФ).  $\text{Zr}$  має більшу, ніж гафній, комплексоутворюючу здатність і переходить у ТБФ-фазу переважно у формі  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ , а  $\text{Hf}$  залишається у воді. Можна отримати коефіцієнт розподілу, що дорівнює 20 і більше. Для отримання абсолютно чистого  $\text{Zr}$ , що не містить  $\text{Hf}$ , буває достатньо десяти стадій екстракції.

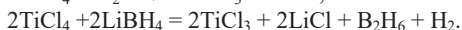
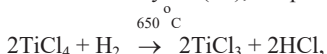
Високим коефіцієнтом відокремлення  $\text{Zr}$  –  $\text{Hf}$  характеризується метод іонообмінної хроматографії. Першою стадією розділення суміші  $\text{Zr}$  –  $\text{Hf}$  є їх сорбція на катіонообмінній смолі з розчинів  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{Cl}_4$  в 6 н.  $\text{HCl}$ :



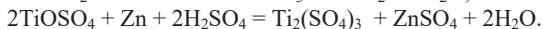
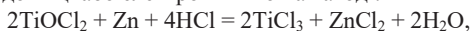
Після завершення сорбції на катіоніті іонообмінну смолу, що поглинула  $(\text{Zr}, \text{Hf})(\text{IV})$ , промивають розчином ліганду, що утворює з сорбованими іонами стійкі аніонні або нейтральні комплекси. Приклад такого ліганду – лимонна кислота  $\text{H}_3\text{Cit}$ . Оскільки  $\text{Zr}(\text{IV})$  є сильнішим комплексоутворювачем, ніж  $\text{Hf}(\text{IV})$ , комплекс  $\text{Zr}(\text{IV})$  швидше вимивається лимонною кислотою з іонообмінної колонки, очевидно, у формі  $[\text{ZrO}(\text{H}_2\text{Cit})]^\ominus$ .

При розділенні сумішей  $\text{Zr}$  –  $\text{Hf}$  застосовується також фракційна дистиляція. Цей метод також використовують комплексні сполуки, зазвичай  $[(\text{Zr}, \text{Hf})\text{Cl}_4 \cdot \text{POCl}_3]$ , які мають високий тиск пари при помірно високих температурах.

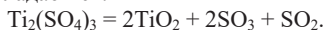
Добування і властивості солей титану(III). Сполуки  $\text{Ti}^{3+}$  добувають відновленням сполук  $\text{Ti}(\text{IV})$ , наприклад:



У розчині сполуки  $\text{Ti}^{+4}$  відновлюють активними металами у кислому середовищі або електрохімічно на катоді:



При електрохімічному відновленні  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  виділяється складний комплекс  $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ , при упарюванні якого у присутності конц. сірчаної кислоти можна добути і безводний  $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$  зеленого кольору, який при 500-600 °C розкладається:



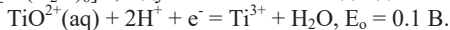
У вигляді суспензії у конц. сірчаної кислоти при температурі вище 220 °C розкладає йде за реакцією:



Гідратований трихлорид титану може бути добутий при дії цинку на солянокислий розчин хлориду титану(IV), який містить гексахлортитанову кислоту:



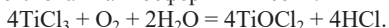
На відміну від похідних  $\text{Ti}(\text{IV})_3$  солі  $\text{Ti}(\text{III})$  у кислих середовищах містять негідролізовані акваіони  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  червоно-фіолетового кольору. Це один із проявів більш основних властивостей  $\text{Ti}(\text{III})$  порівняно з  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Розчини, що містять іон  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , є дуже м'якими і швидкодіючими відновниками:



Солі титану(III) переводять  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ , знебарвлюють малиновий розчин  $\text{KMnO}_4$ :



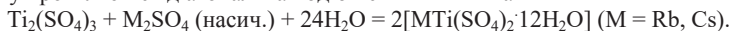
Іон  $\text{Ti}^{3+}$  - навіть сильніший відновник, ніж іон  $\text{Sn}^{2+}$ . Іон  $\text{Ti}^{3+}$  здатний відновлювати атмосферний кисень:



Тому відповідні розчини зберігають в запаяних ампулах в атмосфері водню або азоту. Сполуки  $\text{Ti}^{3+}$  також повільно відновлюють воду, при цьому утворюються  $\text{H}_2$  і сполуки  $\text{Ti}^{4+}$ . Тому фіолетові розчини швидко переходять в безбарвні, що містять  $\text{Ti}^{4+}$ .

$\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у кристалічному стані існує у вигляді двох стійких ізомерів: фіолетового  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  і зеленого  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (гідратна ізомерія).

$\text{Ti}^{3+}$  утворює багато подвійних і складних сульфо-солей, наприклад  $\text{NaTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Ti}_3(\text{SO}_4)_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RbTi}_3(\text{SO}_4)_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , галуни  $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , що за властивостями нагадують відповідні сполуки алюмінію. В цьому проявляється діагональна подібність між  $\text{Ti}^{3+}$  та  $\text{Al}^{3+}$ :



Більшість комплексів титану(III) октаедричні, їх добувають при взаємодії  $\text{TiCl}_3$  з надлишком ліганду, наприклад  $[\text{TiL}_6]\text{X}_3$ ,  $[\text{TiL}_4\text{X}_2]\text{X}$ ,  $[\text{TiL}_3\text{X}_3]$ ,  $\text{M}_3[\text{TiX}_6]$ , L – нейтральний монодентатний ліганд, X – однозарядний аніон; аналогічним шляхом добувають комплекси з полідентатними лігандами.

Для сполук  $\text{Ti}^{3+}$  можливі реакції диспропорціонування:

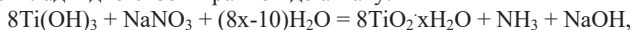


Гідроксид титану(III)  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  фіолетового кольору утворюється при обробці розчинів сполук  $\text{Ti}^{3+}$  лугом. При зберіганні швидко перебігають процеси старіння (оксоляції) та склад  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  змінюється - йде перетворення на  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

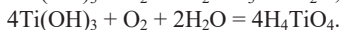
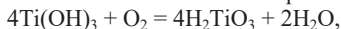
$\text{Ti}(\text{III})$  має основніші властивості, ніж  $\text{Ti}(\text{IV})$ . Якщо гідроксид і оксид  $\text{Ti}(\text{IV})$  амфотерні, то  $\text{Ti}(\text{OH})_3$  не проявляє амфотерних властивостей, а є основним. У

надлишку лугу він не розчиняється, але добре взаємодіє з кислотами, даючи відповідні солі, наприклад,  $Ti_2(SO_4)_3$ .

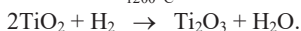
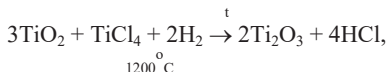
Подібно до інших сполук титану(III) гідроксид  $Ti(OH)_3$  є сильним відновником, наприклад відновлює нітрат-іон до аміаку:



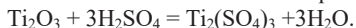
легко окиснюється на повітрі:



Оксид титану(III)  $Ti_2O_3$  добувають високотемпературним відновленням  $TiO_2$  за допомогою вуглецю або за реакціями:



$Ti_2O_3$  нагадує за властивостями  $Al_2O_3$  (діагональна подібність).  $Ti_2O_3$  має структуру типу  $\alpha-Al_2O_3$ , темно-фіолетового кольору, у воді практично не розчиняється. Виявляє основний характер, взаємодіє лише з кислотами:



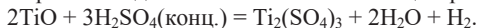
Прожарений  $Ti_2O_3$  має виняткову стійкість і реагує лише з кислотами, що мають окиснювальну здатність. Так, при кип'ятінні з  $HNO_3$  він переходить у  $TiO_2$ . При нагріванні на повітрі  $Ti_2O_3$  також переходить в  $TiO_2$ .

Оксид титану(II)  $TiO$  утворюється при високотемпературному відновленні  $TiO_2$  дією  $Mg$ ,  $Zn$ ,  $C$ ,  $Ti$ ,  $H_2$  при  $1750^\circ C$  або нагріванням  $TiC$  з  $ZnO$ :

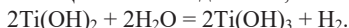


Встановлено, що  $TiO$  має структуру  $NaCl$ , але є нестехіометричним (бертолід складу  $TiO_{0.58-1.33}$ ) і має дуже велике число дефектів (вакансій), що пояснює низьку густину  $TiO$ .

$TiO$  має золотисте забарвлення. У воді малорозчинний, виявляє основний характер і взаємодіє лише з кислотами. Концентрованою  $H_2SO_4$  окиснюється:



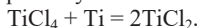
Нерозчинний у воді  $Ti(OH)_2$  чорного кольору добувають за реакцією  $TiG_2$  з лугами. Це сильний відновник, повільно реагує з водою:



У водному розчині всі сполуки титану(II) вкрай нестійкі, оскільки  $Ti^{2+}$  окиснюється водою.

Галогеніди титану, цирконію та гафнію з нижчими ступенями окиснення.

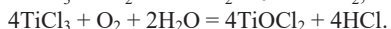
Галогеніди нижчих ступенів окиснення можна отримати з тетрагалогенідів шляхом їх відновлення. Для добування ди- і тригалогенідів титану можна користуватися воднем, а для добування нижчих галогенідів цирконію і гафнію використовуються звичайні металеві відновники:  $Ti$ ,  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Ca$  та ін. Наприклад:



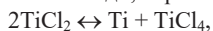
Можна використовувати також реакції диспропорціонування.

Нижчі галогеніди титану і цирконію  $EG_2$  і  $EG_3$  відомі для всіх галогенів, не існує лише  $TiF_2$ . Для гафнію отримані  $HfBr_2$  і  $HfBr_3$ .

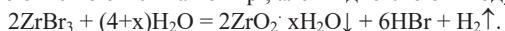
Усі нижчі галогеніди Ti, Zr та Hf – надзвичайно сильні відновники:



І галогеніди, і тригалогеніди схильні до диспропорціонування:



Сполуки  $\text{Zr}^{3+}$  і  $\text{Hf}^{3+}$  менш стійкі, ніж сполуки  $\text{Ti}^{3+}$ . Хлорид  $\text{ZrCl}_3$  (так само, як і  $\text{ZrCl}_2$ ) існує тільки у сухому стані. Тригалогеніди цирконію і гафнію не тільки легко окиснюються на повітрі, але і відновлюють воду з виділенням водню:



### Лекція 4

#### Підгрупа ванадію. Загальна характеристика. Прості речовини

Елементи побічної підгрупи V групи – ванадій, ніобій, тантал і нільсборій – утворюють підгрупу ванадію.

|  | V                                   | Nb                                  | Ta   |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Порядковий номер                                     | 23                                  | 41                                  | 73   |
| Атомна маса  | 50,942                              | 92,906                              | 180,948  |
| Будова зовнішніх електронних шарів                   | [Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> | [Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> |
| Радіус атома, нм                                     | 0,136                               | 0,147                               | 0,149  |
| Радіус іона E <sup>+5</sup> , нм                     | 0,059                               | 0,069                               | 0,068  |
| Потенціал іонізації, еВ                              |                                     |                                     |  |
| 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 <sub>i</sub>                                     | 169,23                              | 134,66                              | 120,73   |
| Спорідненість до електрону, еВ                       | 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 <sup>-2</sup>                | 2·10 <sup>-3</sup>                  | 2·10 <sup>-4</sup>                                   |
| Густина, г/см <sup>3</sup>                           | 6,11                                | 8,57                                | 16,65  |
| t <sub>пл</sub> , °C                                 | 1920                                | 2500                                | 2014   |
| t <sub>кип</sub> , °C                                | ≈3400                               | 4927                                | ≈5500  |
| Твердість за Брінеллем, кГ/мм <sup>2</sup>           | 264                                 | 210-250                             | 200-250  |
| Електропровідність (Hg = 1)                          | 4                                   | 5                                   | 6  |
| Ступінь окиснення                                    | +2, +3, +4, +5                      | +3, +4, +5                          | (+2), (+3), +4, +5                                   |
| Стандартний електродний потенціал φ <sup>0</sup> , В |                                     |                                     |  |
| E <sup>2+</sup> /E                                   | -1,125                              |                                     |  |
| E <sup>3+</sup> /E                                   | -0,835                              | -1,099                              |  |

## Поширення в природі

Сполуки ванадію досить широко поширені в природі, ванадію в земній корі міститься у 2,5 рази більше, ніж міді, 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:

$VS_{2-2.5}$  - патроніт,

$3Pb_3(VO_4)_2PbCl_2$  - ванадиніт (свинцево-ванадієвий аналог апатиту, ізоморфний апатиту),

$K(UO_2)VO_4 \cdot 1,5H_2O$  - карнотит,

$CaUO_2(UO_4)_2nH_2O$  - тюямуніт, що містить ~4 % V,

$Cu_3VS_4$  - сульваніт,

$V_2O_3 \cdot H_2O$  - алаїт,

$K(V, Al)_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$  - роскоелит,

$PbZn[VO_4]OH$  - деклаузит.

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 саму 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 йонних 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  $M^{2+}E_2O_6$  ( $M = Fe, Mn$ ):

$(Fe, Mn)(NbO_3)_2$  - колумбіт,

$(Na, Ca, \dots)_2(Nb, Ti)_2O_6(F, OH)$  - пірохлор,

$(Na, Ca, Ce, \dots)_2(Ti, Nb)_2O_6$  - лопарит,

$(Fe, Mn)(TaO_3)_2$  - танталіт.

**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.

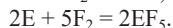
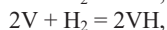
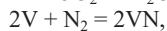
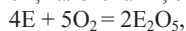
Фізико-хімічні властивості ванадію, ніобію і танталу дуже залежать від ступеня чистоти. Наприклад, хімічно чистий ванадій м'який (ріжеться ножом), а такий, що містить домішки, - твердіший від сталі. Чисті метали мають високу механічну міцність, добре піддаються механічній обробці (куванню). Домішки (особливо 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.

#### Хімічні властивості

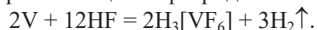
Метали підгрупи ванадію за хімічною поведінкою схожі на титан, цирконій і гафній. Як і в підгрупі титану, 3d-метал – ванадій – виявляється значно більш реакційноздатним порівняно зі своїми важкими аналогами. Разом з тим він менш активний, ніж титан, що, мабуть, може бути пов'язано з  $d^3$ -конфігурацією, 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 лантаноїдне 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 подрібненому стані при сильному нагріванні ( $\sim 3000^\circ\text{C}$ ) вони енергійно реагують з киснем, сіркою, азотом, воднем, галогенами, сірководнем, аміаком:

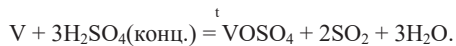
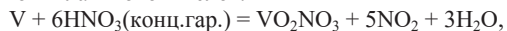


З  $Cl_2$  утворюються  $VCl_4$ ,  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$ , з  $Br_2$  -  $VBr_3$ ,  $NbBr_5$ ,  $TaBr_5$ , з  $I_2$  –  $VI_2$ . Відомі фосфіди, карбіди, силіциди, бориди ванадію, що утворюються з простих речовин в умовах підвищених температур.

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 азотній кислоті і царській горілці. Швидко і повно окиснюють ванадій до вищого ступеня окиснення хлорна  $HClO_4$ , хлорнувата  $HClO_3$ , бромнувата  $HBrO_3$ , йоднувата  $HIO_3$  і пероксодисірчана  $H_2S_2O_8$  кислоти. Кращими реагентами для переведення ванадію у розчинний стан є царська горілка і суміш азотної і плавикової кислот.



При розчиненні у царській горілці утворюється  $VO_2Cl$ .

Ніобій і тантал реагують з HF дуже повільно, вони розчиняються у суміші HF з HNO<sub>3</sub>:



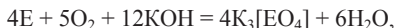
У цьому випадку плавикова кислота розчиняє поверхневу пасивуючу плівку E<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



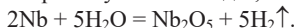
а азотна кислота окисляє оголену поверхню металу:



Ванадій, ніобій і тантал також взаємодіють при сплавленні з лугами у присутності окисників:



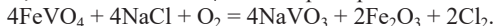
У розжареному стані ванадій, ніобій і тантал витісняють водень з води, наприклад:



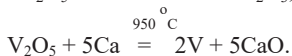
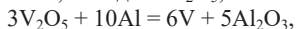
Таким чином, по відношенню до агресивних середовищ елементи підгрупи ванадію ведуть себе подібно до елементів підгрупи титану. Проте в цілому їхня хімічна стійкість в агресивних середовищах (благородність) дещо вища, ніж у елементів IVB групи.

### Добування

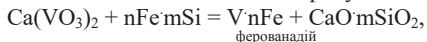
Приблизно половину всього виробленого ванадію добувають при переробці залізних ванадієвмісних руд. Руду збагачують різними методами: гравітаційним, магнітним, флотажним та хімічними. Потім у доменному процесі більшу частину ванадію переводять у чавун. При виробництві сталі з ванадістого чавуну одержують шлаки, що містять FeVO<sub>4</sub>. Шлак прожарюють з NaCl в присутності кисню повітря:



Утворюється метаванадат натрію NaVO<sub>3</sub>, який обробляють розведеною сірчаною кислотою, виходить V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, який відновлюють Al, Ca, C, H<sub>2</sub>:



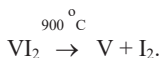
Через труднощі виділення чистого ванадію широке застосування знайшов ферованадій, одержуваний відновленням феросиліцієм метаванадату кальцію (або суміші оксидів ванадію і заліза в присутності CaO):



Ферованадій можна отримати і алюмотермією.

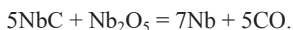
Для виділення металевого ванадію ферованадій хлорують, отримують VCl<sub>4</sub>, нагріванням якого у струмі N<sub>2</sub> отримують VCl<sub>3</sub>. Хлорид ванадію(III) відновлюють до ванадію рідким магнієм.

Найчистіший ванадій добувають йодидним методом:



Застосовують і гідрометалургійні методи вилучення сполук ванадію з водних розчинів, що виходять при подрібненні руд.

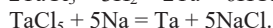
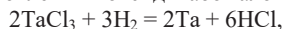
Металевий ніобій добувають нагріванням до 1700 °С суміші NbC з Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при зниженому тиску:



Проводять також металотермічне відновлення комплексного фториду натрієм або калієм:



відновлення оксиду Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> алюмінієм, електроліз розплавів K<sub>2</sub>[NbF<sub>7</sub>] з добавкою KCl і NaCl. А при електролізі K<sub>2</sub>[TaF<sub>7</sub>] в нього додають Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Тантал також добувають відновленням оксидів або галогенідів воднем, натрієм, калієм, магнієм, кальцієм:



Чисті ніобій і тантал добувають термічним розкладанням NbI<sub>5</sub> і TaCl<sub>5</sub> при температурі близько 2000 °С.

**Застосування.** Близько 95 % видобутого ванадію витрачає металургійна промисловість. Його застосовують як присадку до сталі для подання в'язкості, зносостійкості, ковкості, пружності і високого опору удару. Ванадієвімісні сталі використовують в автомобілебудуванні (колінчасті вали, осі, ресори, циліндри двигунів внутрішнього згорання), для виготовлення рейок, у військовій техніці (броньові плити, каски).

Цінні 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 сухожилів, 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 змійовики і пера для авторучок, нагрівачі високотемпературних печей.

## Лекція 5

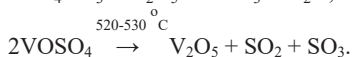
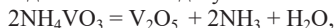
### Сполуки елементів підгрупи ванадію зі ступенем окиснення +5.

#### Галогеніди підгрупи ванадію

Сполуки  $E^{+5}$  найбільш різноманітні і стійкі. Для ванадію(V) відомі оксид  $V_2O_5$  і фторид  $VF_5$ , для ніобію(V) і танталу(V) відомі і всі інші галогеніди  $EF_5$ . Крім того, для E(V) характерні оксогалогеніди  $EOG_3$ .

#### Оксиди ванадію(V), ніобію(V) і танталу(V)

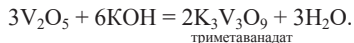
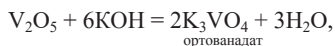
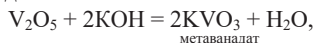
Оксиди  $E_2O_5$  утворюються при нагріванні металів у середовищі  $O_2$ , прожарюванні на повітрі різних сполук (нітридів, карбідів тощо), термічному розкладанні метаванадату амонію  $NH_4VO_3$  або сульфату ванадилу:



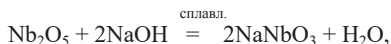
Оксиди  $E_2O_5$  – ковалентно-полярні сполуки, структурною одиницею яких є октаедр  $EO_6$ . У разі  $V_2O_5$  октаедр  $VO_6$  дуже сильно викривлений – майже тригональна біпіраміда з одним додатковим атомом ксню. Оксиди характеризуються високими від'ємними значеннями  $\Delta H_f^\circ$  і  $\Delta G_f^\circ$ , причому внаслідок лантанового стиснення значення цих величин для  $Nb_2O_5$  та  $Ta_2O_5$  близькі і помітно відрізняються від значень для  $V_2O_5$ .  $\Delta G_f^\circ$ , кДж/моль:  $V_2O_5$  -1427,  $Nb_2O_5$  -1776,  $Ta_2O_5$  -1908.

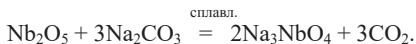
$V_2O_5$  (червоного кольору),  $Nb_2O_5$  та  $Ta_2O_5$  (безбарвні) - кристалічні тугоплавкі речовини. Стійкість сполук зростає у ряді  $V - Nb - Ta$ . т.пл.  $V_2O_5$  – 670 °С,  $Nb_2O_5$  – 1490 °С,  $Ta_2O_5$  – 1870 °С. Розчинність у воді  $V_2O_5$  невелика (0,007 г/л при 25 °С), а оксиди ніобію і танталу у воді практично не розчиняються. Водний розчин  $V_2O_5$  забарвлений у жовтий колір.  $V_2O_5$  отруйний.

Вищі оксиди  $E_2O_5$  амфотерні, але кислотні властивості у них суттєво переважають. Оксид ванадію(V) при розчиненні у воді надає розчину кислую реакцію за рахунок утворення слабких ванадієвих кислот -  $HVO_3$  (метаванадієва),  $H_3VO_4$  (ортованадієва),  $H_4V_2O_7$  (диванадієва), у чому простежується аналогія з елементом VA групи - фосфором.  $V_2O_5$  досить легко розчиняється в лугах з утворенням різних ванадатів:

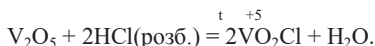


Оскільки у ряді  $V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$  кислотні властивості слабшають,  $Nb_2O_5$  і  $Ta_2O_5$  з водними розчинами лугів не взаємодіють, а розчиняються лише у розплавах лугів, карбонатів та кислих сульфатів лужних металів:





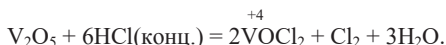
$\text{V}_2\text{O}_5$  взаємодіє з кислотами (при тривалому нагріванні), при цьому утворюються сполуки диоксованадію(V)  $\text{VO}^{2+}$ :



$\text{Nb}_2\text{O}_5$  і  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  з усіх кислот реагують лише з плавиковою за рахунок утворення розчинних фторокомплексів:



Вищий оксид ванадію має окиснювальну дію. Так, при взаємодії з конц. соляною кислотою виділяється хлор:



На відміну від оксиду ванадію(V),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  і  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  практично не виявляють окисних властивостей. Лише тривале прожарювання в струмі водню призводить до відновлення  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до  $\text{NbO}_2$ , оксид танталу з воднем взагалі не реагує.

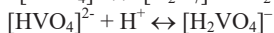
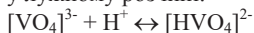
$\text{V}_2\text{O}_5$  застосовують як каталізатор при контактному методі виробництва сірчаної кислоти.

#### Ванадій(V), ніобій(V) і тантал(V) у водних розчинах

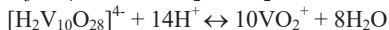
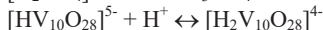
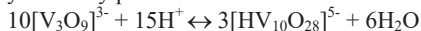
Склад водних розчинів ванадатів залежить як від їхньої концентрації, так і від рН розчину. Незалежно від концентрації ванадію у сильнолужних розчинах (рН>13) існують лише ортованадат-іони  $\text{VO}_4^{3-}$ , у сильнокислих – лише іони ванадилу  $\text{VO}_2^+$ , що є продуктами часткового гідролізу.

На рис. наведена схема, що ілюструє сучасні уявлення про рівновагу у ванадатній системі. Вона показує, як існування різних ванадатних частинок залежить від рН і загальної концентрації ванадію. Утворення подібних частинок можна пояснити такими рівновагами протонування і конденсації:

у лужному розчині:



у кислому розчині:



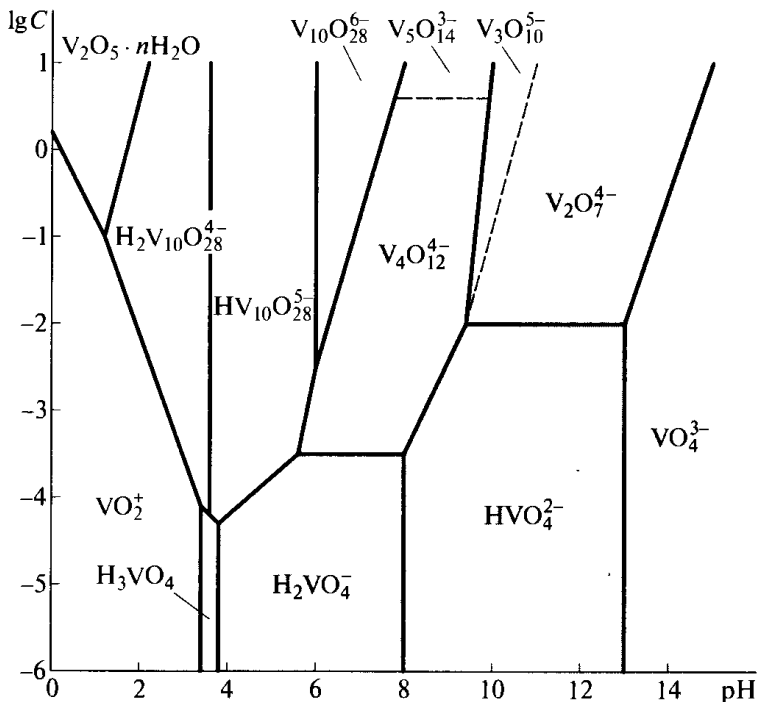
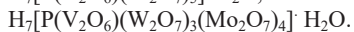
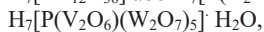
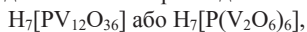


Рис. Склад різних ванадатних та поліванадатних частинок у залежності від pH та загальної концентрації ванадію

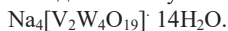
Ніобій і тантал у водному розчині також здатні до утворення полімерних оксоаніонів, склад яких залежить від pH середовища. Є відомості про існування гексааніонів  $E_6O_{19}^{8-}$ , пентааніонів  $E_5O_{16}^{7-}$ .

Поліванадати, полініобати та політанталати являють собою ізополісполуки – багатоядерні комплекси, які утворюються з однакових одноядерних оксоаніонів.

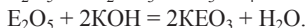
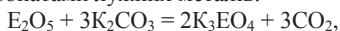
Ванадій схильний також до утворення гетерополісполук. У цих сполуках певні групи іонів кисню, що заключають всередині іон ванадію, наприклад  $V_2O_6^{2-}$ , оточують іон-комплексоутворювач, наприклад іон  $P^{5+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $As^{5+}$ , так що виходять складні аніони. Наприклад:



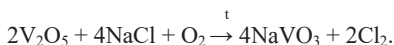
Ванадій може бути і центральним іоном, наприклад



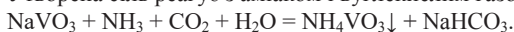
Ванадати, ніобати, танталати – кристалічні речовини складного складу і будови. Найпростіші за складом  $M^{+1}EO_3$ ,  $M^{+1}_3EO_4$ ,  $M^{+1}_4E_2O_7$ . Їх можна добути сплавленням стехіометричної суміші  $E_2O_5$  з гідроксидами, оксидами або карбонатами лужних металів:



Метаванадат натрію може бути добутий при взаємодії хлориду натрію з оксидом ванадію(V) і киснем:



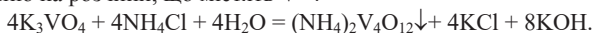
Утворена сіль реагує з аміаком і вуглекислим газом аналогічно хлориду натрію:



Пірованадати добувають кристалізацією з підкислених водних розчинів ортованадатів:



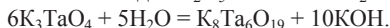
Малорозчинний тетраметаванадат амонію добувають дією  $NH_3$  або солей амонію на розчини, що містять  $V^{+5}$ :



Декаванадати, що містять іони  $V_{10}O_{28}^{6-}$ , виділяють з водних розчинів ванадатів при порівняно невеликих значеннях рН і високій концентрації ванадію в розчині.

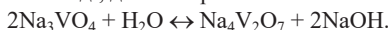
Пентаніобати, що містять іон  $Nb_5O_{16}^{7-}$ , і гексаніобати, що містять  $Nb_6O_{19}^{8-}$ , добувають в результаті полімеризації орто- і піроніобатів у кислому середовищі.

Гексатанталат калію утворюється при розчиненні сплавів, що виходять в результаті взаємодії  $Ta_2O_5$  з  $KOH$  або  $K_2CO_3$ :

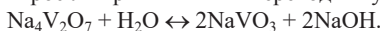


Більшість ванадатів, а в особливості ніобати і танталати – полімерні сполуки. Так,  $NaNbO_3$  кристалізується по типу перовскіту, а  $Fe(NbO_3)_2$  і  $Mn(TaO_3)_2$  є змішаними оксидами зі структурою типу рутилу.

Більшість ванадатів забарвлені у кольори від золотисто-жовтого до рубіново-червоного. У воді розчиняються лише ванадати, ніобати і танталати s-елементів I групи і  $NH_4^+$ . У водних розчинах ванадати, ніобати і танталати піддаються сильному гідролізу. Найбільшу стійкість мають метасолі. Ортосолі гідролізуються вже на холоді, даючи піросіль:

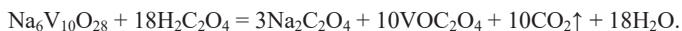


Піросіль при кип'ятінні переходить у метасіль:

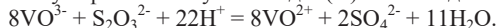


При дії кислот на розчини ванадатів (ніобатів, танталатів) лужних металів утворюються осаді гідратованих оксидів  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ,  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  і  $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ . Вони мало розчиняються у воді, добре розчиняються в  $HF$ , розчинах лугів і конц.  $H_2SO_4$ .

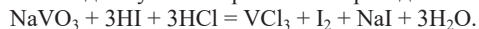
Під дією відновників водні розчини і розплави ванадатів(V) переходять у сполуки ванадію нижчих ступенів окиснення. Відновлення ванадатів сірководнем, концентрованою соляною кислотою, сахарозою, етанолом, сірчистим газом, сульфідом, шавлевою, винною та аскорбіновою кислотами при  $pH \approx 2$  веде до утворення катіонів  $VO^{2+}$ :



Гіосульфатом сполуки ванадію(V) також відновлюються до солей ванадилу:



Ванадати(V) поступово перетворюються у похідні ванадію(IV) при тривалому кип'ятінні їхніх розчинів. Про перебіг процесу свідчить поява синього забарвлення. Йодистий водень у кислих розчинах переводить ванадій(V) у ванадій(III):



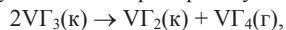
Зелене забарвлення розчину, характерне для іонів  $\text{V}^{3+}$ , стає помітним при видаленні йоду кип'ятінням. Активні метали, як от цинк, алюміній, магній, кадмій, у кислому середовищі послідовно відновлюють ванадат-іони до сполук V(IV), V(III) і, нарешті, V(II). При цьому безбарвний розчин (іони  $\text{VO}_4^{3-}$  або  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ) послідовно переходить у помаранчевий ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ), зелений (суміш  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  та  $\text{VO}^{2+}$ ), синій ( $\text{VO}^{2+}$ ), зелений ( $\text{V}^{3+}$ ) і фіолетовий ( $\text{V}^{2+}$ ).

Неповне відновлення ванадат-іонів призводить до утворення поліядерних сполук зі змішаними валентностями, в яких атоми ванадію знаходяться у різних ступенях окиснення, наприклад +4 і +5, +3 і +4.

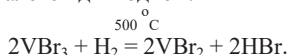
Галогеніди ванадію, ніобію і танталу. Як було показано вище, метали підгрупи ванадію безпосередньо взаємодіють з галогенами при підвищених температурах з утворенням галогенідів різного складу, що відповідають різним ступеням окиснення.

Нижчі галогеніди утворюються при відновленні вищих галогенідів надлишком металевих V, Nb, Ta або більш активними металами або воднем.

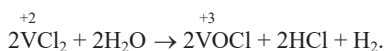
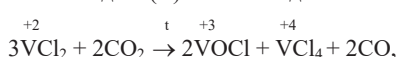
Галогеніди  $\text{VG}_2$  (Г = Cl, Br, I) добувають нагріванням  $\text{VG}_3$ , при цьому відбувається диспропорціонування:



Загальним методом добування дигалогенідів служить відновлення тригалогенідів воднем:



Галогеніди V(II) - сильні відновники і виявляють гігроскопічні властивості:

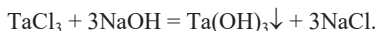


Галогеніди ніобію і танталу нижчих ступенів окиснення являють собою або кластери типу  $\text{E}_6\text{Cl}_{12}^{2+}$ ,  $\text{E}_6\text{Cl}_{12}^{3+}$ , або сполуки змінного складу  $\text{NbCl}_{2.67-3.13}$ ,  $\text{TaCl}_{2.9-3.1}$ .

$\text{VCl}_3$  може бути добутий при термічному розкладі  $\text{VCl}_4$ , а  $\text{NbCl}_3$  і  $\text{TaCl}_3$  – при термічному розкладі  $\text{ECl}_5$ .  $\text{VCl}_3$  має шарувату структуру. Тригалогеніди ванадію  $\text{VG}_3$  – кристалічні речовини.

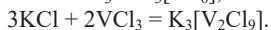
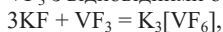
Водні розчини  $\text{EG}_3$  характеризуються дуже сильними відновними властивостями.  $\text{EG}_3$  у розчинах досить легко окиснюється киснем повітря, при нагріванні диспропорціонують.

При дії на розчин  $\text{TaCl}_3$  луку осідає зелений гідроксид танталу(III):



$\text{Ta}(\text{OH})_3$  є настільки сильним відновником, що при кип'ятінні з водою розкладає її з виділенням  $\text{H}_2$ .

$\text{VF}_3$  з відповідними основними галогенідами утворюють галогенованадати:

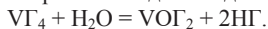


Відомі тетрагалогеніди:  $\text{VF}_4$  ( $\Gamma = \text{F, Cl, Br}$ ),  $\text{Nb}\Gamma_4$  ( $\Gamma = \text{F, Cl, Br, I}$ ),  $\text{Ta}\Gamma_4$  ( $\Gamma = \text{Cl, Br, I}$ ).

$\text{VF}_4$  добувають з  $\text{VCl}_4$  дією фтороводневої кислоти.  $\text{VCl}_4$  добувають прямим синтезом, хлоруванням нітриду або карбіду ванадію і ферованадію, а також дією  $\text{CCl}_4$  на розпечений оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$ .  $\text{NbCl}_4$  добувають як прямим синтезом, так і відновленням  $\text{NbCl}_5$  з допомогою  $\text{Nb}$  або  $\text{Al}$ .  $\text{TaCl}_4$  добувають відновленням  $\text{TaCl}_5$  алюмінієм.

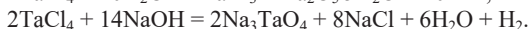
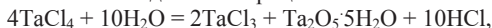
Молекула  $\text{VCl}_4$ , як і  $\text{TiCl}_4$ , має тетраедричну форму.  $\text{VF}_4$  коричневий,  $\text{VCl}_4$  – червоно-бура легколетка рідина, що нагадує  $\text{TiCl}_4$ .

Тетрагалогеніди ванадію легко гідролізуються:



$\text{NbCl}_4$  при нагріванні диспропорціонує на  $\text{NbCl}_3$  і  $\text{NbCl}_5$ .

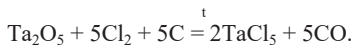
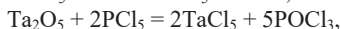
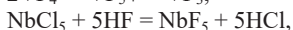
$\text{TaCl}_4$ , на відміну від  $\text{VCl}_4$ , є енергійним відновником, його взаємодія з водою і лугами є окисно-відновним процесом:



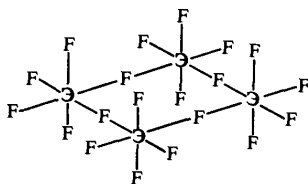
На відміну від  $\text{VF}_3$ , для  $\text{V}\Gamma_4$  взаємодія з основними галогенідами не характерна, але для  $\text{V}(\text{IV})$  дуже типові похідні аніонних комплексів оксованадилу типу  $\text{K}_2[\text{VOF}_4]$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{VOF}_5]$ .

Як вже зазначалося, з галогенідів  $\text{E}\Gamma_5$  відомі всі вищі галогеніди ніобію і танталу, а для ванадію лише  $\text{VF}_5$ . Це один з проявів збільшення стійкості сполук  $\text{E}^{+5}$  для підгрупи VB.

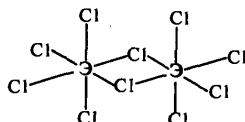
$\text{VF}_5$  і  $\text{E}\Gamma_5$  (крім  $\text{TaI}_5$ ) добувають прямим синтезом.  $\text{TaI}_5$  утворюється в результаті багаторазової перегонки  $\text{TaBr}_5$  з безводним йодоводнем. Можливі й інші способи добування пентагалогенідів:



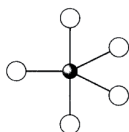
Пентагалогеніди  $\text{E}\Gamma_5$  мають острівну структуру. Молекули  $\text{VF}_5$  утворюють асоціати за рахунок містків з атомів F.  $\text{NbF}_5$  і  $\text{TaF}_5$  у кристалічному і рідкому стані складаються з тетрамерних молекул  $(\text{EF}_5)_4$



а  $ECl_5$  і  $EBF_5$  – з димеризованих молекул  $(EG_5)_2$ :



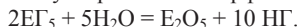
Зі збільшенням атомної маси галогену посилюється міжмолекулярна взаємодія і спостерігається перехід структур від молекулярних до координаційних, тому температури плавлення та кипіння закономірно зростають. У пароподібному стані  $EG_5$  мономерні та відповідно до  $sp^3d$ -гібридизації центрального атома мають форму тригональної біпіраміди:



Фториди  $EF_5$  безбарвні, інші галогеніди  $EG_5$  забарвлені у різні кольори від жовтого до чорного. За звичайних умов пентагалогеніди – кристалічні речовини. Завдяки острівній структурі вони легкоплавкі, легколеткі, розчиняються в органічних розчинниках.  $VF_5$  у зв'язку з наявністю асоціатів має високу в'язкість.

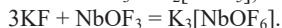
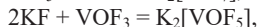
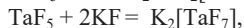
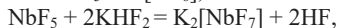
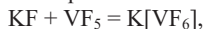
Пентагалогеніди хімічно активні. Для них характерні дві особливості:

1. Подібно до багатьох галогенідів молекулярної структури з переважно ковалентним внутрішньомолекулярним зв'язком, вони схильні до гідролізу. При гідролізі утворюються аморфні осади гідратованих оксидів:



У цьому проявляється кислотна природа галогенідів.

2. Як для самих галогенідів  $EG_5$ , так само і для їхніх оксопохідних типу  $EOG_3$  яскраво виражена схильність до комплексоутворення:



Галогеніди  $EG_5$  являють собою кислоти Льюїса, вони взаємодіють з нейтральними молекулами – донорами електронів.

$VF_5$  утворюється при дії фтору і  $ClF_3$  на нагрітий ванадій або його нижчі галогеніди. При звичайній температурі речовина повільно плавиться у світло-жовту

рідину, помітно проводить електричний струм. Це пов'язано з частковою самоіонізацією:



Пентафторид ванадію сильно гігроскопічний, у вологому повітрі утворює оксофториди, а при дії лугу – ванадати:



Це один з найсильніших окисників і хороший фторуєчий агент: він окиснює багато органічних сполук до  $\text{CF}_4$ , навіть при кімнатній температурі повільно роз'їдає скло.

## Лекція 6

### Комплексні сполуки V, Nb, Ta. Пероксидні сполуки.

#### Сполуки ванадію з нижчими ступенями окиснення. Сульфіді та гіосолі

#### Комплексні сполуки ванадію, ніобію і танталу

| Ступінь окиснення | Електронна конфігурація | К.ч. | Геометрія сполуки        | Приклади сполук                                      |
|-------------------|-------------------------|------|--------------------------|--|
| 0                 |                         | 6    | Октаедр                  | $V(CO)_6$  |
| +2                | $d^3$                   | 6    | Октаедр                  | $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ,<br>$[V(CN)_6]^{4+}$             |
| +3                | $d^2$                   | 4    | Тетраедр                 | $[VCl_4]^-$  |
|                   |                         | 6    | Октаедр                  | $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , $[VF_6]^{3-}$                   |
| +4                | $d^1$                   | 5    | Тригональна біпіраміда   | Транс- $VCl_3(SMe_2)_2$                              |
|                   |                         | 4    | Тетраедр                 | $VCl_4$  |
|                   |                         | 5    | Тетрагональна піраміда   | $VO(acac)_2$   |
| +5                | $d^0$                   | 6    | Октаедр                  | $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ ,<br>$K_2VCl_6$                  |
|                   |                         | 8    | Додекаедр                | $VCl_4(diars)_2$                                     |
|                   |                         | 4    | Тетраедр                 | $VOCl_3$   |
|                   |                         | 5    | Тригональна біпіраміда   | $VF_5$   |
|                   |                         | 6    | Октаедр                  | $[VF_6]^-$ , $[TaF_6]^-$ , $MCl_6^-$                 |
|                   |                         | 7    | Пентагональна біпіраміда | $[NbF_7]^{2-}$ , $[TaF_7]^{2-}$ ,<br>$[NbOF_6]^{3-}$ |
|                   |                         | 8    | Квадратна антипіризма    | $[TaF_8]^{3-}$                                       |
|                   |                         |      | $\pi$ -комплекс          | $(\pi-C_5H_5)_2TaH_3$                                |

У цілому комплексоутворення для елементів VB групи не дуже характерне, за винятком галогенідних ацидокомплексів типу  $M^+[V^{+3}G_6]$ ,  $M^+[E^{+5}G_6]$ ,  $M^2_2[E^{+4}G_6]$ . Дещо схильніші до комплексоутворення сполуки  $E^{+5}$ . У межах підгрупи VB спостерігається зростання координаційного числа атомів елементів: для ванадію найбільш типові к. ч. 4 і 6, для ніобію і танталу – к. ч. 6 і 7. Крім того, існують сполуки, в яких к. ч. ніобію і танталу досягає 8.

Карбоніл  $V(CO)_6$  синьо-зеленого кольору, леткі нестійкі кристали, на повітрі горять, а при 60 °C розкладаються. Більш стійким є аніон  $[V(CO)_6]^-$ , отриманий у вигляді натрієвої солі жовтого кольору при взаємодії трихлориду ванадію з натрієм і CO:



Аналогічні сполуки відомі також для ніобію і танталу.

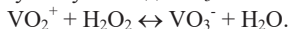
К. ч. 6 відповідає  $sp^3d^2$ -гібридизації, к. ч. 7 -  $sp^3d^3$ -гібридизації.

Як і у випадку розділення цирконію та гафнію, для розділення суміші ніобій – тантал можна застосовувати метод дробної кристалізації, заснований на різній розчинності у воді комплексів  $[\text{NbF}_7]^{2-}$  і  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ .

Для розділення ніобію і танталу, як і для суміші цирконію з гафнієм, застосовують екстракцію трибутилфосфатом, а також іонообмінну хроматографію.

### Пероксидні сполуки

При додаванні пероксиду водню до осаду оксиду ванадію(V) або до підкислених розчинів ванадатів виникає інтенсивно-червоне забарвлення, спричинене утворенням пероксокатіону  $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , який скорочено записують у вигляді  $\text{VO}_3^+$ :



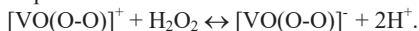
У сильнокислому середовищі при нагріванні відбувається його відновлення до катіону ванадилу:



Цей процес перебігає під дією сильних окисників: кобальту(III), хлору, персульфату. Реакція з персульфатом каталізується іонами срібла:



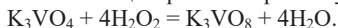
У надлишку пероксиду водню в середовищах, близьких до нейтральних, існують жовті дипероксоаніони  $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ , які перебувають у рівновазі з монопероксокомплексами:



Пероксопохідні пірванадатів, наприклад  $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , що має будову  $\text{K}_4[(\text{O}-\text{O})_2(\text{O})\text{V}-\text{O}-\text{V}(\text{O})(\text{O}-\text{O})_2]$ , добувають взаємодією пірванадатів, метаванадатів або оксиду ванадію(V) з пероксидом водню у лужному розчині:



У лужному середовищі у міру додавання до метаванадату натрію концентрованого розчину пероксиду водню забарвлення розчину послідовно стає жовтим, зеленим і, нарешті, темно-синім, що обумовлено утворенням пероксоаніонів  $[\text{VO}_2(\text{O}-\text{O})_2]^{3-}$ ,  $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})_3]^{3-}$  і  $[\text{V}(\text{O}-\text{O})_4]^{3-}$  відповідно. У твердому вигляді виділені лише тетрапероксованадати, наприклад  $\text{K}_3\text{VO}_8$ , який добувають додаванням концентрованого розчину ортованадату до 30%-вого пероксиду водню:



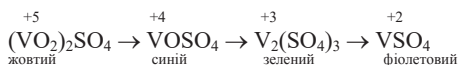
При нагріванні ця сполука розкладається з вибухом.

Таким чином, у дуже лужному середовищі при високій концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  існує синьо-фіолетовий комплекс  $[\text{V}(\text{O}-\text{O})_4]^{3-}$ , який при зниженні рН послідовно переходить в іони  $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})_3]^{3-}$ ,  $[\text{HVO}(\text{O}-\text{O})_3]^{2-}$ ,  $[\text{VO}_2(\text{O}-\text{O})_2]^{3-}$  і  $[\text{HVO}_2(\text{O}-\text{O})_2]^{2-}$ . Останні при підвищенні концентрації ванадію димеризуються. У середовищах, близьких до нейтральних, існують жовто-помаранчеві комплекси  $[\text{VO}(\text{O}-\text{O})_2]^{+}$ , а у кислому середовищі – червоний комплекс  $[[\text{VO}(\text{O}-\text{O})]^{+}]^{+}$ .

Зміна стійкості сполук з вищими та нижчими ступенями окиснення в ряді

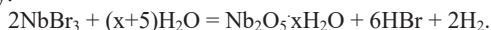
V-Nb-Ta

Як і у випадках інших d-елементів, у ряді V-Nb-Ta стабільність вищого ступеня окиснення +5 зростає, а число і стійкість сполук з нижчими ступенями окиснення зменшується. Таким чином, похідні нижчих ступенів окиснення більшою мірою характерні для ванадію, ніж для його важких аналогів. За нормальних умов для ванадію найстабільнішим ступенем окиснення є +4. Тоді як у ванадію легко досягаються нижчі ступені окиснення (+4 з конфігурацією  $d^1$ , +3 з конфігурацією  $d^2$  і +2 з конфігурацією  $d^3$ ), ніобій звичайним шляхом можна відновити лише до ступеня окиснення +3, а відновлення танталу у водному розчині взагалі неможливе. Наприклад, реакція відновлення  $E^{+5}$  цинком у кислому середовищі ( $H_2SO_4$ ) легко перебігає для сполук ванадію:



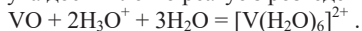
У тих самих умовах  $Nb^{+5}$  відновлюється до  $Nb^{+3}$ , а з  $Ta^{+5}$  ця реакція взагалі не йде.

Оскільки схильність до прояву нижчих ступенів окиснення знижується у ряді V-Nb-Ta, то у цьому ж ряді посилюється тенденція до окиснення сполук нижчих ступенів окиснення. Так, якщо  $VBr_3$  стійкий у водному розчині, то  $NbBr_3$  відновлює воду:



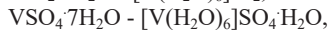
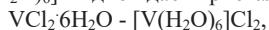
#### Сполуки V(II)

Оксид ванадію(II) VO ( $VO_{0.9-1.2}$ ) добувають відновленням  $V_2O_5$  у струмі водню, він має кристалічну ґратку типу NaCl. Він сірого кольору, має металевий блиск і порівняно високу електричну провідність. З водою VO не взаємодіє, але як основна сполука досить легко реагує з розведеними кислотами:



Крім цієї реакції, розчини V(II) добувають відновленням кислих розчинів сполук ванадію у вищих ступенях окиснення електролітично або за допомогою цинкового пилю.

Електронна будова V(II) ідентична електронній будові Cr(III) (конфігурація  $d^3$ ), тому вони мають аналогічні діаграми енергетичних рівнів. На підставі спектрів розчинів V(II) з аніонами, що не утворюють комплексів, встановлено, що у розчинах міститься октаедричний іон  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  блідо-фіолетового кольору. Іон  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  відповідає і кристалогідратам:



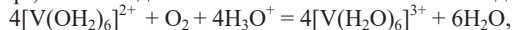
які також мають фіолетове забарвлення.

$V^{2+}$  не проявляє кислотних властивостей, гідроксид  $V(OH)_2$  коричневого кольору є типовою основою, яка випадає в осад при обробці солей  $V^{2+}$  лугом. Для добування та збереження  $V(OH)_2$  потрібна інертна або відновна атмосфера.

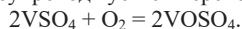
У водних розчинах солі ванадію(II) слабо гідролізуються:



Сполуки V(II) – сильні відновники. Розчини похідних  $[V(OH)_2]^{2+}$  нестійкі на повітрі, оскільки досить легко окиснюються киснем до сполук ванадію(III), (IV):

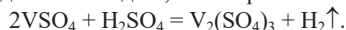


що супроводжується переходом забарвлення з фіолетового на зелене;



У відсутності кисню та інших окиснювачів розчини сполук V(II) поступово розкладають навіть воду з виділенням водню. Це характерно для оксиду ванадію(II):  
 $2VO + 4H_2O = 2HVO_3 + 3H_2.$

Навіть при підкисленні водні розчини солей ванадію повільно розкладаються з виділенням водню, але зберігаються понад амальгамованим цинком:



Сильними окисниками: озоном, хлоратом, хлором, солями Ce(IV), пероксидами, хроматами, перманганатом – сполуки ванадію(II) кількісно переводяться у ванадати(V).

$V(OH)_2$  дуже швидко окиснюється водою до гідроксиду ванадію(III). Гідроксид ванадію(II) є настільки сильним відновником, що перетворює азот повітря і гідроксиламін в аміак.

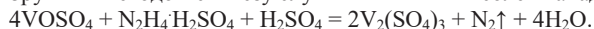
Стойкість до окиснення іона  $V^{+2}$  посилюється в присутності аніонів, що утворюють з ним комплексні сполуки. Дещо стійкіші до окиснення подвійні солі  $M^+_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (M =  $NH_4$ , K, Rb, Cs) зі структурою шеніту  $M_2[V(H_2O)_6](SO_4)_2$ , так звані солі Туттона. Це відображає тенденцію ванадію до комплексоутворення. Разом з тим  $V^{2+}$  не утворює комплексів з аніонами  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ; з  $CNS^-$  і  $F^-$  спостерігається слабе комплексоутворення.

#### Сполуки V(III)

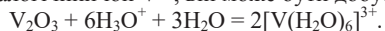
Розчинні сполуки ванадію(III) утворюються при електролітичному відновленні кислих розчинів, що містять ванадій у ступенях окиснення +4 +5, а також при розчиненні оксиду  $V_2O_3$  у кислотах або при сопропорціонуванні різновалентних сполук ванадію у кислому середовищі:



Зручним методом синтезу служить кип'ятіння солей ванаділу з гідразином:



У розчинах, що не містять комплексоутворюючих сполук, V(III) перебуває у вигляді іона  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , що зумовлює зелений колір розчинів. Так само як і аналогічний іон  $V^{2+}$ , він може бути добутий взаємодією оксиду  $V_2O_3$  з кислотами:

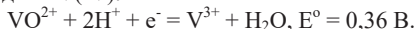


Відповідні кристалогідрати  $[V(H_2O)_6]Cl_3$  також мають зелене забарвлення.

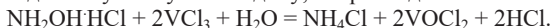
Чорний оксид ванадію (III)  $V_2O_3$  ( $VO_{1.6-1.8}$ ) має кристалічну ґратку типу корунду  $\alpha-Al_2O_3$ . Його добувають високотемпературним відновленням  $V_2O_5$  воднем. З лужних розчинів сполук V(III) виділяється зелений гідроксид  $V(OH)_3$  змінного складу  $V_2O_3 \cdot nH_2O$ .  $V_2O_3$  і відповідний йому гідроксид  $V(OH)_3$  амфотерні з переважанням основних властивостей. Так,  $V_2O_3$  і  $V(OH)_3$  розчиняються у кислотах.

У водних розчинах відбувається частковий гідроліз  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  до  $VOH^{2+}$  і  $VO^+$ .

Похідні ванадію(III) – сильні відновники. Їхня відновна активність виражена дещо слабше, ніж у  $V^{+2}$ , але розчини  $V^{+3}$  теж легко окиснюються киснем повітря до похідних  $V(IV)$ .



Додавки щавлевої і фосфорної кислот стабілізують розчини солей ванадію(III) завдяки утворенню більш стійких комплексів  $H_3[V(PO_4)_2]$ ,  $H_3[V(C_2O_4)_3]$ . Хлором, хлоратом, броматом, хроматом у лужному середовищі, перманганатом у кислому середовищі солі ванадію(III) окиснюються у ванадати(V). Більш слабкі окисники, селенова і селениста кислоти, сірчаноокислий гідразин, соляноокислий гідроксиламін переводять їх у сполуки ванадилу, наприклад:



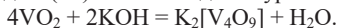
Ванадій(III) утворює багато комплексів, головним чином аніонних:  $[VCl_4]^-$ ,  $[VF_6]^{3-}$ ,  $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$ ,  $[V(CN)_6]^{3-}$ ,  $[V(NCS)_6]^{3-}$ .

Характерна особливість  $V^{+3}$  – здатність до утворення галунів, чим він нагадує титан і хром у цьому ступені окиснення. Тут проявляється горизонтальна аналогія між d-елементами. Ванадієвий галун  $M^{+1}[V(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$  має фіолетове забарвлення, а при розчиненні у воді дає зелені розчини.

#### Сполуки V(IV)

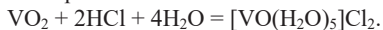
Розчини  $V(IV)$  добувають при розчиненні  $VO_2$  або  $V(OH)_4$  у кислотах, відновленні сполук  $V^{+5}$  хімічними і електрохімічними методами, а також окисненням киснем повітря сполук ванадію нижчих ступенів окиснення у кислих розчинах.

Діоксид ванадію  $VO_2$  ( $VO_{1,8-2,17}$ ) синього кольору, має кристалічну ґратку типу рутилу  $TiO_2$ .  $VO_2$  утворюється при обережному відновленні  $V_2O_5$  воднем або при сплавленні  $V_2O_5$  зі щавлевою кислотою, у воді не розчиняється і є амфотерним оксидом. У порівнянні з оксидами  $V(II)$  і  $V(III)$   $VO_2$  кислотні властивості проявляє виразніше, але і у нього основні властивості переважають. Відносно легко при нагріванні взаємодіє з лугами. У сильнолужних середовищах  $VO_2$  дає іон ванадату(IV)  $VO_4^{4-}$ . З таких розчинів, а також з менш лужних виділяють ванадати(IV) – гіпованадати бурого кольору:

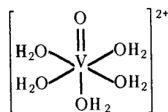


При сплавленні  $VO_2$  з оксидами рідкісноземельних металів добувають інші ванадати – типу  $M^{2+}VO_3$ ,  $M^{2+}_2VO_4$  і  $M^{2+}_3VO_5$ .

Ще легше  $VO_2$  розчиняється у кислотах, при цьому утворюються не прості аквакомплекси  $V^{4+}$ , а аквапохідні оксованадилу  $VO^{2+}$ , що характеризуються світло-синім забарвленням:



Група  $VO^{2+}$  лишається незмінною у ході різних хімічних реакцій, оскільки відрізняється високою стійкістю, оскільки зв'язок  $VO$  близький до подвійного, причому  $\pi$ -компонента виникає за рахунок зміщення електронної густини  $O(p\pi) \rightarrow V(d\pi)$ :

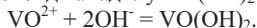


Міжатомна відстань  $d_{VO}$  у ванадильному угрупованні становить 0,167 нм, тоді як відстань  $d_{V-OH_2} = 0,23$  нм. Залежно від природи лігандів вона може входити до складу як катіонних або аніонних комплексів, так і нейтральних молекул.

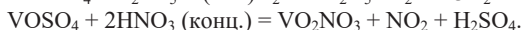
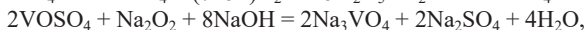
У водному розчині похідні ванадилу  $VO^{2+}$  піддаються подальшому гідролізу:



При дії лугів на розчини солей ванадилу  $VO^{2+}$  утворюється гідрат  $VO_2 \cdot H_2O$ , або гідроксид ванадилу  $VO(OH)_2$  жовтого кольору:



Сильними окисниками солі ванадилу можуть бути окиснені до оксиду ванадію(V) або ванадатів(V):



Разом з тим дією відновників (гідразину, гідроксиламіну, металевого срібла та ін.) сполуки ванадію(IV) переводять у похідні ванадію нижчих ступенів окиснення.

Іон  $VO^{2+}$  - хороший комплексоутворювач (к. ч. – 6). Залежно від природи лігандів він може входити до складу як катіонних або аніонних комплексів, так і нейтральних молекул.

#### Сульфіді і тіосолі ванадію, ніобію і танталу

При пропусканні сірководню крізь підкислені розчини ванадатів(V) осадки сульфідів не утворюються, а відбувається поступове відновлення ванадію до сполук ванадилу:



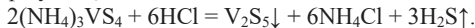
Реакція перебігає повільно на холоді і прискорюється при нагріванні. Сульфід амонію у слабкокислом середовищі осаджує бурий сульфід  $V_2S_5$ , який повільно розчиняється у надлишку реактиву.

В лужному середовищі розчин забарвлюється у фіолетово-червоний колір, спричинений утворенням тіованадату(V):

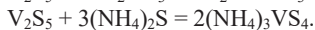


Тіованадати лужних металів можуть бути добуті сплавленням простих речовин в запаяній ампулі.

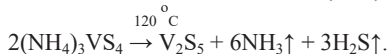
При підкисленні тіованадати руйнуються, і з розчину випадає бурий осад сульфіді  $V_2S_5$ :



Сульфід  $V_2S_5$  розкладається кислотами-окисниками, лугами, карбонатами; розчинний у розчинах сульфідів:



Препаративний метод добування вищого сульфіді ванадію полягає у термічному розкладанні тіованадату амонію, який утворюється при насиченні сірководнем розчину ванадату і гідросульфіді амонію:



При нагріванні сульфїду ванадію(V) до 300 °C він перетворюється на сульфїд  $\text{V}_2\text{S}_3$ , стійкий до дії концентрованої соляної кислоти.

В літературі описано численні сульфїди ванадію (близько 20). Багато з них не мають стехіометричного складу. Всі ці речовини утворюються при високотемпературному випалі суміші простих речовин або за реакцією між оксидом ванадію(III) і сірководнем при температурі 700 °C. Вони являють собою сірі або чорні порошки, стійкі до дії розбавлених кислот, але реагують з концентрованими розчинами і розплавами лугів.

При дії на ванадати(IV) сірководню в лужному розчині також утворюються тіосоли, але їхній склад і будова невідомі.

При нагріванні порошоків ніобію і танталу з сіркою залежно від умов утворюються моносульфїди  $\text{MS}$ , дисульфїди нестехіометричного складу та полісульфїди, наприклад  $\text{MS}_3$ .

#### Практичне використання сполук ванадію, ніобію і танталу

Сполуки ванадію служать каталізаторами у виробництві сірчаної кислоти, для процесів окиснення спирту, гідрогенізації олефінів, добування фталевого ангїдриду, оцтової кислоти, ряду барвників. Сполуки ванадію застосовуються у скляній промисловості, фотографії, медицині.

Тверді розчини ортованадатів ітрію та європію  $\text{Y}_x\text{Eu}_{3-x}\text{VO}_4$ , що мають люмінофорні властивості, застосовують при виготовленні кольорових кінескопів. Ванадат кальцію, активований неодимом, і відповідні похідні ніобію і танталу застосовують як активні елементи твердотільних лазерів.

$\text{NaVO}_3$  використовують для боротьби з хворобами рослин.

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  застосовують як каталізатор, а також у виробництві скла, що не пропускає ІЧ-промені, і стекел з високими коефіцієнтами заломлення.

$\text{Ta}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{TaF}_8]$  використовують як каталізатори.

Карбіди  $\text{NbC}$  і  $\text{TaC}$ , виключно термостійкі і тверді, застосовують для виробництва металорізальних інструментів.

## Лекція 7

### **Загальна характеристика елементів ІІІВ групи**

До ІІІ побічної (ІІІВ) підгрупи входять Sc, Y, La, Ac, а також лантаноїди (від  $^{58}\text{Ce}$  до  $^{71}\text{Lu}$ ) і актиноїди (від  $^{90}\text{Th}$  до  $^{103}\text{Lr}$ ). Скандій, ітрій, лантан і лантаноїди відносяться до рідкісноземельних елементів (РЗЕ).

Відкриття РЗЕ. У 1794 р. хімік Ю. Гадолін (Або, Фінляндія) в одному з мінералів, знайдених біля міста Ітербу (Швеція), названому згодом гадолінітом, виявив невідому раніше «ітрієву землю». У 1803 р. Й. Берцеліус і Ст. Гизингер (Вестманланд, Швеція) з мінералу цериту виділили «церієву землю». К. Мозандер (Стокгольм, Швеція, 1839 р.) досліджував мінерал, що містить РЗЕ, і виявив неоднорідність церієвих і ітрієвих земель. У церієвій землі він відкрив лантан (від грец. «лантанейн» - ховатися) і «окис дидима» («дидим» (грец.) - близнюк), що дає рожеві солі.

У 1843 р. Мозандер дробним осадженням розклав ітрієву землю на три складові. Землю, що дає безбарвні солі, назвали «окисом ітрію», землю, що дає рожеві солі, - «окисом тербію», а складову, що дає темно-жовтий оксид і безбарвні солі, - «ербієм». Пізніше ербій і тербій переплутали.

У 1875 р. В. Хиллебранд і Т. Нортон (Вашингтон, США) вперше виділили церій.

У 1878 р. Поль-Еміль Лекок де Буабодран (Париж, Франція) відкрив елемент самарій у мінералі самарськіті, знайденому на Уралі гірським інженером Самарським. У цьому ж році Ж. Ш. Галиссар де Мариньяк (Женева, Швейцарія), досліджуючи окис ербію, виділив з рожевих солей безбарвну речовину, названу ним сіллю ітербію. У 1879 р. шведський хімік Нільсон з солі ітербію Мариньяка виділив сіль нового елемента скандію (від лат. Scandia - Скандинавія).

Ж.-Л. Соре (Женева, Швейцарія) виявив «розділення» в спектрі фракцій земель Мариньяка, розташованих між тербієм та ербієм, і припустив існування елемента X, який хімік П. Т. Клеве (Упсала, Швеція) в 1879 р. назвав гольмієм (від лат. Holmia - Стокгольм). У тому ж році Клеве вперше виявив тулій (Thule - давня назва Скандинавії).

У 1880 р. Галиссар де Мариньяк відкрив новий елемент - гадоліній (названий на честь Гадоліна). Він був виділений в 1886 р. Лекок де Буабодраном з солей самарію. У 1886 р. Лекок де Буабодран спектральним методом відкрив у гольмії ще один елемент - диспрозій («диспрозітос» (грец.) - важкодоступний).

У 1885 р. Ауер фон Вельсбах (Відень, Австрія) знайшов, що дидим складається з двох елементів: неодиму (грец. - «новий близнюк»), що має солі червоно-фіолетового кольору, і празеодиму (грец. - «зелений близнюк»), що дає солі зеленого кольору.

Європій (названий на честь Європи) відкрив у 1901 р. Е.-А. Демарсе (Париж, Франція), лютецій (лат. Lutetia - старовинна назва Парижа) - у 1907 р. Ж. Урбен (Париж, Франція) і незалежно Ч. Джеймс в Університеті Нью-Гемпшира (США). Оскільки саме Урбен виділив препарати сполук Lu, було прийнято запропоновану ним назву.

| Елемент   | Сим-вол | Порядковий номер | Атомна маса | Електронна конфігурація | Мета-левий радіус атома, нм | Радіус іона $E^{3+}$ , нм | Потенціал іонізації, еВ |       |       | Відносна електронегативність (за Полінгом) |
|-----------|---------|------------------|-------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|-------|-------|--|
|           |         |                  |             |                         |                             |                           | I                       | II    | III   |  |
| скандій   | Sc      | 21               | 44,956      | $3d^1 4s^2$             | 0,164                       |                           | 6,54                    | 12,80 | 24,75 | 1,3  |
| ітрій     | Y       | 39               | 88,906      | $4d^1 5s^2$             | 0,181                       |                           | 6,38                    | 12,23 | 20,51 | 1,3  |
| лантан    | La      | 57               | 138,906     | $5d^1 6s^2$             | 0,187                       | 0,104                     | 5,61                    | 11,43 | 19,17 | 1,1  |
| церій     | Ce      | 58               | 140,1       | $4f^1 5d^1 6s^2$        | 0,183                       | 0,102                     | 6,54                    | 12,31 | 19,87 | 1,1  |
| празеодим | Pr      | 59               | 140,908     | $4f^3 6s^2$             | 0,182                       | 0,100                     | 5,76                    | 11,54 | 20,96 | 1,1  |
| неодим    | Nd      | 60               | 144,24      | $4f^4 6s^2$             | 0,182                       | 0,099                     | 6,31                    | 12,09 | 21,51 | 1,2  |
| прометій  | Pm      | 61               | 144,913     | $4f^5 6s^2$             | 0,180                       | 0,098                     | 5,9                     | 11,7  | 22,0  | -  |
| самарій   | Sm      | 62               | 150,36      | $4f^6 6s^2$             | 0,181                       | 0,097                     | 5,6                     | 11,4  | 24,0  | 1,2  |
| европій   | Eu      | 63               | 151,965     | $4f^7 6s^2$             | 0,202                       | 0,097                     | 5,67                    | 11,24 | 24,56 | -  |
| гадоліній | Gd      | 64               | 157,25      | $4f^7 5d^1 6s^2$        | 0,179                       | 0,094                     | 6,16                    | 12,0  | 20,5  | 1,1  |
| тербій    | Tb      | 65               | 158,925     | $4f^9 6s^2$             | 0,177                       | 0,089                     | 6,74                    | 12,52 | 21,02 | 1,2  |
| диспрозій | Dy      | 66               | 162,50      | $4f^{10} 6s^2$          | 0,177                       | 0,088                     | 6,82                    | 12,60 | 21,83 | -  |
| гольмій   | Ho      | 67               | 164,930     | $4f^{11} 6s^2$          | 0,176                       | 0,086                     | 6,99                    | 12,7  | 22,2  | 1,2  |
| ербій     | Er      | 68               | 167,26      | $4f^{12} 6s^2$          | 0,175                       | 0,085                     | 6,7                     | 12,5  | 22,4  | 1,2  |
| тулій     | Tm      | 69               | 168,934     | $4f^{13} 6s^2$          | 0,174                       | 0,085                     | 6,6                     | 12,4  | 23,9  | 1,2  |
| ітербій   | Yb      | 70               | 173,04      | $4f^{14} 6s^2$          | 0,193                       | 0,081                     | 6,22                    | 12,10 | 25,6  | 1,1  |
| лютецій   | Lu      | 71               | 174,967     | $4f^{14} 5d^1 6s^2$     | 0,174                       | 0,080                     | 6,15                    | 12,0  | 23,7  | 1,2  |

| Елемент | Вміст у земній корі, мас. частки, % | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{кпл}}, ^\circ\text{C}$ | Ступінь окиснення | $E^0$ М <sup>3+</sup> /М, В | Забарвлення іонів $E^{3+}$ | $\mu, \text{м.Б.} (E^{3+})$ | $\Delta H_{\text{ув}}, \text{кДж/моль}$ | $E_2O_3$ , моль     | $\Delta G^0_{\text{ув}}, \text{кДж/моль}$ | EF <sub>3</sub> |
|---------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|---------------------|---|-----------------|
| Sc      | $6,0 \cdot 10^{-4}$                 | 3,02                       | 1539                            | 2700                             | +3                | -2,08                       | безбарвний                 | 0                           | -1906                                   |                     | -1540                                     |                 |
| Y       | $2,8 \cdot 10^{-3}$                 | 4,47                       | 1526                            | 3340                             | +3                | -2,37                       | безбарвний                 | 0                           | -1894                                   |                     | -1581                                     |                 |
| La      | $1,8 \cdot 10^{-3}$                 | 6,16                       | 920                             | 3470                             | +3                | -2,52                       | безбарвний                 | 0                           | -1785                                   |                     | -1653,9                                   |                 |
| Ce      | $4,5 \cdot 10^{-3}$                 | 6,78                       | 804                             | 3450                             | +3, +4            | -2,48                       | безбарвний                 | 2,58                        | -1797 (1091)                            | (CeO <sub>2</sub> ) | -1642,2                                   |                 |
| Pr      | $7,0 \cdot 10^{-4}$                 | 6,77                       | 932                             | 3510                             | +3, +4            | -2,46                       | жовто-зелений              | 3,61                        | -1839                                   |                     | -1634,2                                   |                 |
| Nd      | $2,5 \cdot 10^{-3}$                 | 7,01                       | 1024                            | 3030                             | +3                | -2,43                       | червонуватий               | 3,61                        | -1827                                   |                     | -1637,2                                   |                 |
| Pm      | -                                   | 7,26                       | 1170                            | 3000                             | +3                | -2,42                       | рожевий, жовтий            | -                           | -                                       |                     | -1611,2                                   |                 |
| Sm      | $7,0 \cdot 10^{-4}$                 | 7,54                       | 1072                            | 1800                             | +2, +3            | -2,41                       | жовтий                     | 1,5                         | -1822                                   |                     | -1623,2                                   |                 |
| Eu      | $1,2 \cdot 10^{-4}$                 | 5,25                       | 826                             | 1440                             | +2, +3            | -2,40                       | біло-рожевий               | 3,4                         | -1659                                   |                     | -1537,6                                   |                 |
| Gd      | $1,0 \cdot 10^{-3}$                 | 7,90                       | 1312                            | 3280                             | +3                | -2,40                       | безбарвний                 | 7,9                         | -1818                                   |                     | -1637,2                                   |                 |
| Tb      | $1,5 \cdot 10^{-4}$                 | 8,27                       | 1450                            | 3227                             | +3, +4            | -2,39                       | безбарвний                 | 9,7                         | -1864                                   |                     | -1631,2                                   |                 |
| Dy      | $4,5 \cdot 10^{-4}$                 | 8,54                       | 1407                            | 2335                             | +3                | -2,35                       | жовто-зелений              | 10,5                        | -1860                                   |                     | -1642,6                                   |                 |
| Ho      | $4,3 \cdot 10^{-4}$                 | 8,78                       | 1409                            | 2587                             | +3                | -2,32                       | коричнево-жовтий           | 10,5                        | -1881                                   |                     | -1637,2                                   |                 |
| Er      | $4,0 \cdot 10^{-4}$                 | 9,05                       | 1522                            | 2857                             | +3                | -2,30                       | рожевий                    | 9,5                         | -1848                                   |                     | -1621,3                                   |                 |
| Tm      | $8,0 \cdot 10^{-5}$                 | 9,32                       | 1545                            | 1947                             | +3                | -2,28                       | біло-зелений               | 7,3                         | -1885                                   |                     | -1617,9                                   |                 |
| Yb      | $3,0 \cdot 10^{-4}$                 | 6,96                       | 821                             | 1211                             | +2, +3            | -2,27                       | безбарвний                 | 4,53                        | -1814                                   |                     | -1581,1                                   |                 |
| Lu      | $1,0 \cdot 10^{-4}$                 | 9,84                       | 1663                            | 3412                             | +3                | -2,25                       | безбарвний                 | 0                           | -1876                                   |                     | -1624                                     |                 |

Останнім з РЗЕ в 1945 р. був відкритий прометій (від грец. героя Прометея). Його відкрили Дж. Марінський, Л. Гленденін і Ч. Корієлл (Ок-Ридж, Теннессі, США) серед радіоактивних осколків розпаду урану.

#### Поширення у природі

РЗЕ не такі вже й рідкісні. Навіть малопоширеніші з них - лютецій, європій, тулій, гольмій - мають кларк вище, ніж у срібла, кадмію, ртуті, селену. Менш рідкісні РЗЕ - лантан, церій, ітрій - за поширеністю порівнянні зі свинцем і міддю. Вміст скандію у земній корі приблизно такий самий, як миш'яку, і в 2 рази більший, ніж у бору. РЗЕ трапляються тільки у вигляді сполук.

З точки зору знаходження в природі РЗЕ діляться на дві групи: церієву (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) та ітрієву (Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), оскільки в одних природних мінералах трапляються переважно церієві землі, а в інших - ітрієві.

Основним джерелом РЗЕ є мінерал монацит (Ce, La, ... Th)PO<sub>4</sub> - суміш фосфатів РЗЕ, що містить також деяку кількість фосфату і силікату торію. РЗЕ трапляються також у вигляді фторидів, фторкарбонатів, силікатів у тісному зв'язку один з одним.

Скандій утворює власні мінерали:

ScPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O - стерегит,

(Y, Sc)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - тортвейтит.

Крім того, скандій міститься в каситеритах (SnO<sub>2</sub>), вольфрамітах Mn, Fe)WO<sub>4</sub>, уранових рудах, титаномагнетитових, цирконієвмісних рудах. До 0,01 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> містять боксити.

Промисловими рудами ітрію є

YPO<sub>4</sub> - ксенотим, де Y ізоморфно заміщають Eu, Gd, ...

Y<sub>2</sub>FeBe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub> - гадолініт (ітербит).

Ітрій міститься також в уранових, ніобієвих, торієвих, тантало-ніобієвих та інших рудах.

Важливими мінералами для вилучення РЗЕ є EFCO<sub>3</sub> - бастнезит, Na, Ca, E)<sub>2</sub>(Ti, Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - лопарит, (Σ РЗЕ)F<sub>3</sub>CaCO<sub>3</sub> - ітропаризит, где Σ РЗЕ - сума РЗЕ ітрієвої групи.

Церій міститься також у силікаті Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - церит, містить також La, Dy і воду.

Ізотопний склад. Скандій та ітрій мають лише по одному ізотопу: <sup>45</sup>Sc і <sup>89</sup>Y, лантан - два основних ізотопи: <sup>139</sup>La (99,91 %) і <sup>138</sup>La (0,089 %). Лантаноїди з непарними номерами мають по одному природному ізотопу, а з парними - по 7 (винятки: Eu і Lu - по 2, Er - 6, Ce - 4 природних ізотопи).

Електронна будова. <sup>21</sup>Sc [Ar]3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup>, <sup>39</sup>Y [Kr]4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup>, <sup>57</sup>La [Xe]5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>. Скандій, ітрій і лантан – перші d-елементи у IV, V, VI періодах відповідно. У елементів, наступних за лантаном, послідовно заповнюються 4f-орбітали. Оскільки число цих орбіталей 7, на них можуть знаходитися максимально 14 електронів.

|                                  |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |   |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
| <sup>58</sup> Ce 4f <sup>2</sup> | <sup>59</sup> Pr 4f <sup>3</sup>  | <sup>60</sup> Nd 4f <sup>4</sup>  | <sup>61</sup> Pm 4f <sup>5</sup>  | <sup>62</sup> Sm 4f <sup>6</sup>  | <sup>63</sup> Eu 4f <sup>7</sup>  | <sup>64</sup> Gd 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>  |
| <sup>65</sup> Tb 4f <sup>9</sup> | <sup>66</sup> Dy 4f <sup>10</sup> | <sup>67</sup> Ho 4f <sup>11</sup> | <sup>68</sup> Er 4f <sup>12</sup> | <sup>69</sup> Tm 4f <sup>13</sup> | <sup>70</sup> Yb 4f <sup>14</sup> | <sup>71</sup> Lu 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> |

При переході від скандію до лантану атомні радіуси збільшуються (збільшується число електронних оболонок). При переході від лантану до лютецію вони зменшуються, оскільки йде заповнення внутрішніх електронних оболонок і

відбувається стиснення оболонок при збільшенні заряду ядра і числа електронів на ній («лантаноїдне стиснення»).

У ряді 4f-елементів спостерігається загальна тенденція до зростання першого потенціалу іонізації  $I_1$ , але слід зазначити наявність максимумів, що відповідають вакантному ( $f^0$ ), наполовину заповненому ( $f^7$ ) і завершеному ( $f^{14}$ ) 4f-підрівням, що мають підвищену стійкість. Подібним чином змінюються  $I_2$  і  $I_3$ .

Магнітні та спектральні властивості. Лантан і лантаноїди (за винятком ітербію та лютецію, що мають заповнений f-підрівень) парамагнітні при кімнатній температурі. Для деяких елементів ітрієвої підгрупи (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) при зниженні температури відбувається перехід у феромагнітний стан.

Іони Ce(IV) і Yb(II), так само як і іони La(III) і Lu(III), діамагнітні, а Tb(III) та Eu(II) виявляють парамагнітні властивості, причому ефективний магнітний момент цих іонів близький до магнітного моменту Gd(III). Разом з тим магнітний момент Pr(IV) збігається з таким для Ce(III), а магнітні моменти Sm(II) та Eu(III) практично однакові. Таким чином, ізоелектронні іони містять однакове число неспарених електронів на 4f-підоболонці.

Спектральні властивості лантаноїдів істотно відрізняються від властивостей перехідних елементів d-групи, оскільки ці властивості визначаються 4f-елекtrонами, які дуже ефективно екрановані від зовнішніх впливів  $5s^2$  і  $5p^6$ -оболонками. Тому у випадку різних 4f<sup>n</sup>-конфігурацій координаційне оточення мало впливає на стан атома і розщеплення відповідних смуг у зовнішньому полі дуже незначне, смуга, що спостерігається, буде дуже вузькою, а сполука – забарвленою. Всі смуги поглинання лантаноїдів у видимій та ближній УФ-областях спектра мають характер ліній.

Однак у деяких випадках трапляються і досить широкі смуги, які слід віднести до переходів f-електронів на d-, s- або p-рівні.

Забарвлення іонів  $E^{3+}$  закономірно змінюється відповідно до числа 4f-електронів. Так, іони з електронною конфігурацією  $4f^0$ ,  $4f^7$ ,  $4f^{14}$ ,  $4f^1$ ,  $4f^{13}$  безбарвні, інші забарвлені. Забарвлення відповідних аква-іонів, розташованих на однакових відстанях від початку і кінця ряду і містять однакове число неспарених електронів, збігається. Наприклад, солі празеодиму і тулію забарвлені у зелений колір, ербію та неодиму – в рожево-фіолетовий.

Ступені окиснення. Єдиний та найстійкіший для всіх елементів ІІВ групи ступінь окиснення +3, пов'язаний з віддачею трьох валентних електронів і з переходом до електронної конфігурації атомів передуючих їм благородних газів. Деякі лантаноїди, крім зазначеного головного ступеня окиснення, також виявляють ступінь окиснення +2 і +4, причому по ряду ступінь окиснення +4 і +2 періодично повторюється, що обумовлено прагненням до придбання стійких станів  $f^0$ ,  $f^7$ ,  $f^{14}$ .

Для церію, празеодиму та тербію разом зі ступенем окиснення +3 характерний ступінь окиснення +4, а для самарію, європію і ітербію - +2. Стійкість ступенів окиснення лантаноїдів може бути пов'язана з будовою електронних оболонок і являє собою сумарний результат дії кількох факторів: тяжіння електронів до ядра, екранування одного електрона іншими, взаємного відштовхування і обмінної взаємодії електронів, а також термодинамічних і кінетичних факторів. Оскільки у Ln 4f-рівень лежить значно нижче 5d-рівня, енергія збудження значна, і не можна

очікувати переходу більше ніж одного-двох електронів на 5d-підрівень. Характерний для всієї групи ступінь окиснення +3, заснований на збудженому стані атома:  $4f^n \rightarrow 5d^1, 6s^2 \rightarrow 6s^1 6p^1$ . Найстійкіші ступені окиснення  $E^{+2}$  і  $E^{+4}$  утворюють елементи, що набувають при цьому стійких електронних конфігурацій  $f^0, f^7, f^{14}$ , а також елементи, близькі до них. Так,  $Ce^{+4}$  і  $Tb^{+4}$  набувають конфігурації  $f^0$  і  $f^7$  відповідно, а  $Eu^{+2}$  і  $Yb^{+2} - f^7$  і  $f^{14}$ , рідше трапляється ступінь окиснення +4 для інших лантанодів:  $Pr^{+4} (f^2), Dy^{+4} (f^8), Ho^{+4} (f^9), Tm^{+4} (f^{13}), Sm^{+2} (f^6)$ .

#### Явище лантанодного стиснення

Властивості лантанодів виключно близькі, проте все ж відрізняються; при цьому деякі їхні властивості у ряді La-Lu змінюються монотонно, інші - періодично. Монотонна зміна властивостей пояснюється лантанодним стисненням. Явище лантанодного стиснення полягає в тому, що радіуси атомів і іонів значно і неухильно зменшуються у ряді La-Lu із збільшенням порядкового номера; таким чином, у лантану радіус найбільший, а у лютецію - найменший. Це явище виявив В. М. Гольдшмідт у 1924 р. Причина лантанодного стиснення така: оскільки 4f-підоболонка, яка заповнюється електронами, знаходиться всередині атомів, то збільшення об'єму, що спричинене збільшенням числа електронів у цій оболонці, компенсується всезростаючим притяганням електронів ядрами, позитивний заряд яких монотонно зростає від одного елемента до іншого.

Внаслідок лантанодного стиснення від La до Lu поступово посилюється міцність зв'язку валентних електронів і зменшується основність.

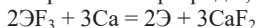
Слід зазначити, що зменшення розмірів атомів та іонів відбувається не зовсім регулярно.

Через лантанодне стиснення величини атомних та іонних радіусів перехідних елементів, що стоять у шостому періоді за La-Lu, дуже мало відрізняються від таких самих величин для їхніх аналогів у п'ятому періоді. Так, практично однакові радіуси Zr і Hf, мало розрізняються радіуси Nb і Ta тощо.

#### Добування металів

Для добування скандію його концентрати переводять у трифторид  $ScF_3$ , який кальційтермічно відновлюють до металу.

Кінцевою стадією добування усіх РЗЕ (після їх розділення) є або кальцій- або магнійтермія їхніх фторидів, хлоридів або оксидів:



або електроліз розплавів безводних галогенідів (фторидів і хлоридів).

Після переплавки і дистиляції у глибокому вакуумі чистота одержуваних РЗЕ сягає 99,99 %.

**Фізичні властивості.** Всі рідкісноземельні елементи (РЗЕ) у вигляді простих речовин - сріблясто-білі метали, які тьмяніють у вологому повітрі.

Скандій проявляє диморфізм: нижче 1334 °C стійка ГЦУ структура, а вище цієї температури - ОЦК гратка. Європій має ОЦК структуру, ітербій - ГЦК, самарій - ромбоєдричну, близьку до викривленої ГЦУ. Решта РЗЕ має ГЦУ структуру.

У характері зміни фізичних констант РЗЕ чітко проявляється внутрішня періодичність. Так, у європію та ітербію спостерігаються підвищені значення атомних радіусів, зниження густини та температури плавлення порівняно з їхніми сусідами по ряду РЗЕ. Саме у Eu ( $4f^7$ ) та Yb ( $4f^{14}$ ) формується заповнений відповідно

наполовину та повністю 4f-підрівень, що відповідає найстійкішим електронним конфігураціям. Через стійкість електронних конфігурацій та великі розміри атомів порівняно з іншими лантаноїдами атоми європію та ітербію у простих речовинах взаємодіють один з одним слабкіше і структура стає більш пухка (густина менша) та легше руйнується при нагріванні.

Метали церієвої підгрупи пластичні, порівняно м'які, причому їхня твердість зростає із збільшенням атомного номеру. Скандій та метали ітрієвої групи дещо твердіші; винятком є досить ковкий ітербій. Він має і електропровідність утричі більшу, ніж у інших РЗЕ, які за цим параметром наближуються до ртуті.

## Лекція 8

### **Хімічні властивості РЗЕ. Сполуки РЗЕ**

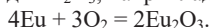
#### Хімічні властивості РЗЕ

За хімічною активністю РЗЕ порівнянні з лужно-земельними металами. Більшість з них за хімічної активністю близькі до магнію, але менш активні, ніж кальцій. У ряді Sc-Y-La властивості закономірно змінюються: від металу, чий сполуки амфотерні (Sc), до типового металу (La). Лантанойди виявляють глибоку аналогію у хімічних властивостях, оскільки електронні конфігурації зовнішнього і предзовнішнього електронних рівнів однакові, а іонні радіуси досить близькі.

Найбільш реакційноздатні РЗЕ церієвої підгрупи, а метали ітрієвої підгрупи інертніші.

Металеві РЗЕ у чистому вигляді (без добавок нерідкісноземельних складових) нестійкі у вологому повітрі. У результаті взаємодії з парами  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$ , що містяться в атмосфері, досить швидко переходять в основні гідратовані карбонати змінного складу  $\text{M}(\text{OH})_3 \cdot \text{uM}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{zH}_2\text{O}$ . Для запобігання окиснення киснем і вологою повітря багато лантанойдів зберігають під гасом, як лужні та лужноземельні метали.

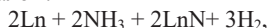
При нагріванні РЗЕ реагують з більшістю неметалів, а при сплавленні - з металами. При підвищеній температурі РЗЕ легко окиснюються, утворюючи оксиди  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , наприклад:



Однак є винятки. Так, церій утворює діоксид  $\text{CeO}_2$ , а тербій і празеодим – складні оксидні фази  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{PrO}_{1.83}$ ) і  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  ( $\text{TbO}_{1.75}$ ), в яких частина атомів знаходиться в ступені окиснення +4. Ітрії завдяки міцності оксидної плівки не окиснюються киснем повітря аж до 1000 °C.

При сплавленні з сіркою утворюються сульфіді  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , а при взаємодії з галогенами – тригалогеніди  $\text{LnX}_3$ . Реакція РЗЕ з воднем перебігає з виділенням тепла, але для її ініціювання потрібне нагрівання до 400 °C, при цьому утворюються гідриди  $\text{MH}_2$  і  $\text{MH}_3$ .

Нітриди лантанойдів синтезують, пропускаючи аміак над розплавленим металом:

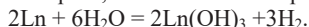


а фосфіди  $\text{LnP}$  і карбіди  $\text{Ln}_2\text{C}_3$  – взаємодією простих речовин.

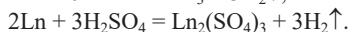
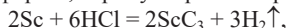
Висока енергія кристалічної ґратки і надзвичайно низьке значення ентальпії утворення оксидів обумовлюють використання лантану і інших РЗЕ як відновників у металотермії:



Скандій не розчиняється у воді внаслідок наявності міцної плівки оксиду на його поверхні, а інші метали енергійно розкладають воду:



РЗЕ розчиняються в розбавлених кислотах, за винятком плавикової і фосфорної, через утворення нерозчинних фторидів і фосфатів:



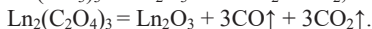
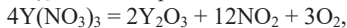
Всі метали добре розчиняються у розбавленій азотній кислоті:

$8\text{Ln} + 30\text{HNO}_3(\text{розб.}) = 8\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_4\text{NO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ ,  
і в концентрованій сірчаній кислоті:

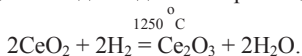


З розчинами і розплавами гідроксидів лужних елементів РЗЕ не взаємодіють.

Оксиди РЗЕ. Всі РЗЕ утворюють стійкі оксиди в ступені окиснення +3.  $\text{E}_2\text{O}_3$  виходять при нагріванні металів з  $\text{O}_2$ , а також при прожарюванні відповідних гідроксидів  $\text{E}(\text{OH})_3$ , нітратів  $\text{E}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , карбонатів  $\text{E}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , оксалатів  $\text{E}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , наприклад:

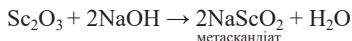


Гідроксиди та солі церію(III) в цих умовах окиснюються киснем повітря до діоксиду  $\text{CeO}_2$ , а аналогічні сполуки празеодиму і тербію – до змішаних оксидів(III, IV). Синтез оксидів цих елементів в ступені окиснення +3 проводять відновленням вищих оксидів воднем або розкладанням карбонатів у відновній атмосфері:



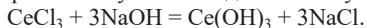
Оксиди РЗЕ - безбарвні (більшість) кристалічні порошки, тугоплавкі, гігроскопічні, але важкорозчинні у воді речовини.

Вони є найміцнішими кисневими сполуками. Негативні величини ентальпій їхнього утворення значно більші, ніж для оксиду алюмінію. Оксиди інтенсивно (з виділенням теплоти) взаємодіють з водою з утворенням відповідних гідроксидів  $\text{E}(\text{OH})_3$ , а також розчиняються у мінеральних кислотах, поглинають з повітря вуглекислий газ. У реакції взаємодії  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  з лугом проявляються його амфотерні властивості:



$\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{La}_2\text{O}_3$  практично неамфотерні.

Гідроксиди РЗЕ. Гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_3$  у вигляді драглистих осадів добувають дією розчинів лугів або водного аміаку на розчинні солі РЗЕ. Наприклад:



$\text{Sc}(\text{OH})_3$  можна добути також гідролітичним осадженням тіосульфатом:



Це окисно-відновна реакція, на якій засновано кількісне (гравіметричне) визначення скандію.

Гідроксиди дуже слабо розчинні у воді. Розчинність гідроксидів зростає в ряді  $\text{Sc}-\text{Y}-\text{La}$ : рДР  $\text{Sc}(\text{OH})_3 = 28$ , рДР  $\text{Y}(\text{OH})_3 = 22.8$ , рДР  $\text{La}(\text{OH})_3 = 18.9$ . А всі гідроксиди лантанноїди характеризуються приблизно такою самою розчинністю, як  $\text{Y}(\text{OH})_3$  (рДР~22-23).

Основність гідроксидів  $\text{M}(\text{OH})_3$  зростає у ряді  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  -  $\text{Y}(\text{OH})_3$  -  $\text{La}(\text{OH})_3$  -  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  і падає у ряді  $\text{La}(\text{OH})_3$  -  $\text{Lu}(\text{OH})_3$ . Гідроксид скандію - амфоліт з більш сильно вираженими основними властивостями.

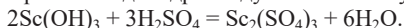
Гідроксиди інших РЗЕ являють собою досить сильні основи.

$\text{La}(\text{OH})_3$  за звичайних умов взаємодіє з кислотами, поглинає  $\text{CO}_2$ , з амонійних сполук при нагріванні витискує аміак.

При нагріванні  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  або  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  з основними оксидами і лугами утворюються метаскандіати, а у розчинах утворюються гідроксоскандіати:



При взаємодії гідроксиду з кислотами утворюються солі:



Зменшення основності у ряді лантанодів пов'язане із зменшенням іонних радіусів  $\text{E}^{3+}$  в результаті лантанодного стиснення. Із зменшенням іонних радіусів зростає їх питомий заряд і зв'язок з киснем стає міцнішим. Тому гідроксиди останніх лантанодів - ітербію і лютецію - проявляють слабку амфотерність і примикають в цьому відношенні до  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ .

При нагріванні гідроксиди втрачають воду.

Сульфід РЗЕ  $\text{E}_2\text{S}_3$  утворюються при взаємодії цих металів із сіркою або  $\text{E}_2(\text{SO}_4)_3$  із С (при нагріванні).  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  жовтого кольору, в кислотах і лугах не розчиняється, водою повністю гідролізується.

Гідриди. При нагріванні з воднем Sc, Y, La утворюють гідриди  $\text{EH}_2$  (при нестачі водню) і  $\text{EH}_3$  (при надлишку водню). Це тверді речовини сірого або чорного кольору, електропровідні. Гідриди  $\text{EH}_2$  на відміну від гідридів інших d-елементів легко окиснюються киснем і реагують з водою з виділенням  $\text{H}_2$  (подібно гідридам s-елементів).

Солі РЗЕ. Як правило, в солях РЗЕ тривалентні, наприклад  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Найхарактерніші для РЗЕ солі кисневмісних кислот, відомі також тригалогеніди. Нітрати, перхлорати, сульфати і ацетати розчинні у воді краще, ніж карбонати, фосфати і особливо оксалати. Розчинність нітратів зі збільшенням порядкового номера РЗЕ спочатку падає, а потім знову зростає, так що мінімум розчинності припадає на  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ . Розчинність сульфатів РЗЕ аналогічно розчинності сульфатів лужноземельних металів знижується зі зростанням порядкового номера.

Солі сильних кислот (сульфати, нітрати, хлориди, перхлорати) у водних розчинах лише незначною мірою гідролізовані (ступінь гідролізу зростає зі зменшенням іонного радіусу металу (тобто в ряду La – Lu). Виділити ж з водних розчинів нітрити, ціаніди або сульфідні лантанодів не вдається через незворотний гідроліз; синтез цих сполук здійснюють у неводних середовищах, наприклад в тетрагідрофурані.

Іони  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  безбарвні; в ряді La-Lu іони  $\text{Ln}^{3+}$ , як правило, забарвлені, причому має місце періодична повторюваність їхнього забарвлення.

З водних розчинів солі кристалізуються з 6 (Sc, Y) і більше (для Lu) молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

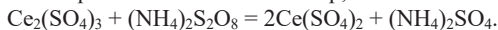
Подібно до алюмінію, РЗЕ утворюють подвійні солі з сульфатами, нітратами, карбонатами лужних металів:  $\text{M}_2^1\text{SO}_4 \cdot \text{E}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2^1\text{CO}_3 \cdot \text{E}_2(\text{CO}_3)_3$ .

Для розділення лантанодів важлива розчинність їхніх подвійних сульфатів. Подвійні сульфати лантанодів поділяються на три групи: церієва (La, Ce, Pr, Nd) - важкорозчинні; тербієва (Gd, Tb, Eu, Dy) - помірно розчинні; ітрієва (Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) - добре розчинні.

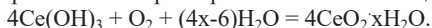
Крім солей E(III), церій утворює ряд солей  $Ce^{4+}$ , а європій -  $Eu^{2+}$ . Дещо меншу тенденцію до утворення солей E(II) виявляють ітербій і самарій. Празеодим і тербій утворюють діоксиди, але не утворюють солей E(IV).

#### Сполуки церію(IV)

При дії на солі церію(III) персульфатом амонію у сірчанокислому середовищі, діоксиду свинцю в азотнокислому розчині, вісмутатом натрію і іншими окисниками розчин забарвлюється в жовтий колір, властивий сполукам церію(IV):

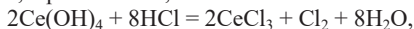


Найлегше окиснення перебігає у лужному середовищі: гідроксид церію(III) на повітрі повільно перетворюється на жовтий гідроксид церію(IV):

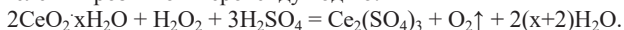


Процес можна прискорити додаванням хлорної (бромної) води, розчину гіпохлориту.

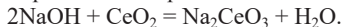
У кислих розчинах сполуки церію(IV) виступають як досить сильні окисники ( $E^\circ Ce^{4+}/Ce^{3+} = 1,61$  В). Вони окиснюють концентровану соляну кислоту, йодид калію, сірчистий газ, етанол:



Відновлення церію(IV) може бути здійснено при обробці гідроксиду церію(IV) підкисленим розчином пероксиду водню:



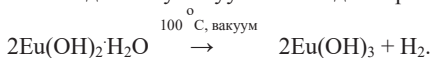
Гідроксид  $Ce(OH)_4$  виходить по обмінній реакції у водному розчині у вигляді драглистого осаду змінного складу  $CeO_2 \cdot xH_2O$ . На відміну від  $Ce(OH)_3$  він проявляє амфотерні ознаки. При сплавленні  $CeO_2 \cdot xH_2O$  утворюються церати(IV):



#### Сполуки європію, ітербію і самарію(II)

Іони  $Eu$ ,  $Yb$ ,  $Sm(II)$  добувають відновленням E(III) цинком у кислому розчині.

У водних розчинах найстійкіші сполуки європію(II). Іон  $Eu^{2+}$ , беручи до уваги підвищену стійкість наполовину заповненого f-підрівня, нагадує іон  $Sr^{2+}$ , що має з іоном  $Eu^{2+}$  близький іонний радіус. Саме цим пояснюється схожість сполук європію(II) і лужноземельних металів. Так, карбонат і сульфат європію(II) безбарвні, нерозчинні у воді, а гідроксид європію(II) проявляє властивості лугів. Однак на відміну від лужноземельних металів для сполук європію(II) характерні відновні властивості ( $E^\circ Eu^{3+}/Eu^{2+} = -0,34$  В). Наприклад, гідрат гідроксиду європію(II) при спробі зневоднення у вакуумі взаємодіє з кристалізаційною водою:



Жовті іони ітербію(II) і криваво-червоні іони самарію(II) розкладають воду з виділенням кисню.

Галогеніди. Трифториди  $EF_3$  практично нерозчинні у воді, а решта  $EG_3$  розчинні не лише у воді з утворенням кристалогідратів, але також розчиняються у нижчих спиртах.

Фториди добувають дією  $MF$  в розчині на солі  $Sc$ ,  $Y$ ,  $La$ .

Хлориди  $ECl_3$  добувають прямим синтезом, дією  $HCl$  або  $Cl_2$  на  $E_2S_3$  або на нагріту суміш  $E_2O_3$  з  $C$ , а також нагріванням  $E_2O_3$  з  $NH_4Cl$ :



Броміди  $\text{EBr}_3$  добувають при дії газоподібного  $\text{HBr}$  на  $\text{ECl}_3$  або  $\text{E}_2\text{S}_3$ . Йодіди  $\text{EI}_3$  утворюються при взаємодії металів підгрупи ШВ с  $\text{I}_2$ ,  $\text{ECl}_3$  з  $\text{HI}$  (г),  $\text{E}_2\text{O}_3$  з  $\text{NH}_4\text{I}$ .

У ряді  $\text{Cl} - \text{Br} - \text{I}$  стійкість тригалогенідів знижується, тому деякі дийодиди можна добути термолізом йодидів РЗЕ(III).

Дигалогеніди (хлориди, броміди та йодіди) відомі для неодиму, самарію, європію, диспрозію, тулію та ітербію. Загальним методом синтезу є відновлення їхніх тригалогенідів цинком або рідкісноземельним металом.



Вони мають іонну кристалічну ґратку і нагадують галогеніди лужноземельних елементів, але на відміну від них є сильними відновниками, виділяючи з води водень.

Цікаво, що дийодиди лантану, церію та празеодиму характеризуються металевим блиском, мають металеву провідність, що передбачає наявність в них атомів РЗЕ в ступені окиснення +3 і вільних електронів:  $\text{Ln}^{3+}(\text{I})_2\text{e}^-$ .

## Лекція 9

### Комплексні сполуки, розділення та застосування РЗЕ

#### Комплексні сполуки РЗЕ

Sc, Y, La схильні до комплексоутворення, а у лантанодів комплексоутворююча здатність невелика. Це пов'язано з несприятливою для орбітальної гібридизації електронною структурою лантанодів, оскільки 4f-оболонки, що добудовуються, розташовані занадто глибоко. Крім того, вакантні 5d-, і 6s- і 6p-орбіталі (для іонів  $E^{3+}$ ) беруть мало участі у комплексоутворенні. Таким чином, домінуючим чинником в утворенні координаційних сполук для РЗЕ залишається електростатичне притягання між іонами  $E^{3+}$  і лігандами.

У межах підгрупи координаційні числа елементів ростуть: для Sc типове к. ч. 6, у Y і La воно сягає 8 і 9, а у комплексах лантанодів може змінюватися в інтервалі 6-12. У бромідних та хлоридних комплексах к. ч. лантанодів, як правило, дорівнює 6:  $[PrCl_6]^{3-}$ ,  $[NdBr_6]^{3-}$ ,  $[DyBr_6]^{3-}$ ; у сульфатних, тиоціанатних, оксалатних та хроматних комплексах - 8:  $[Sm(CrO_4)_2]^{-}$ ,  $[Pr(CrO_4)_2]^{-}$ ; в йодидних та броматних - 9:  $[NdI_9]^{6-}$ ,  $[Gd(BrO_3)_9]^{6-}$ ,  $[PrI_9]^{6-}$ .

Так само як Ca(II), РЗЕ дають нестійкі комплекси із звичайними лігандами, такими як аміак, ціанід-, нітрат-, сульфат-, тиосульфат-, галогенід-іони.

Стойкість комплексів, як правило, зменшується у ряді Sc-Y-La, а у ряді лантанодів стійкість збільшується із зростанням порядкового номера у ряді La-Lu.

Наприклад, для комплексів  $EF^{2+} \lg\beta$  становлять:

| Sc   | Y    | La   | Ce   | Gd   |
|------|------|------|------|------|
| 7,08 | 4,81 | 3,56 | 3,99 | 3,46 |

а для комплексів  $EOH^{2+} \lg\beta$  дорівнюють:

| Sc   | Y    | La   | Ce   | Nd   | Lu   |
|------|------|------|------|------|------|
| 9,12 | 4,92 | 3,30 | 4,60 | 5,50 | 7,40 |

Стойкість комплексів різко підвищується при взаємодії  $E^{3+}$  з полідентатними лігандами, зокрема, з полікарбовоними кислотами з утворенням хелатних ацидокомплексів; при цьому відчутнішою стає і різниця між комплексами різних РЗЕ. Наприклад, для комплексів з ЕДТА ( $H_4L$ ) складу  $EL^{-} \lg\beta$  становлять:

( $H_4L$ ) складу  $EL^{-} \lg\beta$  становлять:

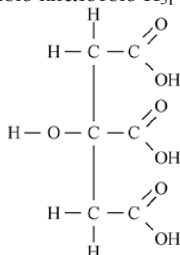
| Sc   | La   | Ce    | Dy    | Lu  |
|------|------|-------|-------|-----|
| 23,0 | 15,5 | 15,81 | 17,98 | ≈19 |

Велика різниця між  $K_{ст}$  у цьому випадку пояснюється тим, що полідентатний ліганд, що утворює комплекс із РЗЕ, зазнає, входячи до складу такої сполуки, значної напруги - молекула органічного реагенту згинається, довжини зв'язків і валентні кути змінюють свою величину. Тому на властивостях складних хелатних комплексів невелика різниця у величинах іонних радіусів членів сімейства РЗЕ відображається набагато сильніше, ніж на властивостях сполук з монодентатними лігандами. У зв'язку з цим саме комплексні сполуки з полідентатними лігандами (ЕДТА, цитрат та ін.) зручно використовувати для розділення сумішей РЗЕ.

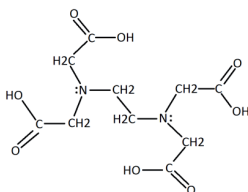
### Методи розділення РЗЕ

Сучасні методи розділення сумішей РЗЕ - іонообмінна хроматографія, багатоступенева екстракція, фракційна сублимація.

Метод іонообмінної хроматографії засновано на багаторазовому обміні іонами РЗЕ(III) між твердим іонообмінником і розчином. Першими координаційними сполуками, використаними для розділення сумішей РЗЕ методом іонного обміну, були цитрати - комплекси з лимонною кислотою  $H_3[C_6H_5O_7]$



Зараз замість лимонної кислоти як полідентатний ліганд зазвичай застосовують комплекси, наприклад ЕДТА:



Як було показано вище,  $lg\beta LaL^- = 15.5$ , а  $lg\beta LuL^- \approx 19$ . Через різницю у дисоціації комплексів складу  $[M^{III}L]^-$  концентрація незакомплексованих іонів РЗЕ в їхніх розчинах при однаковій сумарній концентрації різна. Тому при пропусканні розчину, що містить комплекси складу  $[M^{III}L]^-$  суміші РЗЕ, крізь колонку з катіонообмінною смолою іони  $M^{3+}$  різних РЗЕ затримуються в смолі не однаковою мірою. Іони  $M^+$  (у формі акваіонів, наприклад  $[M^{III}(H_2O)_9]^{3+}$ ) легких РЗЕ, комплекси  $[M^{III}L]^-$  яких менш міцні, містяться у розчині у більшій концентрації, ніж іони  $M^+$  важких РЗЕ. Тому іони легких РЗЕ більшою мірою поглинаються іонообмінною смолою і повільніше проходять крізь шар катіоніту, ніж іони важких РЗЕ. Отже, при введенні в колонку суміші РЗЕ у вигляді аніонних комплексів  $[M^{III}L]^-$  першими виходять з колонки розчини важких РЗЕ, а останніми - розчини легких РЗЕ.

Екстракційний метод розділення сумішей РЗЕ також заснований на тому, що комплекси різних РЗЕ з органічними лігандами дисоціюють неоднаковою мірою. При багатократній екстракції органічна фаза, що містить комплексоутворюючий реагент, утримує РЗЕ, комплекси яких міцніші (більш важкі РЗЕ), а водна фаза збагачується тими РЗЕ, які проявляють слабкі комплексоутворюючі властивості



Оскільки важкі РЗЕ сильніші комплексоутворювачі, ніж легкі РЗЕ, координаційні сполуки важких металів є термодинамічно стабільнішими. Тому можна підібрати такі умови, в яких комплекси легких РЗЕ будуть менше возгонятися через часткове руйнування, а комплекси важких РЗЕ, як термодинамічно стабільніші, будуть більшою мірою або навіть повністю переходити у газову фазу.

#### Застосування РЗЕ та їхніх сполук

Скандій, ітрій, лантан і лантанойди є компонентами ряду сплавів, що використовуються у сучасній техніці. Вони широко використовуються в ядерній техніці.

Мишметал - сплав лантанойдів з переважним вмістом церію і лантану.

Скандій, лантан, церій і мишметал застосовуються для поглинання залишкових газів у високовакуумних приладах (геттери).

Мишметали застосовуються як пірофорні сплави для стартерів автомобілів і літаків, а фероцерій (церій з 50 % заліза) використовується як кремій в запалюючих пристроях газових запальничок і плит.

Радіоактивний ізотоп ітрію  $^{90}\text{Y}$  застосовується у медицині для лікування пухлин, а радіоактивний ізотоп тулію  $^{170}\text{Tm}$  - для виготовлення портативних генераторів рентгенівських променів медичного призначення.

Лантанойди та їхні сполуки застосовують як матеріали в радіо- і електротехніці, електроніці, напівпровідниковій техніці, у виробництві комп'ютерів. Для виготовлення магнітів застосовують самарій, для феромагнітних матеріалів - оксиди скандію та ітрію. Кристалічні сполуки гадолінію, особливо  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , застосовують при отриманні вкрай низьких температур магнітним методом. Деякі лантанойди - компоненти нових надпровідних матеріалів з критичною температурою близько  $-180\text{ }^\circ\text{C}$ . У виробництві матеріалів, що мають високотемпературну надпровідність, застосовується оксид ітрію, надпровідниками є також металіди  $\text{ScIr}_2$ ,  $\text{YRu}_2$ ,  $\text{LaRu}_2$ ,  $\text{YIr}_2$ .

$\text{La}_2\text{O}_3$  використовується для виготовлення оптичних стекол з великим кутом заломлення (ширококутна оптика), захисних окулярів. Додатки оксидів лантанойдів використовуються для знебарвлення скла і для додання їм забарвлення. Так,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  надає склу яскраво-червоний колір,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  - зелений. Оксиди лантанойдів використовуються також для фарбування порцеляни, глазури, емалі. Оксиди РЗЕ є компонентами керамічних матеріалів і вогнетривких покриттів з підвищеними характеристиками міцності, тепло- і електроізоляційними властивостями. Тугоплавкий сульфід  $\text{CeS}$  - цінний матеріал для виготовлення тиглів, витримуючих у відновній атмосфері температури до  $2450\text{ }^\circ\text{C}$ . Оксиди гадолінію, самарію і європію входять до складу захисних керамічних покриттів від теплових нейтронів у ядерних реакторах.

Для виготовлення лазерних матеріалів використовують неодим, оксиди скандію та ітрію. З оксидів скандію та ітрію виготовляють також люмінофори, необхідні сучасній радіоелектронній техніці, зокрема, для кольорового телебачення. Оксид церію(III)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  входить до складу ковпачків люмінесцентних ламп.

Координаційні сполуки європію використовують у медицині для діагностики. Координаційну сполуку вводять в білок і за люмінесценцією сполуки європію *in vitro* визначають, у якому органі цей білок зосереджений.

Лантаноїди та їхні сполуки використовуються як каталізатори в органічному і неорганічному синтезах. Так, оксиди Sc, Y, La і лантаноїдів та інші сполуки використовують як каталізатори і промотори для каталізаторів, зокрема в нафтопереробній промисловості.

Дуже важлива область застосування РЗЕ - отримання акумуляторів водню на основі інтерметалідів, до складу яких входять перехідні метали і РЗЕ, наприклад  $\text{LaNi}_5$ .

Оксиди РЗЕ, що містять високий відсоток  $\text{CeO}_2$ , широко використовують як поліруючі порошки для шліфування скла (т. зв. полірит). А скло, що містить  $\text{CeO}_2$ , не тьмяніє під дією радіоактивних випромінювань і застосовується в атомній техніці.

Нітрати і фториди лантаноїдів застосовують для просочення вугілля дугових ламп, а безводні йодиди РЗЕ - в «галогенних» лампах.

## Лекція 10 **Активний та актиноїди**

**Електронна будова.** Для атомів актиноїдів, так само як і для атомів лантаноїдів, характерне заповнення електронами f-орбіталей. Однак для актинію і наступного за ним торію наявність електронів на 5f-підрівні не встановлено. Першим елементом, що містить 5f-електрони, є протактиній. У наступних елементів число електронів на 5f-підрівні послідовно зростає, досягаючи 14 у атома нобелію. Монотонне зростання числа f-електронів порушується, як і у випадку лантаноїдів, в середині ряду, що пов'язано з підвищеною стійкістю наполовину заповненого підрівня.

|                                      |                                      |                                      |                                     |                                      |  |                                 |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------|
| $^{89}\text{Ac}$<br>$6d^1 7s^2$      | $^{90}\text{Th}$<br>$6d^2 7s^2$      | $^{91}\text{Pa}$<br>$5f^2 6d^1 7s^2$ | $^{92}\text{U}$<br>$5f^3 6d^1 7s^2$ | $^{93}\text{Np}$<br>$5f^4 6d^1 7s^2$ | $^{94}\text{Pu}$<br>$5f^6 7s^2$          | $^{95}\text{Am}$<br>$5f^7 7s^2$ |
| $^{96}\text{Cm}$<br>$5f^7 6d^1 7s^2$ | $^{97}\text{Bk}$<br>$5f^8 6d^1 7s^2$ | $^{98}\text{Cf}$<br>$5f^{10} 7s^2$   | ...                                 | $^{102}\text{No}$<br>$5f^{14} 7s^2$  | $^{103}\text{Lr}$<br>$5f^{14} 6d^1 7s^2$ |                                 |

**Активний.** Грамові кількості актинію добути взаємодією оксиду з лантаном або торієм з подальшим очищенням шляхом сублімації у вакуумі.

За хімічними властивостями активний нагадує лантан, що пояснюється не лише подібними електронними конфігураціями, але й близькими іонними радіусами. Він швидко тьмяніє на повітрі, покриваючись плівкою оксиду  $\text{Ac}_2\text{O}_3$ , яка оберігає метал від подальшого окиснення. Незначне збільшення іонного радіусу при переході від лантану до актинію обумовлює зростання основності його сполук, велику ступінь іонності. Подібно лантану для актинію характерний лише ступінь окиснення +3. У водних розчинах він гідролізований лише незначною мірою. Солі його безбарвні, фосфат, карбонат і гідроксид мало розчинні у воді. Оксид актинію виявляє основні властивості, які зближують його з кальцієм.

**Поширення в природі.** Всі ізотопи елементів групи актиноїдів радіоактивні. Період напіврозпаду  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Pa}$  досить великий, тому торій, протактиній і уран трапляються у природі: U –  $2,5 \cdot 10^{-4}$  % (мас.), Th –  $8 \cdot 10^{-4}$  % (мас.), Pa – сліди. У незначних кількостях трапляються у природі також нептуній і плутоній. Інші актиноїди добути штучним шляхом за допомогою різних ядерних перетворень.

Торій і уран відносяться до розсіяних елементів, а протактиній – до рідкісних. Багаті ними мінерали трапляються досить рідко. Іноді трапляються родовища сполук у вигляді мінералів.

Промисловими мінералами торію є  
 $(\text{Ce}, \text{La}, \dots, \text{Th})\text{PO}_4$  – монацит (до 12 %  $\text{ThO}_2$ ),  
 $\text{ThSO}_4$  – торит (до 77 %  $\text{ThO}_2$ ),  
 $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$  – торіанит (до 93 %  $\text{ThO}_2$ ),  
 $\text{Th}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$  – торогуміт,  
 $(\text{U}, \text{PЗЕ}, \text{ThO}_2)_k(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$  – клеветт.

Відомо понад 100 мінералів, що містять уран, проте промислове значення мають лише деякі з них:

$(\text{UO}_2)_k(\text{UO}_3)_l(\text{PbO})_m$  – уранініт,  
 $\text{UO}_x$  (x = 2.0-2.6) – настуран,  
 $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (n = 1-3) – каріотит,  
 $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (n = 4-10) – тюямуніт,

$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 8-12$ ) – отеніт,  
(U, Th, Ce, Pr...)O<sub>8</sub> – уранова смоляна руда,  
(Y, Er, Ce, U, Th...)(Nb, Ta, Tc)<sub>2</sub>(O, OH)<sub>6</sub> – евксеніт.

Руди урану зазвичай містять не більше 0,5 % корисного мінералу. Протактиній супроводжує уран. В 1 г природного урану міститься  $3,4 \cdot 10^{-7}$  г Ра.

Відмінності у будові електронних оболонок і ступенях окиснення лантаноїдів та актиноїдів. Актиніоїди у багатьох відношеннях мають схожість з лантаноїдами. У обох груп елементів добуваються f-оболонки третього зовні електронного шару; будова ж зовнішнього і, як правило, передзовнішнього електронних шарів залишається незмінною.

Однак електрони, що знаходяться на зовнішній оболонці актиноїдів, слабкіше притягуються ядром порівняно із зовнішніми електронами лантаноїдів; між цими електронами і ядром знаходиться прошарок з внутрішніх оболонок, що складаються з великого числа електронів. У ряді актиноїдів спостерігається більший за силою, ніж у ряді лантаноїдів, ефект d- і f-стиснення, який нівелює відмінності в енергіях 6d- та 5f-орбіталей. Близькість енергій 5f-, 6d-, 7s- і 7p-орбіталей відображається на хімічних властивостях актиноїдів. Енергія переходу електрону з одного рівня на інший порівнянн з енергією хімічного зв'язку, що може забезпечити одночасну участь 5f- і 6d-електронів в утворенні хімічного зв'язку. Тому для актиноїдів характерна більша різноманітність ступенів окиснення, в тому числі і більш високих, ніж у сімействі лантаноїдів, у яких для електронних рівнів 4f- та 5d-розходження по енергії більш істотне. Актиніоїди набагато схильніші до утворення комплексів, ніж лантаноїди, для яких зв'язки носять майже виключно йонний характер. Актиніоїди легко дають комплекси з галогенідами,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , органічними лігандами і навіть з  $\pi$ -лігандами, наприклад з алкілфосфінами, тіоєфірами і  $\pi$ -циклопентадієнілом.

На відміну від лантаноїдів, для перших членів сімейства актиноїдів 6d-рівні лежать нижче 5f-рівнів. Надалі (номери 91-93) 6d-рівні розташовуються вище, ніж 5f-рівні, але все ж залишаються близькими до них. Проте у лантаноїдів 4f-рівні скрізь нижче 5d-рівнів. Як внутрішні орбіталі, 4f-орбіталі лантаноїдів не придатні для утворення зв'язків, і лантаноїди практично не утворюють комплексів або ковалентних сполук, в яких би брали участь у зв'язуванні 4f-орбіталі. А у перших членів сімейства актиноїдів 5f-електрони можуть брати участь в утворенні хімічних зв'язків. Це пояснює змінну ступінь окиснення перших актиноїдів (U, Np, Pu, Am): +4, +6, +7. Починаючи з кюрію, 5f-оболонка все більш і більш стабілізується, внаслідок чого для Cm і наступних елементів найстійкішим є ступінь окиснення +3.

Із зростанням заряду ядра зростає стійкість сполук елементів у нижчих ступенях окиснення (+2 і +3) і падає в ступені окиснення +6. Для урану добуто стійкий оксид  $\text{UO}_3$ , для нептунію лише змішаний -  $\text{Np}_2\text{O}_8$ , оксиди  $\text{Pu}(\text{VI})$  і  $\text{Am}(\text{VI})$  не добуто;  $\text{UCl}_6$  досить стійкий, хлориди  $\text{Np}(\text{VI})$ ,  $\text{W}(\text{VI})$  і  $\text{Am}(\text{VI})$  не добуто. Броміди та йодиди всіх цих елементів в ступені окиснення +6 не відомі.

У водних розчинах і більшості кристалічних сполук елементи в ступені окиснення +6 присутні у вигляді «ільних» угруповань  $\text{EO}_2^{2+}$ . Стійкість таких іонів зменшується від урану ( $5f^0$ ) до америцію ( $5f^3$ ), що обумовлено дифузністю (хорошою проникністю для перекирвання) 5f-орбіталей, що перекирваються з

орбіталами кисню з утворенням  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків. При заповненні 5f-орбіталей електронами орбіталь «стискається», внаслідок чого зв'язок E-O стає слабкішим.

Сімейство торію і сімейство берклію. По мірі збільшення атомного номера елемента енергія зв'язку 5f-електронів з ядром атома поступово збільшується, а енергія зв'язку 6d-електронів знижується. Тому більш вигідним стає перехід 6d-електронів в 5f-стан.

Внаслідок особливої близькості 6d- і 5f-станів елементи сімейства торію (Th - Cm) виступають як f- і d-елементи (розмита періодичність). По мірі заповнення 5f-орбіталей електронні конфігурації атомів стабілізуються і перехід 6d-електронів у 5f-стан стає все більш ускладненим. Тому елементи сімейства берклію (Bk - Lr) поводяться як типові f-елементи та за властивостями близькі до лантаноїдів.

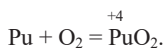
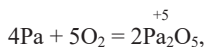
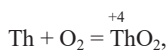
За аналогією з лантаноїдами перші 7 елементів сімейства актиноїдів можна об'єднати в підродину торію (Th - Cm), а решту 7 елементів – у підродину берклію (Bk - Lr).

Внаслідок стабілізації електронних конфігурацій по мірі заповнення 5f-орбіталей елементи підродини берклію виявляють більш стійкі низькі ступені окиснення +3 і +2, тоді як елементи підродини торію проявляють більш високі ступені окиснення +4, +5, +6.

Властивості актиноїдів. Торій, протактиній, уран – сріблясто-білі метали з високою густиною і відносно високими температурами плавлення і кипіння. Вони досить м'які і легко піддаються механічній обробці. Електропровідність торію приблизно в 5 разів, а урану в 3 рази вища за електропровідність ртуті.

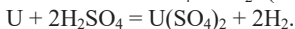
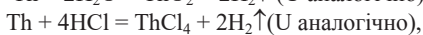
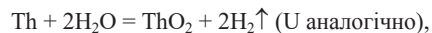
Торій проявляє деяку схожість з цирконієм та гафнієм, протактиній – з ніобієм і танталом, уран – з молибденом і вольфрамом. Їхні максимальні ступені окиснення – Th<sup>4+</sup>, Pa<sup>+5</sup>, U<sup>+6</sup>. При цьому вони використовують для утворення хімічного зв'язку всі електрони з 5f-, 6d - і 7s-підоболонки.

У вигляді простих речовин торій, протактиній і уран хімічно активні. На повітрі вони поступово окиснюються киснем і азотом і покриваються темною плівкою з оксидів і нітридів. При згорянні металів у кисні утворюються сполуки, відповідні найстійкішим ступеням окиснення:



При нагріванні метали взаємодіють і з більшістю інших неметалів: галогенами, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем, воднем, утворюючи відповідно галогеніди, сульфіді, нітриди, фосфіди, карбіди, гідриди (склад гідридів змінний - між EH<sub>3</sub> і EH<sub>4</sub>).

У ряді напруг торій, протактиній і уран знаходяться далеко попереду водню, тому окиснюються водою і тим більше кислотами:



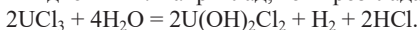
Концентрована  $\text{HNO}_3$  пасивує торій, плутоній і протактиній, а порошок урану в ній вибухає:



З лугами торій, протактиній і уран за звичайних умов не взаємодіють. З металами утворюють сплави, в складі яких виявляються інтерметаліди.

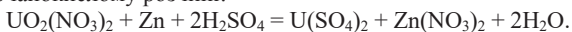
#### Найважливіші сполуки

Ступінь окиснення +3 для перших елементів сімейства актиноїдів не характерний, особливо для торію і протактинію. Сполуки  $\text{Th}(\text{III})$ ,  $\text{Pa}(\text{III})$ ,  $\text{U}(\text{III})$  – сильні відновники. Наприклад, вони розкладають воду:

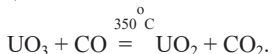


Ступінь окиснення +4 найбільш типовий для торію і плутонію, проявляється також у протактинію, урану, нептунію, америцію і кюрію.

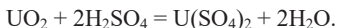
Сполуки урану(IV) в лабораторних умовах добувають відновленням солей уранілу електролітично або дією сильних відновників, наприклад цинку у сірчанокиислому розчині:



Оксиди E(IV). Відомі ізоморфні кристалічні оксиди  $\text{ThO}_2$  – білого,  $\text{PaO}_2$  – коричнево-чорного,  $\text{UO}_2$  – коричневого кольорів. Наприклад,  $\text{UO}_2$  можна добути за реакцією:

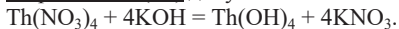


Оксиди  $\text{EO}_2$  тугоплавкі: т. пл.  $\text{ThO}_2$  3050 °С,  $\text{UO}_2$  2176 °С. Для диоксидів характерні основні властивості – вони не реагують з лугами, але розчиняються у кислотах:

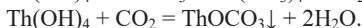
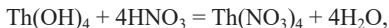


Оксиди урану легко розчиняються у концентрованих  $\text{HNO}_3$  або  $\text{HClO}_4$  з утворенням солей  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Гідроксиди E(IV) добувають за обмінними реакціями:



Виявляють досить слабо виражені основні властивості, розчиняються у кислотах.



$\text{Th}(\text{OH})_4$  розчинний також у карбонаті та оксалаті амонію:



При нагріванні  $\text{Th}(\text{OH})_4$  втрачає воду:



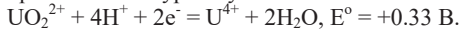
З солей E(IV) добре розчинні у воді нітрати, помірно – сульфати, погано – фосфати, карбонати, йодати та ін. Розчинні сполуки сильно гідролізуються.

Кристалогідрати зазвичай містять 4-12 молекул води:  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

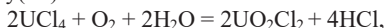
З тетрагалогенідів торію, протактинію і урану відомі  $\text{EF}_4$ ,  $\text{ECl}_4$ , для торію та урану також  $\text{EBr}_4$  та  $\text{EI}_4$ . Наприклад,  $\text{ThCl}_4$  добувають при пропусканні суміші хлору і оксиду вуглецю(II) над оксидом торію(IV), нагрітим до червоності:



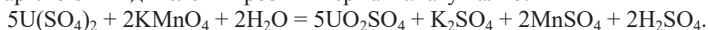
У підкислених водних розчинах сполуки урану(IV) легко окиснюються з утворенням солей уранілу:



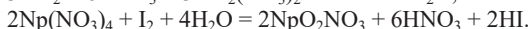
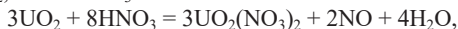
Іон  $\text{U}^{4+}$  - сильніший відновник, ніж  $\text{Fe}^{2+}$ , але слабкіший, ніж  $\text{Sn}^{2+}$ . Сполуки урану(IV) легко окиснюються киснем повітря:



знебарвлюють підкислений розчин перманганату калію:

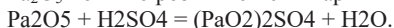


Перевести U(IV) в U(VI) та Np(IV) в Np(VI) легко навіть такими окиснювачами, як  $\text{I}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{HNO}_3$ :



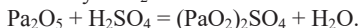
Ступінь окиснення +5 найбільш стійкий для протактинію.

$\text{Pa}_2\text{O}_5$  помітно розчиняється в гарячій сірчаній кислоті:



Кислотних ознак практично не виявляє навіть при сплавленні із содою.

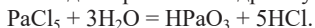
Гідроксид протактинію(V) має середній склад  $\text{HPaO}_3$ . Він не розчиняється у воді, за хімічною природою є слабкою основою  $\text{PaO}_2(\text{OH})$  з деякими кислотними ознаками. Відносно легко взаємодіє з кислотами з утворенням похідних протактинілу  $\text{PaO}_2^+$ :



Кислотні ж ознаки  $\text{HPaO}_3$  виражені настільки слабко, що навіть при сплавленні з лугами стійких протактинатів добути не вдається.

Аналогічні оксид, гідроксид і похідні  $\text{EO}_2^+$  відомі для урану.

Виділені також пентагалогеніди протактинію і урану  $\text{EF}_5$ ,  $\text{ECl}_5$ ,  $\text{PaBr}_5$ . Всі вони леткі. У водних розчинах гідролізуються майже цілком:



Похідні урану(V), наприклад іон диоксоурану(V), можна добути при м'якому відновленні підкислених водних розчинів солей уранілу. Іон  $\text{UO}_2^+$  нестійкий і легко диспропорціонує. Серед сполук урану(V) найбільш стійкий пентахлорид коричнево-червоного кольору, що утворюється за реакцією:



Вода його розкладає:



Ступінь окиснення +6 найбільш характерний для урану. У ряді U – Np – Pu – Am – Cm стійкість сполук E(VI) знижується. Якщо для урану найстійкіший ступінь окиснення +6, то для нептунію +5, для плутонію +4, для америцію і наступних за ним актиноідів +3.

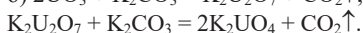
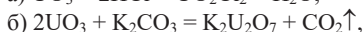
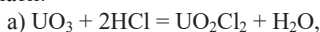
У гідроксидів  $\text{H}_2\text{EO}_4$  основні властивості переважають над кислотними, і за хімічною поведінкою їх можна розглядати як основи типу  $\text{EO}_2(\text{OH})_2$ . Ці гідроксиди досить легко взаємодіють з кислотами, утворюючи похідні катіонів  $\text{EO}_2^{2+}$ .

Оксид  $\text{UO}_3$  утворюється при розкладанні нітрату або гідроксиду уранілу або з диуранату амонію:

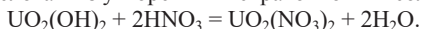


$\text{UO}_3$  жовто-помаранчевого кольору, має кілька кристалічних модифікацій, одна з яких має шарувату структуру, в якій ураніл-іони  $\text{UO}_2^{2+}$  зв'язані містками U-O-U через екваторіальні атоми кисню.

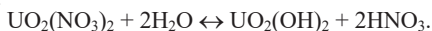
$\text{UO}_3$  амфотерний: з кислотами дає солі уранілу, а з основними реагентами – уранати:



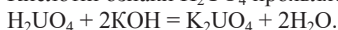
З водою  $\text{UO}_3$  дає ряд гідратів, найважливішими з яких є уранова  $\text{H}_2\text{UO}_4$  і диуранова  $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$  кислоти (аналогія з хромом). Вони амфотерні, основні властивості переважають над кислотними. Вони досить легко взаємодіють з кислотами з утворенням яскраво-жовтих солей уранілу:



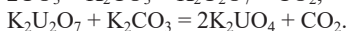
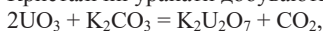
Солі уранілу більш характерні, ніж уранати. Гідроліз похідних  $\text{UO}_2^{2+}$  оборотний:



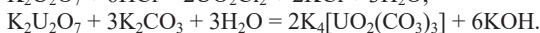
Кислотні ознаки  $\text{H}_2\text{UO}_4$  проявляє лише при сплавленні з лугами:



Кристалічні уранати добувають твердофазним синтезом, наприклад:

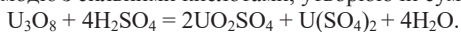


Уранати малостійкі та водою руйнуються. При дії кислот, а також розчину карбонату калію уранати переходять у розчин:

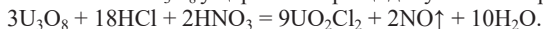


При нагріванні до  $500^\circ\text{C}$   $\text{UO}_3$  темніє, перетворюючись на оксид  $\text{U}_3\text{O}_8$ . В атмосфері водню або СО він легко відновлюється до  $\text{UO}_2$ .

Змішаний оксид  $\text{U}_3\text{O}_8$  темно-зеленого кольору (практично чорний) містить атоми урану у двох ступенях окиснення (+4 і +6), тому без доступу повітря взаємодіє з сильними кислотами, утворюючи суміш солей урану(IV) та уранілу:

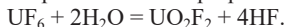


Розчиненням  $\text{U}_3\text{O}_8$  у царській горілці добувають хлорид уранілу:



Гексафторид  $\text{UF}_6$  утворюється при дії на уран надлишку фтору або при дії фтору на нижчі фториди. У газовій фазі має октаедричну структуру, а в кристалічному стані октаедри піддаються невеликому тетрагональному викривленню.

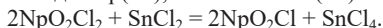
UF<sub>6</sub> – безбарвна кристалічна речовина, яка легко переганяється при 56,5 °С, дуже гігроскопічний. При розчиненні у воді UF<sub>6</sub> гідролізується:



На відміну від інертного SF<sub>6</sub> гексафторид урану надзвичайно реакційноздатний. Є сильним фторуєчим агентом. Активно реагує з більшістю металів, утворюючи відповідні фториди. Здатний фторувати CS<sub>2</sub> в SF<sub>4</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> тощо. При нагріванні UF<sub>6</sub> відновлюється воднем до UF<sub>4</sub>. UF<sub>6</sub> використовується для розділення ізоотопів урану.

Гексахлорид UCl<sub>6</sub> – зелено-чорні кристали з т. пл. 177,5 °С. Виключно легко гідролізується з утворенням UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Похідні Np(VI), а особливо Pu(VI) і Am(VI), - окисники:



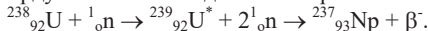
Синтезовані елементи. Відкриття наступних за ураном (трансуранових) елементів пов'язано із здійсненням ядерних реакцій. Вони добути у малих або навіть незначних кількостях і сильно радіоактивні.

Для синтезу трансуранових елементів використовуються реакції, в яких беруть участь нейтрони, дейтрони, α-частинки з енергією близько 30-40 MeB і багатозарядні іони (<sup>10</sup>B<sup>3+</sup>, <sup>12</sup>C<sup>4+</sup>, <sup>14</sup>N<sup>5+</sup>, <sup>16</sup>O<sup>6+</sup>, <sup>22</sup>Ne<sup>10+</sup>) з енергією до 130 MeB.

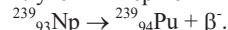
Ізотоп нептунію <sup>239</sup>Np (T<sub>1/2</sub> = 2,3 дні) уперше був добутий в 1940 р. за реакцією



Найбільш довгоживучий ізотоп <sup>237</sup>Np (T<sub>1/2</sub> = 2,14·10<sup>6</sup> років) виходить при бомбардуванні <sup>238</sup>U швидкими нейтронами:



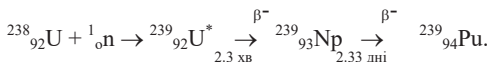
Плутоній вперше виявлений як продукт β-розпаду нептунію:



У 1941 р. плутоній був добутий при бомбардуванні урану дейтронами з енергією 14 MeB:

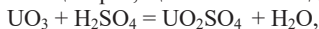


Тепер плутоній добувають в ядерних реакторах за реакцією



#### Добування урану і плутонію з руд

Концентрат, що містить оксиди урану, обробляють H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і MnO<sub>2</sub>:

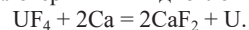


Сульфат уранілу UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вилучають з розчину екстракцією або за допомогою іонообмінних смол.

Можна обробити концентрат азотною кислотою:



Сульфат або нітрат уранілу переводять в U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, який відновлюють до UO<sub>2</sub> воднем. UO<sub>2</sub> за допомогою HF переводять в UF<sub>4</sub>. Металевий уран виділяють металотермічним відновленням UF<sub>4</sub>, як відновник застосовують кальцій або магній:



Уран можна добути також електролізом розплаву  $K[UF_5] + CaCl_2 + NaCl$ .  
Замість  $K[UF_5]$  можна використовувати  $UF_4$  або  $Na_2[UCl_6]$ .

Плутоній витягують з відпрацьованого в реакторі урану. Металевий плутоній можна добути відновленням  $PuF_4$  і  $PuCl_4$  кальцієм.

Основна область використання урану і плутонію - ядерна енергетика.

## Лекція 11

### Загальна характеристика d-елементів.

#### Будова та фізичні властивості

##### 1. Електронна будова

d-елементи - це елементи побічних підгруп всіх восьми груп (підгрупи ІВ – VIIIВ). Вони входять у періодичній системі в 4-7-й великі періоди між s- і p-елементами. Оскільки вони займають перехідне положення від електропозитивних s-елементів (типових металів) до електронегативних p-елементів, то вони називаються також *перехідними елементами*, а оскільки всі вони метали - *перехідними металами*. d-елементи утворюють три перехідних ряди. Перший перехідний ряд - елементи 4-го періоду від  ${}_{21}\text{Sc}$  до  ${}_{30}\text{Zn}$ , для яких характерна внутрішня забудова 3d-орбіталей, - називають 3d-елементами, а всю їхню сукупність - 3d-серією. Відповідно, елементи 5-го періоду від  ${}_{39}\text{Y}$  до  ${}_{48}\text{Cd}$  називають 4d-елементами або 4d-серією, а елементи 6-го періоду від  ${}_{57}\text{La}$  до  ${}_{80}\text{Hg}$  (крім лантаноїдів  ${}_{58}\text{Ce} - {}_{71}\text{Lu}$ ) - 5d-елементами або 5d-серією.

Характерною рисою перехідних елементів є те, що в їхніх атомах в основному стані поряд з ns-електронами (де n – головне квантове число зовнішнього електронного шару) є незавершені конфігурації (n-1)d-електронів. Отже, в атомах d-елементів заповнюються орбіталі не зовнішнього шару (як s- і p-елементів), а передзовнішнього [(n-1)d-стан] шару. В атомів IIIВ групи з'являється перший електрон на d-орбіталі. У наступних побічних підгрупах відбувається заповнення d-підрівня до 10 електронів. Відповідно до максимальної насиченості d-орбіталей у кожному великому періоді перебуває 10 перехідних елементів. Електронна конфігурація зовнішніх електронних оболонок атомів d-елементів описується загальною формулою  $(n-1)d^a ns^b$ , де  $a = 1-10$ ,  $b = 1 - 2$  (в Pd  $b = 0$ , в Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au  $b = 1$ , в інших d-елементів  $b = 2$ ); для всіх d-елементів  $3 \leq a + b \leq 12$  (мінімальне значення  $a + b$  для елементів IIIВ групи, максимальне – для елементів IIВ групи). Завдяки близькості рівнів енергії, що відповідають ns- і (n-1)d-електронам, d-електрони, поряд з s-електронами, можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку різних типів у сполуках перехідних елементів. Тобто валентними орбіталами в d-елементів можуть бути одна ns-орбіталь, три p-орбіталі та п'ять (n-1)d-орбіталей; причому орбіталі в стані насичення  $d^0$  (повністю ненасичена),  $d^5$  (наполовину насичена),  $d^{10}$  (насичена) мають підвищену стійкість. Зміни в будові передзовнішнього (n-1)d-рівня на один d-електрон при зростанні порядкового номера на одиницю слабо відбиваються на хімічних властивостях елементів.

Існує деяке розходження в характері зміни електронних конфігурацій атомів у головних і побічних підгрупах. У всіх елементів однієї головної підгрупи електронні конфігурації у незбудженому стані подібні. Наприклад, вуглець:  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; кремній:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  і т.д. В елементів же однієї й тієї самої побічної підгрупи, навпаки, електронні конфігурації у незбудженому стані іноді трохи розрізняються внаслідок «провалу» ns-електронів на d-підрівень рівня з нижчим квантовим числом й, відповідно збідніння електронами ns-підрівня:

|                  |                  |                  |                  |                     |
|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|
| V<br>$3d^34s^2$  | Cr<br>$3d^54s^1$ | Fe<br>$3d^64s^2$ | Co<br>$3d^74s^2$ | Ni<br>$3d^84s^2$    |
| Nb<br>$4d^45s^1$ | Mo<br>$4d^55s^1$ | Ru<br>$4d^75s^1$ | Rh<br>$4d^85s^1$ | Pd<br>$4d^{10}5s^0$ |
| Ta<br>$5d^36s^2$ | W<br>$5d^46s^2$  | Os<br>$5d^66s^2$ | Ir<br>$5d^76s^2$ | Pt<br>$5d^96s^1$    |

У результаті, наприклад, паладій у незбудженому стані взагалі не має зовнішніх s-електронів. Однак завдяки близькості енергії ns- і (n-1)d-електронів розходження в конфігурації зовнішніх електронів у деяких перехідних елементів, що перебувають в одній підгрупі, не спричинює істотної різниці в їхньому хімічному поведженні, і вони є елементами-аналогами.

Загальним закономірностям у хімії d-елементів не піддаються елементи підгрупи ІІВ, приграничні з s-елементами, і елементи підгрупи ІВ, що граничать із р-елементами. Скандій та його аналоги у сполуках зазвичай перебувають у вигляді тризарядних катіонів, де їхні атоми втратили два s-електрони і єдиний d-електрон, утворивши завершену конфігурацію  $(n-1)s^2p^6$ . Ці елементи мають певні риси подібності із лужноземельними металами. Цинк та його аналоги у вигляді катіонів  $M^{2+}$  також мають завершену конфігурацію, але іншого типу:  $(n-1)s^2p^6d^{10}$ . Атоми Cu, Ag, Au через «провал» електрона мають завершену, відносно d-електронів, конфігурацію  $(n-1)d^{10}s^1$ , однак у двох- і тризарядних катіонів міді та її аналогів конфігурація d-електронів незавершена, внаслідок чого хімічне поведження цих елементів різко відрізняється від поведження цинку та його аналогів. У підгрупі цинку разом з рядом ознак d-елементів помітно виражені деякі властивості як простих речовин, так і сполук даних елементів, характерні для елементів головних підгруп: порівняно низькі температури плавлення й кипіння простих речовин, значно більша в порівнянні із сусідніми d-елементами відновна здатність, відсутність забарвлення в гідратованих іонів  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Значно відрізняються від відповідних сполук перехідних елементів і металорганічні сполуки Zn, Cd й Hg - вони значно ближчі за властивостями до відповідних похідних елементів головних підгруп. Особливості елементів підгрупи цинку обумовлені тим, що їхні атоми в незбудженому стані мають заповнені d-орбітали.

Найбільш характерні для перехідних елементів особливості мають елементи від титану до купруму включно, а також їхні аналоги. Таким чином, ці елементи є типовими перехідними елементами.

Розміри атомів d-елементів є проміжними між розмірами атомів s- і p-елементів даного періоду. Зміна радіусів їхніх атомів по періоду зі збільшенням заряду відбувається відносно повільніше, ніж для s- і p-елементів, непропорційно числу електронів, що заповнюють оболонку атомів. У періодах зі зростанням порядкового номера елемента атомні радіуси зменшуються. Чітка монотонність у зменшенні атомних радіусів характерна для елементів середин великих періодів. На початку кожної d-серії атомні радіуси зі зростанням порядкового номера елемента зменшуються досить різко. Величини атомних радіусів проходять через мінімум

у VIII групі, що є наслідком дії двох факторів: 1) зростання притягання електронної оболонки до позитивно зарядженого ядра при збільшенні його заряду (d-стиснення); 2) взаємного відштовхування електронів у міру заповнення ними d-підрівня. Перше веде до зменшення атомних радіусів, друге – до їхнього збільшення. Вплив другого фактора стає особливо помітним до кінця d-серії. Наприкінці кожної d-серії спостерігається зростання атомних радіусів (особливо в елементів підгруп купрум у й цинку). Це пов'язане з тим, що на орбіталі в стані  $d^{10}$  (у меншій мірі  $d^9$ ) істотно впливає ефект проникаючої до ядра пари  $s^2$ , що, екрануючи заряд ядра, стабілізує стан  $d^{10}$ -орбіталі.

У межах однієї й тієї самої підгрупи d-елементів атомні радіуси загалом збільшуються. Важливою особливістю для підгруп d-елементів є те, що цей ріст менше очікуваного. Переходу від елемента 4-го до елемента 5-го періоду відповідає збільшення атомних та іонних радіусів внаслідок збільшення числа електронних рівнів, тоді як відповідні атомні радіуси d-елементів 5-го й 6-го періодів даної підгрупи майже однакові. Це є наслідком протилежно діючих факторів: збільшення радіусів за рахунок зростання числа електронних шарів при переході від 5-го до 6-го періоду компенсується f-стисненням (лантаноїдним стисненням), викликаним заповненням електронами 4f-підшару в f-елементів 6-го періоду. Внаслідок лантаноїдного стиснення при аналогічних електронних конфігураціях зовнішніх шарів для d-елементів 5-го й 6-го періодів даної підгрупи характерна особлива близькість властивостей, властивості ж елементів 4-го періоду (перших елементів побічної підгрупи) у кожній підгрупі d-елементів помітно відрізняються. Так, іонні радіуси  $Zr^{4+}$  й  $Hf^{4+}$  (відповідно 4d- і 5d-елементи) майже однакові (0,077 нм), тому хімічні властивості Zr й Hf дуже близькі, чому їх називають «елементами-близнюками». У той же час для  $Ti^{4+}$  іонний радіус дорівнює 0,060 нм, а хімічні властивості Ti та його сполук помітно відрізняються від властивостей Zr, Hf та їхніх сполук.

## 2. Ступені окиснення d-елементів. Подібність і розбіжність між елементами головної та побічної підгруп однієї групи

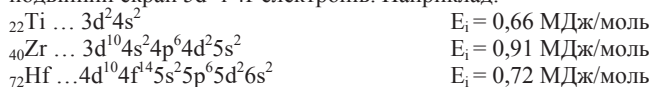
Оскільки властивості елементів побічних підгруп визначаються поведінням ns- і (n-1)d-електронів, порівняємо енергію цих електронів. Нехай, наприклад, один електрон приєднується до ізоелектронних  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  іонів  $K^+$  й  $Ti^{4+}$ . Додатковий у порівнянні із зазначеною конфігурацією електрон у першому випадку потрапляє на 4s-підрівень, а у другому – на 3d, тобто у випадку  ${}_{19}K$  4s-підрівень відповідає нижчій енергії, ніж підрівень 3d, тоді як для титану спостерігається зворотнє: 3d-підрівень відповідає нижчій енергії. Тому при іонізації скандію, титану та наступних 3d-елементів першими відриваються 4s-електрони й лише потім - 3d. Це істотно позначається на хімії елементів четвертого періоду, зокрема призводить до того, що для багатьох з них характерне утворення двозарядних іонів.

Електронегативність d-елементів поступово збільшується у періодах, сягаючи максимуму в підгрупах VIIIВ й ІВ, потім трохи зменшується у підгрупі ІІВ. У підгрупах d-елементів ОЕО збільшується зверху вниз.

Атоми d-елементів характеризуються порівняно невисокими значеннями першої енергії іонізації, при цьому характер зміни енергії іонізації по періоду періодичної системи в ряді d-елементів плавніший, ніж у ряді s- і p-елементів.

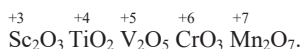
Іонізаційні потенціали по періоду, відповідно до зменшення атомних радіусів, у цілому ростуть, однак при переході від d-елемента III групи до d-елемента II групи вони змінюються немонотонно. Так, у ряді 3d-елементів Sc-Zn для Mn ( $3d^5 4s^2$ ), у якого закінчується заповнення 3d-орбіталей по одному електрону, відзначається деяке підвищення відносної стійкості  $4s^2$ -конфігурації за рахунок проникнення  $4s^2$ -електронів під екран  $3d^5$ -конфігурації, тобто перші енергії іонізації загалом поступово ростуть. Найбільше значення першого іонізаційного потенціалу в цьому ряді має Zn ( $3d^{10} 4s^2$ ). Це відповідає повному завершенню 3d-підшару та стабілізації електронної пари  $s^2$  за рахунок проникнення під екран  $3d^{10}$ -конфігурації. Навпаки, другий іонізаційний потенціал у цинку менше очікуваного. Знижена легкість відриву останнього, другого, s-електрона у цинку обумовлена його зниженою проникаючою здатністю до ядра порівняно з проникаючою здатністю пари  $s^2$ . Значення третій енергій іонізації також свідчать, що найстійкіші конфігурації  $d^5$  в Mn та  $d^{10}$  в Zn.

У підгрупах d-елементів значення енергії іонізації атомів загалом збільшуються. Це можна пояснити ефектом проникнення електронів до ядра. Так, якщо в d-елементів 4-го періоду зовнішні 4s-електрони проникають під екран 3d-електронів, то в елементів 6-го періоду зовнішні 6s-електрони проникають вже під подвійний екран 5d- і 4f-електронів. Наприклад:



Тому в d-елементів 6-го періоду зовнішні 6s-електрони зв'язані з ядром міцніше, та, отже, енергія іонізації атомів більша, ніж у d-елементів 4-го періоду.

Наявність порівняно великої кількості електронів із близькою енергією призводить до того, що за деяким винятком для d-елементів характерне існування кількох достатньо стійких ступенів окиснення (змінна валентність) і порівняна легкість переходів між ними (двох- і тривалентний ферум, манган у ступенях окиснення від +2 до +7), а також їхнє співіснування у близьких умовах, у тому числі в одній сполуці (наприклад, Fe(II) і Fe(III) в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). По різноманітності ступенів окиснення d-елементи відрізняються від всіх інших, у тому числі й від f-елементів. Число різних ступенів окиснення зростає в міру переміщення зліва направо уздовж періоду, а потім після досягнення максимуму знову убуває. Більшою розмаїтістю ступенів окиснення характеризуються 3d-елементи, а серед них найбільше число ступенів окиснення виявляється в мангану. Майже для всіх d-елементів, зокрема, можливий ступінь окиснення +2 - по числу зовнішніх електронів в атомах (виняток становить аурум, для якого сполуки з таким ступенем окиснення поки не добулі). Дуже характерні сполуки в нижчих ступенях окиснення для 3d-елементів. Максимальний ступінь окиснення, що проявляється реально, d-елементів, що не містять на орбіталях пар d-електронів (III - VII групи) у досить стійких сполуках чисельно дорівнює номеру групи періодичної системи, у якій вони перебувають, наприклад, проявляється в оксидах:



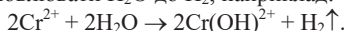
Однак стійкість сполук з вищим ступенем окиснення у періоді зі зростанням заряду ядра падає, що обумовлено ефектом d-стиснення. Для елементів побічної підгрупи восьмої групи, у яких d-орбіталі мають електронні пари, вищі ступені не характерні. Ступінь окиснення 8 спостерігається тільки в рутенію та осмію. Що стосується елементів побічної підгрупи першої групи, то в них ступінь окиснення може бути більше одиниці. Так, мідь частіше проявляє ступінь окиснення +2, чим +1. Для ауруму характерні сполуки, де його ступінь окиснення +1 й +3; добуто навіть сполуки Au(+5). Звичайні сполуки аргентуму відповідають ступеню окиснення +1, однак відомі двічі сполуки Ag(+2), наприклад оксид AgO і фторид AgF<sub>2</sub>, і навіть Ag(+3): Cs<sub>2</sub>KAg<sub>6</sub>. Сполуки зі ступенем окиснення +3 може утворювати й купрум, хоча на практиці з такими сполуками ми майже не зустрічаємось.

Для даного елемента значення максимального ступеня окиснення залежить від природи хімічного партнера. Вищі ступені окиснення виявляються в сполуках, що містять найбільш електронегативні елементи, наприклад, флуор, хлор і кисень, у галогенідах вони вищі, ніж в оксидах. При даному ступеню окиснення до атома елемента приєднується вдвічі більше атомів галогену, ніж кисеню, тому взаємне відштовхування двох іонів Г виявляється більше, ніж двох іонів O<sup>2-</sup>. Дійсно, стабільні V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, RuO<sub>4</sub>, OsO<sub>4</sub>, але не утворюються VCl<sub>5</sub>, CrCl<sub>6</sub>, MnCl<sub>4</sub>, ReCl<sub>3</sub>, RuCl<sub>8</sub>, OsCl<sub>8</sub>. У вищих фторидах d-елементи часто мають вищі ступені окиснення, ніж у вищих хлоридах, це обумовлено більшою електронегативністю флуору та малим розміром його атома. Сполуки з вищими ступенями окиснення містять d-елемент, ковалентно зв'язаний з металом або у формі комплексного іона. Прикладами таких ковалентних сполук є CrO<sub>3</sub> й TiO<sub>2</sub>, а прикладами комплексних іонів можуть бути CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> і MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, що містять d-елементи у високих ступенях окиснення. Прості іони у високих ступенях окиснення, як, наприклад, Mn<sup>7+</sup>, не утворюються, оскільки вони мали б занадто високу густину заряду.

Різниця в енергії ns- і (n-1)d-орбіталей менша для 4d- і 5d-елементів, ніж для 3d-елементів. Внаслідок цього при переході від 3d- до 4d- і 5d-елементів збільшується легкість використання d-електронів для утворення зв'язку. Тому на відміну від підгруп s- і p-елементів зі збільшенням атомного номера значення стійкого ступеня окиснення елементів у межах кожної підгрупи d-елементів зростає, тоді як ступінь окиснення +2, характерний для більшості 3d-елементів, робиться нехарактерним для 4d- і 5d-елементів. Таким чином, у побічних підгрупах при переході від легких елементів до важких стійкість сполук, що відповідають вищому ступеню окиснення, зростає. Так, залізо при нагріванні на повітрі окиснюється лише до ступеня окиснення +3, притому, якщо температура досить висока, то утворюється змішаний оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що містить одночасно двох- і тривалентний ферум. Лише у присутності сильних окиснювачів вдається добути досить нестійкі похідні кислоти H<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, де ступінь окиснення феруму +6, однак відповідний оксид не добуто. Водночас аналоги феруму – рутеній й осмій – утворюють оксиди RuO<sub>4</sub> та OsO<sub>4</sub>. Якщо RuO<sub>4</sub> – малостійка речовина, яку добувають непрямим шляхом, то OsO<sub>4</sub> – цілком стійка сполука, вона утворюється при окисненні на повітрі металу або сполук осмію. OsO<sub>4</sub> – це взагалі найміцніша сполука, де елемент має ступінь окиснення +8 ( $\Delta G^{\circ}_{298} = -302$  кДж/моль). Якщо нагрівати на повітрі або у кисні порошок металевого хрому, то він окисниться лише до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вищий же оксид

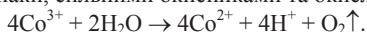
хрому  $\text{CrO}_3$  – дуже сильний окисник, нестійка сполука, що легко втрачає частину кисню й тому нестійка при нагріванні. Навпаки,  $\text{MoO}_3$  й особливо  $\text{WO}_3$  – стійкі сполуки, що утворюються, зокрема, при прожарюванні відповідних металів на повітрі. Ці сполуки навіть плавляться без розкладання при 795 й 1200 °С відповідно. Вищими хлоридами d-елементів VIB підгрупи є  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6$ . Для титану стійкі оксиди  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і фториди  $\text{TiF}_2$ ,  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{TiF}_4$ , а для цирконію та гафнію –  $\text{ZrF}_2$ ,  $\text{HfF}_2$  та  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ . Найбільше ж схильний до утворення сполук у низькому ступеню окиснення найлегший елемент побічної підгрупи.

Деякі ступені окиснення d-елементів, що проявляються у цілком стійких кристалічних речовинах, невідомі або нехарактерні для іонів у водних розчинах. Це обумовлено рядом причин. При малих значеннях ступенів окиснення можливий прояв достатньо сильних відновних властивостей, що пов'язано зі здатністю відновлювати  $\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{H}_2$ , наприклад:



При контакті з повітрям можливе й окиснення розчинених сполук киснем.

Сполуки, у яких метал перебуває в найвищому ступені окиснення, можуть бути, навпаки, сильними окисниками та окислювати воду:



Для деяких проміжних ступенів окиснення у водних розчинах характерні процеси диспропорціонування, наприклад для сполук  $\text{Mn}^{+6}$  й  $\text{Mn}^{+3}$ :



Нестійкі ступені окиснення можуть бути стабілізовані за рахунок утворення комплексних сполук.

Аналогія у властивостях між елементами, що перебувають у головній і побічній підгрупах однієї групи, сильніше всього проявляється для похідних вищого ступеня окиснення. Навпаки, розбіжності між цими елементами найсильніше проявляються у властивостях похідних нижчих ступенів окиснення та властивостях простих речовин.

Наприклад, вищі оксиди  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  й  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  обидва за звичайних умов – рідини, нестійкі (легко вибухають при нагріванні) і є ангідридами сильних кислот (відповідно  $\text{HClO}_4$  та  $\text{HMnO}_4$ ). Обидва оксиди та відповідні кислоти проявляють властивості сильних окисників. Близькі за властивостями  $\text{K}_2\text{SO}_4$  та  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  тощо.

Одним з методів визначення ступенів окиснення d-елементів в їхніх сполуках є дослідження магнітних властивостей цих сполук.

Подібність між елементами побічної та головної підгруп однієї групи дуже мала у I групі (порівняємо, наприклад, аурум та цезій), потім поступово збільшується до четвертої групи (так, дуже схожі багато сполук титану та силіцію) і зменшується до восьмої групи. Особливо близькою може бути подібність між першим елементом побічної підгрупи та другим елементом головної підгрупи однієї групи - діагональна подібність у Періодичній системі. Саме це спостерігається у випадку титану та силіцію, а також скандію та алюмінію.

### 3. Горизонтальна аналогія між d-елементами

При зростанні заряду атома на одиницю потенціал іонізації змінюється для d-елементів набагато менше, ніж для неперехідних елементів. Так, для елементів III - VIII груп четвертого періоду перші потенціали іонізації відповідно рівні:

|                  |          |      |      |      |      |       |      |       |      |
|------------------|----------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| Елементи підгруп | побічних | Sc   | Ti   | V    | Cr   | Mn    | Fe   | Co    | Ni   |
| $I_1, \text{eV}$ |          | 6,54 | 6,82 | 6,74 | 6,76 | 7,73  | 7,78 | 7,86  | 7,63 |
| Елементи підгруп | головних | Ga   | Ge   | As   | Se   | Br    |      | Kr    |      |
| $I_1, \text{eV}$ |          | 6,00 | 7,88 | 9,81 | 9,75 | 11,84 |      | 14,00 |      |

Через це властивості d-елементів одного періоду виявляються набагато ближчими, ніж властивості неперехідних елементів. Так, бром є аналогом хлору, але не є аналогом селену або криптону, а ферум, кобальт і нікель, навпаки, виявляють значну хімічну подібність. Більше того, у нікелю багато загального у хімічному поведженні з купрумом.

Таким чином, для d-елементів характерна не тільки загальна для всіх елементів Періодичної системи вертикальна подібність (тобто аналогія властивостей елементів у підгрупі), але ще й більшою мірою горизонтальна хімічна подібність (горизонтальна аналогія) між перехідними елементами, що сусідять у періоді, причому вона найбільш виражена при однакових ступенях окиснення. Горизонтальну аналогію можна простежити на прикладі 3d-елементів. Так, у ряді 3d-елементів починаючи з мангану робиться характерним ступінь окиснення +2. Всі наступні 3d-елементи утворюють у водних розчинах двозарядні іони. Властивості солей, що відповідають цим іонам, виявляються багато в чому схожими (наприклад, купороси: залізний, нікелевий, мідний).

Горизонтальна аналогія особливо сильно виражена в тріадах восьмої групи ( Fe - Co - Ni; Ru - Rh - Pd; Os - Ir - Pt). Тут горизонтальна аналогія між ферумом, кобальтом і нікелем виявляється навіть сильнішою, ніж аналогія по вертикалі, тобто між ферумом та рутенієм, кобальтом та родієм або нікелем та паладієм, причому не лише за характерним значенням ступеня окиснення, але й за властивостями однопіпних сполук, зокрема значеннями стандартних теплот утворення, наприклад:

|                                     |                 |                 |                 |                 |                 |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{ЭCl}_2(\kappa)$              | $\text{FeCl}_2$ | $\text{CoCl}_2$ | $\text{NiCl}_2$ | $\text{RuCl}_2$ | $\text{OsCl}_2$ |
| $\Delta H^\circ_f, \text{кДж/моль}$ | -400            | -310            | -304            | -230            | -191            |

Однак цинк більше схожий на кадмій, ніж на купрум, що видно з таких даних:

|                                     |                 |                 |                 |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{ЭCl}_2(\kappa)$              | $\text{ZnCl}_2$ | $\text{CdCl}_2$ | $\text{CuCl}_2$ |
| $\Delta H^\circ_f, \text{кДж/моль}$ | -415            | -391            | -215            |

Оскільки внаслідок лантаноїдного стиснення властивості похідних 4d- і 5d-елементів однієї підгрупи дуже близькі, дві тріади (Ru – Rh – Pd та Os – Ir – Pt) поєднують в одне сімейство близьких за хімічним поведженням елементів – **сімейство платини або платинові метали.**

Дійсно, ферум, кобальт і нікель перебувають у ряді напруг недалеко один від одного ( $\varphi^\circ$  відповідно  $-0,44, -0,28$  й  $-0,25 \text{ В}$ ), а платинові метали – далеко від них:  $\varphi^\circ$

(Pd) = +0,99 В,  $\varphi^\circ$  (Pt) = +1,2 В. Таким чином, значення стандартних електродних потенціалів для 4d- і 5d-елементів - Pd й Pt - близькі між собою, але істотно відрізняються від відповідного значення для 3d-елементу - Ni.

Ферум - порівняно активний метал, що легко окиснюється під дією кислот або в атмосфері, чого не можна сказати про рутеній. Для феруму характерні похідні ступенів окиснення +2 й +3, саме до цих ступенів окиснення воно окиснюється під дією кислот або при нагріванні на повітрі; лише при дії сильних окисників можна добути малостійкі сполуки Fe(+6). Що ж стосується Ru й Os, то їхній ступінь окиснення може сягати +8.

Температури плавлення заліза, кобальту та нікелю дорівнюють відповідно 1539, 1492 та 1453 °С, тобто відрізняються не більш ніж на 100 °С. А температура плавлення найближчого аналога феруму по вертикалі – рутенію – близько 2500 °С – що на 1000 °С вище, ніж у заліза. Таким чином, вертикальна аналогія між ферумом і рутенієм або між нікелем і паладієм виявляється слабшою, ніж горизонтальна між ферумом, кобальтом та нікелем.

Існування горизонтальної аналогії не усуває вертикальну аналогію, що спостерігається по всій Періодичній системі. Просто у перехідних елементів горизонтальна аналогія ніби накладається на вертикальну й у деяких випадках виявляється навіть помітнішою.

#### 4. Фізичні властивості простих речовин

При порівнянні простих речовин, утворених елементами головних і побічних підгруп у вільному стані, можна легко помітити суттєву розбіжність між ними. У випадку елементів головних підгруп фізичні властивості простих речовин змінюються в ширшому діапазоні, ніж у випадку d-елементів. Так, прості речовини, утворені елементами головних підгруп, за звичайних умов перебувають у газоподібному (кисень), рідкому (бром) або твердому (вуглець) станах, тоді як всі d-елементи, за винятком ртуті, при кімнатній температурі - тверді тіла. Якщо елементи головних підгруп у вигляді простих речовин у твердому стані можуть мати як типові властивості металу (алюміній), так і настільки ж типові властивості ізолятора (сірка) або напівпровідника (германій), то всі прості речовини, утворені d-елементами, у твердому стані є типовими металами (число валентних електронів в їхніх атомах помітно менше числа валентних орбіталей). Вони легко вступають у реакції між собою з утворенням сплавів. На противагу великій розмаїтості забарвлень в елементів головних підгруп у вільному стані, кольори переважної більшості d-елементів у вільному стані приблизно однакові, вони мають характерний металевий блиск.

d-елементи мають порівняно малі атомні радіуси та, як наслідок, низькі атомні об'єми, тому всі прості речовини d-елементів мають вищу густину порівняно з іншими металами. Серед d-елементів лише Sc, Y й Tl належать до легких металів, всі інші - до важких. Характер зміни атомних радіусів у межах великого періоду призводить до того, що густина d-елементів збільшується, проходить через максимум в VIII групі й досить різко падає в елементів кінців періодів (IV та особливо ІВ групи). У результаті зміни атомних радіусів і збільшення атомних мас густина металів росте в напрямку від 3d-елементів до 4d- і 5d-елементів. Тому найважчі речовини на Землі - металеві осмії й іридій (5d-елементи, VIII група).

В d-металів металевий зв'язок здійснюється в основному валентними ps-елекtrонами. Оскільки різниця між ns-, np- і (n-1)d-електронами невелика, то при утворенні простих речовин (металів) замість ns-, np- і частково (n-1)d-рівнів виникають зони провідності, у яких розміщуються нелокалізовані (усуспільнені) електрони. Утворення зон провідності, неповністю заповнених нелокалізованими електронами, і обумовлює металевий стан цих речовин. Число нелокалізованих електронів провідності в різних d-елементів коливається у невеликих межах (від 1,5 до 2,5 на атом). Із цієї причини d-метали кристалізуються, як правило, у кубічній або гексагональній ґратках. Наявність усуспільнених електронів обумовлює металеві властивості d-елементів: електричну провідність, теплопровідність, металевий блиск і ковкість. Особливо гарні провідники ті з них, в атомах яких є лише один зовнішній s-електрон понад напівзаповнену або заповнену d-оболонку. Метали із заповненою s-оболонкою мають меншу електропровідність. Наприклад, метали ІВ групи – мідь, срібло й золото, що мають зовнішню електронну конфігурацію  $d^{10}s^1$ , проводять електричний струм краще, ніж метали ІІВ групи – цинк, кадмій і ртуть, що мають конфігурацію  $d^{10}s^2$ . Метали VІВ групи – хром, молібден і вольфрам, що мають конфігурацію  $d^5s^1$ , характеризуються вищою електропровідністю порівняно з металами VІІВ групи – марганцем, технецієм і ренієм, що мають конфігурацію  $d^5s^2$ .

Однак в d-елементів відбувається накладення на металевий зв'язок ковалентного зв'язку між сусідніми атомами за участю d-електронів передзовнішніх шарів, причому основний внесок в енергетику міжатомного зв'язку в простих речовинах d-елементів вносять електрони d-орбіталей, здатні утворити локалізовані ковалентні зв'язки, що істотно впливає на фізичні властивості цих металів. Оскільки число d-електронів змінюється по періоду, то відповідно змінюються фізичні й хімічні властивості металів. Внаслідок міцності зв'язку d-метали відрізняються високою енергією атомізації. Це визначає також їхні високі температури плавлення й кипіння (особливо тугоплавкі елементи підгрупи VІВ і найбільше W, а найнижчі температури плавлення та кипіння мають d-елементи другої групи) і високу твердість. Помітне зниження температури плавлення та енергії атомізації, спостережуване в марганцю й технецію, обумовлено особливостями електронної структури цих металів (завершенням заповнення атомних орбіталей d-підрівня по одному електрону). Температури плавлення d-елементів ростуть симбатно з ростом досяжної реально ними у сполуках валентності, у тім же напрямку росте й твердість. Спостережуване зростання твердості та температур плавлення та кипіння уздовж періоду пов'язане зі збільшенням числа міцних ковалентних зв'язків, які потрібно розривати для руйнування структури при деформації металу або при його плавленні.

4d- і 5d-елементи у металевому стані мають вищі температури плавлення, ніж 3d-елементи. До 5d-елементів належать найбільш тугоплавкі з металів, зокрема вольфрам. Ріст температур плавлення у групі елементів-аналогів пов'язаний зі зростанням валентних можливостей за рахунок внутрішніх вільних орбіталей.

Порівняно із s-металами міцність d-металів у цілому значно вища. Зокрема, для них характерні такі властивості: *пластичність* (здатність необоротно змінювати свої розміри та форму); *висока межа міцності на розрив* (вони можуть витримувати більші навантаження на розтягання, не піддаючись розриву); *тягучість* (їх можна

протягати крізь вузькі отвори, одержуючи дріт); *ковкість* (їх можна розплющувати ударами в аркуші).

Через здатність до змінної валентності більшість d-елементів у вільному стані мають кілька кристалічних модифікацій, причому найчастіше трапляються кубічна гранецентрована й гексагональна, рідше кубічна об'ємноцентрована структури. У ґратку із кубічною гранецентрованою структурою кристалізуються ковкі й порівняно м'які метали, як, наприклад, мідь. У кубічних об'ємноцентрованих формах кристалізуються більш тверді метали, як, наприклад, хром. Залізо кристалізується в ґратці як з кубічною гранецентрованою, так і з кубічною об'ємноцентрованою структурою. Кобальт і нікель кристалізуються в ґратки як з кубічною об'ємноцентрованою, так і гексагональною щільноупакованою структурою. Залізо, кобальт і нікель феромагнітні. Найбільший феромагнетизм має залізо, найменший - нікель. В останнього менша потенційна можливість до розспарювання електронів на вільних орбіталях через більше порівняно із залізом і кобальтом насичення d-орбіталей електронами. Елементи IV й ІV груп - типові діамантики.

На відміну від s- і p-елементів у підгрупах d-елементів зі збільшенням їхнього атомного номера енергія хімічного зв'язку у простих речовинах зростає. Як вважають, причиною цього є посилення частки ковалентного зв'язку, утвореної за рахунок електронів  $(n-1)d$ -орбіталей.

Про зміцнення хімічного зв'язку свідчить збільшення ентальпії атомізації простих речовин. Зі зміцненням хімічного зв'язку в ряді металів однотипної структури в підгрупі зростають ентальпії плавлення та кипіння, а отже, і температури плавлення, кипіння, сублімації.

## Лекція 12

### **Хімічні властивості простих речовин та сполук d-елементів**

#### **5. Хімічні властивості простих речовин**

Як і для всіх металів, для d-елементів характерні відновні властивості. Однак у межах одного періоду відновні властивості простих речовин міняються в досить широкі межі. Так, скандій та його аналоги якоюсь мірою схожі за відновними властивостями на лужноземельні метали, а для окиснення важких металів I та VIII побічних підгруп, наприклад золота та платини, потрібні дуже сильні окисники. Загалом відновна активність перехідних металів нижча, ніж неперехідних. Електродні потенціали, що характеризують відновну активність, в основному є функцією атомного радіуса, здатності іонів (практично низькозарядних) до гідратації, а також функцією стійкості плівки, що покривають d-метали. Останні залежать від багатьох причин: структури металу та структури плівки (здатності плівки схоплюватися з поверхнею металу), властивостей продукту, що утворює плівку, зокрема від здатності його розчинятися у водних розчинах. Щільні оксидні плівки зміцнюють електродні потенціали у більш електропозитивну область. Висока гідратуюча активність компенсує витрати на енергію іонізації.

У межах кожного періоду зі зростанням порядкового номера d-елемента (зі зменшенням радіуса) електродні потенціали у цілому ростуть, тобто відновні властивості металів поступово слабшають, досягаючи мінімуму в VIII та I групі, а потім значно зростають у II групі. Наприклад, для 3d-металів відновний потенціал  $M^{2+}/M$  поступово росте при переході від титану до міді, а при переході до цинку спостерігається його різке зниження. Крім Zn із загальної послідовності випадає також Mn. Це зумовлене особливостями їхніх електронних конфігурацій: повністю (Zn) або наполовину (Mn) заповнений електронами d-підрівень.

Якщо не враховувати найперших d-елементів кожного періоду, у побічних підгрупах зі зростанням порядкового номера елемента ростуть електродні потенціали, тобто відновні властивості металів слабшають. Так, для Ni, Pd й Pt значення  $E^{\circ}(M^{2+}/M)$  рівні відповідно -0,25; +0,99 й +1,2 В, для Cu, Ag й Au  $E^{\circ}(M^{2+}/M)$ : +0,52; +0,80 й +1,68 В; для Zn, Cd й Hg  $E^{\circ}(M^{2+}/M)$ : -0,76; -0,40 й +0,85 В.

У цілому в ряді напруг активні метали побічних підгруп розташовані праворуч від алюмінію, поряд з металами головних підгруп, а найменш активні метали – у крайній правій частині ряду напруг. Електродні потенціали металів легких перехідних елементів (3d-серія), а також елементів підгрупи скандію негативні, а для металів важких перехідних елементів (4d- і 5d-серії) позитивні. Мінімальні відновні властивості спостерігаються у 4d- і 5d-елементів VIII й I груп. Слабка відновна активність важких перехідних елементів, особливо 5d-елементів, обумовлена їхніми захисними щільноупакованими оксидними плівками та практичною нездатністю їх до гідратації, оскільки низькі ступені окиснення для них нехарактерні. Слабкі відновні властивості та, як наслідок, висока стійкість в окисній атмосфері важких металів побічних підгруп I та VIII груп дали привід назвати їх **благородними металами**. Ці метали використовуються там, де потрібна особлива стійкість до окиснення, зокрема для виготовлення хімічно інертного посуду, захисних покриттів, інертних електродів, контактів, що не окиснюються, а також ювелірних виробів.

При переході від купруму та його аналогів до цинку та його аналогів відновні властивості простих речовин різко зростають – тому цинк і є одним з найчастіше застосовуваних у лабораторних умовах відновників. Найбільшою відновною активністю у водному середовищі характеризуються метали, іони яких здатні добре гідратуватися, а також метали граничних елементів (елементів підгрупи скандію). Через погану розчинність гідроксидів навіть найелектронегативішні метали нерозчинні у воді. Всі метали з  $E^{\circ}$  менше значення  $-0,25$  В розчиняються в розведених кислотах (Co та Ni розчиняються при нагріванні), інші – в окисних середовищах. Для всіх d-елементів, крім платинових металів і металів I групи, термодинамічно ймовірна корозія з виділенням водню в розчинах кислот. Однак у більшості d-елементів утворюються захисні оксидні плівки, що спричинюють їх пасивацію та охороняють від корозії. Найсхильніші до пасивації метали IV-VI груп. Найщільніші захисні плівки в ніобію і танталу, пухкі - у цинку, марганцю й заліза. Тому хімічна активність перехідних елементів нижче активності неперехідних (s-, p-елементів). Елементи III та II груп (крім ртуті) легко взаємодіють із розведеними кислотами, а деякі, наприклад, лантан, і з водою. Важкі перехідні елементи (4d-, 5d-серій) менш хімічно активні порівняно з легкими елементами 3d-серії. Всі перехідні метали взаємодіють із галогенами, киснем, сіркою, азотом, при сплавленні - із кремнієм, бором, вуглецем.

Важливою особливістю є здатність перехідних металів взаємодіяти один з одним, утворювати між собою тверді розчини або інтерметалічні сполуки (наприклад,  $Cu_3Au$ ,  $FeCo$ ,  $FeAl$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_3Al$  і т.п.).

Підвищена близькість властивостей характерна для елементів сімейства феруму та платиноїдів. Вона обумовлена близькістю їхніх атомних (іонних) радіусів. Відповідальні за це ефекти d- і f-стиснення: d-стиснення вирівнює атомні (іонні) радіуси в елементів кінців великих періодів по горизонталі, а f-стиснення - по вертикалі, наближаючи розміри атомів (іонів) 5d-елементів VIII B групи до 4d-елементів цієї групи.

Стабільність сполук d-елементів, що належать до одного класу (наприклад, оксидів), зменшується по періоду, досягаючи мінімуму в VIII й I групах, потім трохи зростає до Zn, Cd й Hg. Тому металеві Au й Pt легко можуть бути добуті простим термічним розкладанням їхніх сполук, що й використовується на практиці, наприклад при нанесенні золота на керамічні вироби.

#### 6. Особливості сполук d-елементів

Хімічні властивості d-елементів відрізняються від хімії s- і p-елементів значно більшою розмаїтістю можливих реакцій. Участь у утворенні хімічних зв'язків s-електронів зовнішнього енергетичного рівня й d-електронів передостаннього рівня зумовлені особливості хімічних властивостей d-елементів: утворення сполук впровадження, велика кількість ступенів окиснення та, як правило, широкі межі зміни окиснювально-відновних і кислотно-основних властивостей, парамагнетизм, здатність до утворення різних комплексів, утворення забарвлених сполук, каталітична активність. Тому d-елементи, як правило, легко вступають у реакції комплексоутворення, осадження, протолітичні реакції та редокс-реакції. Стійкість сполук визначається здатністю внутрішніх електронів його атомів екранувати зв'язуючі електрони від ядра.

Будова та властивості сполук d-елементів залежать від ступеня окиснення атомів. Сполуки металів нижчого ступеня окиснення (зазвичай +2, іноді +1) із сильними окисниками, мають, як правило, іонний характер. Сполуки багатьох d-елементів зі слабкими окисниками (N, B, C, H, S, Si) є металоподібними речовинами. Вони мають електричну провідність, деякі з них ( $Nb_xNi_y$ ,  $Nb_xCu_y$ ) і надпровідність. У сполуках з вищим ступенем окиснення металів хімічні зв'язки відносяться до полярно-ковалентних. Наприклад, у молекулі  $TiCl_4$  хлор утворює ковалентні зв'язки із чотирма гібридизованими ( $d^2sp$ )-орбіталями титану. За звичайних умов  $TiCl_4$  – рідина. Сполуки d-елементів з найвищим ступенем окиснення – сильні окисники ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  та ін.).

Близькість хімічних властивостей перехідних елементів визначає і близькість властивостей їхніх однотипних сполук. Найбільшою близькістю характеризуються властивості простих однотипних сполук у ступенях окиснення елемента +2 й +3, утворених за участю двох s-електронів та одного d-електрона. Для важких d-елементів низькі ступені окиснення нехарактерні (трапляються у деяких комплексах), стійкими є вищі ступені окиснення. Найважливішими з бінарних сполук є хлориди (та оксихлориди), фториди (та оксофториди).

Серед сполук, що містять d-елементи, поширені сполуки змінного складу (нестехіометричні сполуки). Загальна необхідна умова утворення сполук змінного складу - можливість співіснування двох та більш ступенів окиснення, що несильно відрізняються за стабільністю. Численність нестехіометричних сполук d-елементів пов'язана також зі структурними особливостями таких сполук. Дуже багато сполук із змінним складом відомо для оксидів. Є також сполуки змінного складу серед сульфідів d-елементів; при підвищеному відносно стехіометричного складу вмісті сульфуру можливе утворення ланцюгів S - S.

d-елементи мають здатність утворювати *сполуки впровадження* з неметалами, що мають невеликий атомний радіус. До таких неметалів належать водень, карбон та нітроген. Сполуки впровадження звичайно мають нестехіометричний склад, і метали в них перебувають не у своїх звичайних ступенях окиснення. Сполуки впровадження мають багато властивостей сплавів, що містять d-елементи. Наприклад, вони мають високу твердість, високі температури плавлення і є гарними провідниками. Прикладом сполук впровадження можуть служити вуглецеві сталі. Наявність у їхній ґратці впроваджених атомів карбону перешкоджає легкому ковзанню одних площин атомів феруму уздовж інших площин. Це надає металу твердість і міцність, але робить його крихкішим.

Характерна риса d-елементів (на відміну від елементів головних підгруп) полягає в тому, що їхні сполуки, що відповідають вищим ступеням окиснення елемента, не проявляють вторинну періодичність у багатьох властивостях, у тому числі в таких як температура плавлення, термодинамічні характеристики  $S^\circ$ ,  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ .

У розчинах d-елементи у *вищих ступенях окиснення* представлені аніонами, як правило, містять кисень. При цьому сполуки з вищим ступенем окиснення проявляють кислотні та окисні властивості. *Нижчий ступінь окиснення* обумовлює основні й відновні властивості, йому відповідає катіонна форма d-елементів.

Амфотерні властивості більше типові для сполук із проміжними ступенями окиснення.

Для кожної декади d-елементів стійкими є електронні конфігурації  $d^0$  (Sc, V, Cr),  $d^5$  (Mn) і  $d^{10}$  (Zn, Cd, Hg). Підвищена стабільність незаповнених, наполовину заповнених і повністю заповнених d-оболонки в атомів d-елементів позначається, наприклад, у стійкості станів  $Ti^{+4}$  ( $d^0$ ),  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ) і  $Zn^{2+}$  ( $d^{10}$ ) і в нестабільності станів  $Cr^{+2}$  й  $Mn^{+3}$ , що мають конфігурацію  $d^4$ .

У зв'язку з високою здатністю до змінного ступеня окиснення для більшості 3d-елементів досить характерні окисно-відновні реакції. У більшості випадків можна добути набори оксидів і галогенідів, що відповідають всім ступеням окиснення.

Відновна активність d-елементів в одному і тому самому ступеню окиснення в межах кожної декади знижується: так, якщо  $Ti^{+2}$  – енергійний відновник, то  $Zn^{+2}$  не є відновником. Відповідним чином змінюється й міцність аналогічних речовин.

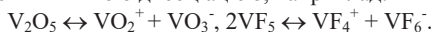
Паралельно зі зменшенням стійкості сполук з вищим ступенем окиснення в декадах росте окисна активність при максимальному ступені окиснення. Про це свідчать величини стандартних окисно-відновних потенціалів іонів d-елементів четвертого періоду.

| Група | Елемент | Окиснена форма елемента з найвищим ступенем окиснення | Процес   | $\varphi^{про}, В$ |
|-------|---------|---|--|--------------------|
| IVB   | Ti      | $Ti^{2+}$   | $Ti^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+} + H_2O$          | +0,10              |
| VB    | V       | $HVO_3$   | $HVO_3 + 3H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + H_2O$            | +0,92              |
| VIB   | Cr      | $Cr_2O_7^{2-}$  | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +1,33              |
| VІІВ  | Mn      | $Mn_4^-$  | $Mn_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$         | +1,51              |
| VІІІВ | Fe      | $Fe_4^{2-}$   | $Fe_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$      | +1,90              |

Невисока стабільність багатьох сполук підгруп VІІІВ й ІВ пояснює існування у природі металів у вільному стані (підгрупа купрум, сімейство платини).

У межах підгруп d-елементів зі збільшенням заряду ядра зростають неметалічні й кислотні властивості; разом зі збільшенням стійкості сполук з вищим ступенем окиснення одночасно зменшуються їхні окисні властивості.

У розплавленому стані багато сполук d-елементів проводять струм, що можна пояснити їхньою дисоціацією, наприклад:



Катіони d-елементів утворюють багато нерозчинних сполук (сульфіди, карбонати - середні та основні, фосфати, ціаніди). Галогеніди, сульфати та нітрати, як правило, добре розчинні у воді. Розчинні у воді солі перехідних елементів піддаються значному гідролізу.

Більшість d-елементів здатні утворювати сполуки, що містять разом з ковалентними зв'язками зв'язки метал – метал. Найбільш типові такі сполуки для важких d-елементів (Nb, Ta, Mo, W, Re) у нижчих ступенях окиснення. Ці речовини називаються *кластерами*. До них належать деякі карбоніли, нижчі галогеніди, оксиди-галогеніди, нижчі оксиди та ряд сульфідів. Міжатомна відстань E – E в кластерах іноді менша, ніж у металах, що вказує на міцність зв'язків E - E.

Прикладом кластера служить діаманітний іон  $W_2Cl_9^{3-}$ . У ньому між атомами вольфраму є один  $\sigma$ - і два  $\pi$ -зв'язки; зв'язок  $W \equiv W$  (240 пм) коротший металевого зв'язку  $W - W$  (280 пм). На відміну від  $W_2Cl_9^{3-}$ , іон  $Cr_2Cl_9^{3-}$  не є кластером; це здвоєний октаедр, в якому атоми хрому не зв'язані один з одним безпосередньо (їх з'єднують хлорні містки). Дійсно, іон  $Cr_2Cl_9^{3-}$  парамагнітний (має три неспарених електрони), відстань між атомами хрому 310 пм, що більше міжатомної відстані у ґратці металевого хрому (254 пм).

Утворення кластерних сполук з нижчим ступенем окиснення елемента, наприклад в  $EG_n$ , означає, що при переході елементної металевої речовини  $E$ , що містить зв'язки  $E - E$ , у галогенід  $EG_n$  не відбувається руйнування всіх зв'язків  $E - E$  (із заміною їх на зв'язок  $E - G$ ), Частина цих зв'язків (трохи змінених при утворенні  $EG_n$ ) зберігається, що обумовлює стійкість  $EG_n$ , тому що розрив всіх зв'язків  $E - E$  в металі потребує більшої витрати енергії (теплоти атомізації в d-металів великі). Відомі кластери із трикутною ( $E_3$ ) і октаедричною ( $E_6$ ) групами атомів металу, найпоширеніші останні.

У магнітних властивостях s- і p-елементів, з одного боку, і d-елементів, з іншого боку, спостерігається значна різниця. Сполуки s- і p-елементів, за рідкісним винятком ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ , супероксиди лужних металів), діаманітні (виштовхуються з магнітного поля), тоді як катіони та сполуки d-елементів зазвичай бувають парамагнітними, будучи поміщені в магнітне поле, втягуються ним, тобто переміщуються в напрямку зростання напруженості магнітного поля. Особливості магнітних властивостей d-елементів пов'язані з наявністю в їхніх атомах та іонах незавершених конфігурацій d-електронів та, як наслідок, з наявністю неспарених d-електронів. Неспарені електрони, обертаючись навколо власної осі, створюють магнітний момент. Магнітний момент іона тим більший, чим більше в нього неспарених електронів. Тому серед 3d-елементів іони  $Mn^{2+}$  й  $Fe^{3+}$ , кожен з яких має по п'ять неспарених електронів, мають найбільші магнітні моменти. У тому ж ряді кобальт, нікель й особливо ферум виявляють феромагнетизм. Так називається різновид парамагнетизму, при якому метали зберігають намагніченість після усунення зовнішнього магнітного поля.

Для більшості сполук d-елементів характерне яскраве забарвлення. Найчастіше забарвлені сполуки 3d-елементів, у яких вони перебувають як у катіонній ( $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ), так само і в аніонній формі ( $CrO_4^{2-}$  і  $Cr_2O_7^{2-}$ ;  $MnO_4^-$  і  $MnO_4^{2-}$ ). Причиною забарвлення (тобто поглинання світла у видимій області) є наявність у комплексних іонів неповністю зайнятих d-підрівнів, для яких можливе розщеплення по енергії в полі лігандів; це уможливило перехід (при поглинанні квантів світла) d-електронів з нижчого енергетичного рівня на вищий. Забарвлення сполук елементів з насиченою  $d^{10}$ -орбітальною визначається дагивною взаємодією метал – ліганд. Водні розчини іонів  $Sc^{3+}$  й  $Zn^{2+}$  безбарвні, тому що ці іони не мають неспарених електронів. Забарвлення іона d-металу залежить від природи лігандів і від структури комплексного іона. Наприклад, іон  $[CoCl_4]^{2-}$  має блакитне забарвлення. При додаванні до нього води утворюється  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ , що має рожеве забарвлення.

Велика роль простих речовин і сполук багатьох d-елементів у різного роду каталітичних процесах, тому вони застосовуються як каталізатори. Сполуки багатьох d-елементів необхідні у біохімічних процесах. Біологічна роль d-елементів

багатогранна, вона обумовлена їхньою здатністю брати участь у лігандообмінних, гетерогенних, протолітичних і редокс-процесах. Елементи, що мають біологічне значення, належать до **мікроелементів** (елементів, у дуже малих дозах необхідних для нормальної життєдіяльності рослин і тварин); при цьому найбільше значення мають 3d-елементи. Мікроелементи присутні в організмі у вигляді іонів та у вигляді комплексних сполук. Лігандами у цих комплексах можуть виступати амінокислотні залишки, пептиди, білки, гормони, нуклеїнові кислоти та деякі інші біологічно активні речовини. До типових мікроелементів належать Mn, Co, Cu, Zn, Mo. Необхідним є також ферум, звичайно його відносять до макроелементів. Більш важкі d-елементи часто отруйні (Hg, Cd) або, у найкращому разі, байдужні для організму. Але навіть ті елементи, які необхідні живим організмам у малих дозах, у більших стають отрутами, як купрум та цинк. Майже всі біологічні каталізатори (ферменти) і деякі вітаміни мають активний центр, що містить атом d-елемента. Так, кобальт входить до складу вітаміну B<sub>12</sub>.

Найважливішими природними сполуками перехідних елементів є сульфіди та оксиди. Сумарний кларк перехідних елементів (5 мас. %, з них основну частку становить ферум (4,7 %), на другому місці перебуває титан ((0,6 %), на третьому - марганець ((0,1 %). У вільному стані перехідні елементи добувають в основному відновленням їхніх оксидів алюмінієм, кальцієм, воднем, електролізом або розкладанням малостійких сполук (галогенідів, карбонілів, оксалатів та деяких інших).

**Оксиди.** По періоду стійкість вищих оксидів елементів падає, у групах - росте (крім ІВ й ІІВ груп). Наприклад, в VI групі:

|                             | CrO <sub>3</sub> | MoO <sub>3</sub> | WO <sub>3</sub> |
|-----------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| -ΔH <sub>f</sub> , кДж/моль | 600              | 744              | 842             |
| T <sub>пл</sub> , К         | 463              | 1038             | 1743            |
| T <sub>кип</sub> , К        | Розкл.           | 1439             | 2203            |

у четвертому періоді:

|                             | TiO <sub>2</sub> | CrO <sub>3</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
|-----------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|
| -ΔH <sub>f</sub> , кДж/моль | 944              | 600              | 690.7                          |
| T <sub>пл</sub> , К         | 2143             | 463              | 253                            |

Відповідно до змінної валентності перехідні елементи утворюють, як правило, цілий набір оксидів. Стійкими є оксиди елемента в найбільш характерному ступені окиснення. Підвищеною міцністю характеризуються оксиди вищих ступенів окиснення елементів ІІІВ – ІVВ – VВ груп. У ряді Sc – Fe стійкі також оксиди сполуки M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нестійкими є оксиди платиноїдів, аргентуму, ауруму.

Всі оксиди перехідних металів при звичайній температурі тверді речовини, крім Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (рідина). Сполуки оксидів у нижчих ступенях окиснення елемента, як правило, не піддаються правилам звичайної валентності. Це фази змінного складу, наприклад TiO<sub>0,88</sub> – TiO<sub>1,2</sub>; NbO<sub>1,9</sub> – NbO<sub>2,2</sub>; Fe<sub>0,89</sub>O – Fe<sub>0,95</sub>O. Їх електронейтральність підтримується зміною ступеня окиснення елемента. Так, у вюстії Fe не вистачає від 5 до 15 % Fe<sup>2+</sup>, позитивний заряд компенсується переходом Fe<sup>2+</sup> у стан Fe<sup>3+</sup>.

Для оксидів важких d-елементів у низьких ступенях окиснення характерний зв'язок метал - метал (M - M), а для оксидів елементів у вищих ступенях окиснення - зв'язок метал – кисень - метал (M - O - M).

Оскільки полярність зв'язків у сполуках із ростом ступеня окиснення зменшується: для значень +1 й +2 зв'язок близький до іонного, для максимального ступеня окиснення він наближається до ковалентного, то всі нижчі оксиди й гідроксиди d-елементів проявляють основні властивості, вищі оксиди - кислотні властивості, наприклад:

|                     |                     |                      |                                 |                     |
|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------|
| Mn(OH) <sub>2</sub> | Mn(OH) <sub>3</sub> | Mn(OH) <sub>4</sub>  | H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> | HMnO <sub>4</sub>   |
| основа              | основа слабка       | амфотерний гідроксид | кислота сильна                  | кислота дуже сильна |

Для перехідних елементів характерне утворення змішаних оксидів, наприклад: CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Гідроксиди, так само як і оксиди перехідних елементів, нерозчинні у воді (крім H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> й HMnO<sub>4</sub>). Гідроксиди IVB та VB груп у найвищому ступені окиснення елемента містять змінну кількість молекул води.

Елементи середин великих періодів (IIIB, IVB, VB, VIB груп) дають пероксиди, наприклад: La(OOH)<sub>3</sub>, HVO<sub>4</sub>, KVO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>WO<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub>.

**Сульфідні.** Сульфідні за властивостями і за ступенем окиснення елемента подібні до оксидів. Найважливішими є сульфідні M<sup>II</sup>S<sub>x</sub> – фази змінного складу. При малому вмісті сульфуру (x < 1) сульфідні, як правило, металопоподібні, зв'язок здійснюється колективізованими електронами. Чим ближче значення x до 3, тим більшою мірою між атомами сульфуру зростає частка ковалентного зв'язку. Відповідно до цього сульфідні, наприклад, Ti, Hf – електропровідні, TiS<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, TiS<sub>3</sub> – типові напівпровідники, HfS<sub>2</sub> – діелектрик. Через ефект взаємної поляризації міцність сульфідів нижча, ніж міцність оксидів. Так само, як і оксиди, сульфідні забарвлені та погано розчинні у воді.

Разом із сульфідними відомі оксосульфідні типу MOS. Деякі сульфідні d-елементів розчинні у сульфідних лужних металів з утворенням сульфоаніонів. Зокрема, HgS, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>3</sub>, US<sub>3</sub> легко розчиняються у сульфідних лужних металів і сульфідні амонію (сульфідні CuS, Ag<sub>2</sub>S, CdS розчиняються при сплавленні).

Сульфід заліза Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, як і магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, феромагнітні.

**Нітриди, карбідні, боридні.** Досить характерні для d-елементів карбідні, нітриди, фосфідні, боридні тощо. Нітриди, карбідні та боридні d-елементів середини великих періодів за властивостями близькі між собою. У структурному відношенні нітриди, карбідні та боридні d-елементів зазвичай являють собою продукти впровадження атомів неметалічного елемента (N, C, B) у порожнечі ґраток d-металів, їхніми аналогами є силіциди та фосфідні. Як правило, такі продукти не мають строгого стехіометричного складу. Деякі з них все ж мають стехіометричний склад, як, наприклад, TiC, TiN, VN. Найбільш характерні сполуки, близькі до формул MX і MX<sub>2</sub> (особливо для невеликого атома бора). Нітриди, карбідні та боридні за зовнішнім виглядом, електропровідністю і теплопровідністю, як правило, схожі на метал. Іноді їхня електропровідність вища за електропровідність чистого металу. Наприклад, електропровідність ZrB<sub>2</sub> й TiB<sub>2</sub> у 10 разів перевищує електропровідність

чистих металів. Вони хімічно досить інертні, характеризуються високою твердістю та високими температурами плавлення.

Трохи нетиповими серед інших металоподібних карбідів є карбіди сімейства феруму ( $M_3C$ ) і карбід мангану ( $Mn_3C$ ); вони менш міцні, розкладаються в розведених кислотах. Знижена міцність карбідів цих елементів пов'язана з їх малими атомними радіусами, які перешкоджають активному впровадженню атомів карбону в їхні кристалічні ґратки; атоми карбону змушені утворювати зв'язки між собою (підвищувати частку ковалентного зв'язку). Карбіди ІВ й ІІВ груп - солеподібного характеру, малостійкі, розкладаються водою з утворенням ацетилену.

Розкладаються водою також карбіди  $MC_2$  ІІІВ групи (крім карбіду скандію). На відміну від карбідів ІВ й ІІВ груп у карбідах цієї групи крім ацетиленідної групи  $C_2^{2-}$  існують зв'язки  $M - M$ , тому при розкладанні їх водою виділяються ацетилен і водень.

Платиноїди не утворюють карбідів.

Здатність до утворення металоподібних сполук зростає в ряді  $N - C - B$ .

**Галогеніди.** Відомі галогеніди як стехіометричного, так і змінного складу. Вищий ступінь окиснення d-елемента по галогену нижче ступеня окиснення по оксигену. Стійкість галогенідів у ряді  $F - Cl - Br - I$  падає. Відомі, наприклад, фториди платини складу  $PtF_6$ , тоді як по хлору вища сполука –  $PtCl_4$ , або відомий фторид хрому  $CrF_5$ , тоді як вища сполука йодиду –  $CrI_3$ .

Стійкість однопічних галогенідів зі зростанням порядкового номеру елемента в періоді та елемента-аналога в групі також закономірно змінюється: для нижчого ступеня окиснення більше характерні йодиди, для вищого - фториди. Бінарні фториди  $TaF_5$ ,  $WF_6$  існують, подібні бінарні йодиди невідомі, вони відомі для нижчого ступеня окиснення. Зміна міцності галогенідів d-елементів у ряді  $F - Cl - Br - I$  легко розуміється в рамках концепції ефекту поляризації: чим більший радіус атома (іона) електронегативного елемента та чим більший ефективний заряд в електропозитивного d-елемента, тим нижча за інших рівних умов міцність галогеніду.

Для елементів ІVB та VB груп дуже характерні оксогалогеніди. Галогеніди 4d- та 5d-елементів у нижчих ступенях окиснення – кластерні сполуки; найпростіші з них мають склад  $M_3M_8$ . Багато нижчих галогенідів - іонні кристали (добре розчинні солі), вищі галогеніди являють собою легкоплавкі, легколеткі речовини.

**Сполуки з гідрогеном.** На відміну від елементів головних підгруп, які утворюють із гідрогеном солеподібні, полімерні або леткі сполуки, d-елементи, як правило, не дають бінарних сполук певного складу з гідрогеном (крім I, II та III груп), а утворюють сполуки впровадження. Ці сполуки навіть при великому вмісті гідрогену мають високу електропровідність і металевий блиск та, на відміну від гідридів елементів головних підгруп, меншу густину і більшу крихкість. Більшість  $EH_x$  мають нестехіометричний склад. Наприклад:  $PdH_{0.6}$ ,  $VH_{0.56}$ .

Сполуки з гідрогеном елементів ІІІВ групи складу  $MH_3$  – сірі тверді речовини, що розкладаються водою або розведеними кислотами з виділенням водню. За властивостями вони посідають проміжне положення між солеподібними гідрідами ІІА групи та водневими сполуками ІVB та VB груп.

Водневі сполуки елементів IVB та VB груп – нестехіометричні металоподобні сполуки типу  $TiH_{1,7}$ ,  $ZrH_{1,9}$ ,  $TaH_{0,9}$ , що утворюються з виділенням тепла. d-елементи VIB та особливо VII груп з воднем хімічно не взаємодіють. Елементи сімейства феруму утворюють чорні пірофорні (самозаймісті на повітрі) порошки. Платиноїди з воднем дають тверді розчини.

**Комплексні сполуки.** Для всіх d-елементів одна з найважливіших хімічних властивостей – здатність до утворення великого числа різноманітних міцних комплексних сполук (особливо для 4d- і 5d-елементів) з неорганічними та органічними лігандами. Це пов'язане з відносно невеликими радіусами та з наявністю в атомах та катіонах типових перехідних елементів вакантних орбіталей зовнішнього (p- і s-орбіталі) і передзовнішнього шарів (d-орбіталі та у багатьох f-орбіталі), що робить їх потенційними комплексоутворювачами – акцепторами неподілених електронних пар лігандів-донорів, тобто вони здатні утворювати ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом. При наявності у металів неподілених пар d-електронів у передзовнішньому електронному шарі, віддаючи пари d-електронів при взаємодії з лігандами, що мають вільні d-орбіталі, d-елементи можуть виступати і донорами електронів (дативний зв'язок). Валентними в комплексних сполуках є одна s-, три p- і п'ять (n-1)d-орбіталей. Комплекси, утворені d-елементами, можуть бути електронейтральними (наприклад  $[Ni(CO)_4]$ ,  $[Mn(CO)_5]$ ), катіонними ( $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ ) або аніонними ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ). Стійкість комплексів залежить, по-перше, від природи ліганда (чи легко атоми ліганда віддають електрони), по-друге, чи утворює іон або ліганд подвійні зв'язки, по-третє, чи дають вони хелатні комплекси. Висока міцність комплексних сполук обумовлена тим, що d-орбіталі простягаються далеко від ядра атома (іона), тому атоми d-елементів піддаються сильному впливу координаційного оточення та самі значно впливають на сусідні атоми (іони). За інших рівних умов у міру зменшення іонних радіусів по періоду стійкість комплексів підвищується. Високзарядні іони дають міцніші комплекси, але вони через розмірний фактор менш різноманітні (в основному оксоаніонні та галогенаніонні комплекси). Найбільш різноманітними є комплекси 3d-елементів у ступенях окиснення +2 й +3 та 4d- і 5d-елементів у ступенях окиснення +3 й +4.

Досить характерне комплексоутворення для VIII групи, а також, хоча й меншою мірою, для IV та VB груп. Для  $Hg_2^{2+}$  комплексоутворення нехарактерне через схильність цього іона до диспропорціонування. Стійкість комплексних іонів елементів IV та VB груп з насиченою d<sup>10</sup>-орбітальною залежить від можливості дативної взаємодії метал – ліганд (M – L). У ряді  $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$  здатність до дативної взаємодії зростає, і в цьому ж напрямку зростає стійкість комплексів. Практично всі d-елементи дають комплекси з лігандами  $CN^-$  і CO (крім платиноїдів), тобто з лігандами, які здатні не лише до  $\sigma$ -перекривання, але й до  $\pi$ -перекривання. Карбоніли  $E(CO)_n$  та  $E_n(CO)_m$  легкоплавкі, не розчинні у воді, індиферентні до кислот і основ, розчиняються у неполярних розчинниках, легколеткі, що вказує на ковалентність зв'язків метал – CO. Можливе утворення сполук типу  $[Fe(CO)_5]_2$ ,  $[Fe(CO)_2(NO_2)]$ ,  $K[Nb(CO)_5]$ . Для d-елементів типове утворення сендвич-сполук  $ER_2$ , де R =  $C_5H_5$ ,  $C_6H_6$  та інші циклічні неграничні вуглеводні, наприклад,  $(\pi-C_5H_5)_2Fe$ . Для хімії 3d-елементів дуже важливі акво- і амінокомплекси  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  та

$[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  відповідно. Характерні комплексні сполуки для фторидів і деяких інших галогенідів ( $\text{H}_2[\text{TiCl}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{TaF}_7]$ ,  $\text{Na}_2[\text{NbOF}_5]$ ).

Координаційні числа d-елементів несталі. Як правило, це парні числа від 4 до 8, рідше 10 й 12. Найпоширенішим є координаційне число 6 (октаедричне оточення). Для однотипних сполук уздовж періоду в міру зменшення числа вакантних d-орбіталей комплексоутворювача координаційні числа падають, у міру збільшення числа порожніх ненасичених (n-2)d-орбіталей вони зростають. Для елементів ІВ групи в ступені окиснення +1 к.ч. дорівнює двом. 4d- і 5d-елементи утворюють в основному низькоспінові аніонні комплекси. Найхарактернішими з них є фторидні та оксофторидні комплекси типу  $\text{VOF}_5^{2-}$ ,  $\text{TaF}_7^{2-}$ ,  $\text{WF}_6^{2-}$ , а також оксоаніонні комплекси (крім платиноїдів) типу  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{TaO}_3^-$ .

### Список літератури

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1998. - 743 с.
2. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1993. – 592 с.
3. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.
4. Некрасов Б.В. Учебник общей химии. – М.: Химия, 1981. – 560 с.
5. Неорганическая химия: в 3 т. / Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 252 с.
6. Неорганическая химия: в 3 т. / Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2. Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 400 с.
7. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. Т. 2.: Химические свойства неорганических веществ./ под ред. А.Ф. Воробьева. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 544 с.
8. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.
9. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. II. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 624 с.
10. Николаев Л.А. Неорганическая химия. – М.: Просвещение, 1982. – 640 с.
11. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.
12. Общая химия / Под ред. Е.М. Соколовской и Л.С. Гузеев - М. : Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 640 с.
13. Зубович И.А. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – 432 с.
14. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. – СПб.: Химия, 1995. – 624 с.
15. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1981. – 720 с.
16. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
17. Хомченко И.Г. Общая химия. – М. : ООО «Издательство Новая Волна», 1999. – 464 с.
18. Петров М.М., Михилев Л.А., Кукушкин Ю.Н. Неорганическая химия. – Л.: Химия, 1989. – 544 с.
19. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М. : КолосС, 2003. – 480 с.
20. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія: у 2 част. Част. II. – К.: Пед. Преса, 2000. – 784 с.
21. Григор'єва В.В., Самійленко В.М., Сич А.М. Загальна хімія. – К.: Вища шк., 1991. – 431 с.
22. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. Т. 1. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 607 с.
23. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. Т. 2. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 670 с.
24. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия: в 2 т. Т. 1. – М.: Мир, 2004. 679 с.
25. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: в 3 частях. Ч. 2. - М.: Мир. 1969. – 494 с.
26. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия: в 3 частях. Ч. 3. - М.: Мир. 1969. – 592 с.

27. Полинг Л. Общая химия. – М. : Мир, 1974. – 846 с.
  28. Фримантл М. Химия в действии: в 2 ч. Ч. 2. – М.: Мир, 1998. – 620 с.
  29. Аноганикум: в 2 т. Т. 1 / под ред. Л. Кольдица. – М.: Мир, 1984. – 672 с.
  30. Химия: Справ. изд. / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак [и др.] - М.: Химия, 1989. – 648 с.
  31. Неницеску К. Общая химия. – М.: Мир, 1968. – 816 с.
  32. Кокшарова Т.В. Елементи ІІВ, ІVВ, VВ груп. Задачі та питання. Методичні вказівки для студентів факультету хімії та фармації за спеціальністю 102 «Хімія». - Одеса, Астропринт, 2019. – 28 с.
- 

*Навчальне видання*

**КОКШАРОВА Тетяна Володимирівна**

## **ХІМІЯ ПЕРЕХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Курс лекцій

для студентів спеціальності 102 «Хімія»  
денної та заочної форм навчання

Надруковано з готового оригінал-макета

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 5,35.

Тираж 300 прим. Зам. № 690 (110).

Видавництво і друкарня «Астропринт»

65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21

Тел.: (0482) 37-14-25, 33-07-17, (048) 7-855-855

**e-mail: [astro\\_print@ukr.net](mailto:astro_print@ukr.net); [www.astroprint.ua](http://www.astroprint.ua); [www.stranichka.in.ua](http://www.stranichka.in.ua)**

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.